

## 前 言

材料科学基础涉及了材料科学与工程学科的重要基础理论知识。从传统材料及工程的角度看,材料可归属于实验学科,但是随着新材料的不断发展,材料学科更表现出了它科学性和综合性的一面。在当今高新技术的不断推动下,各种新材料的涌现,要求我们只有在掌握更深的基础理论及更多学科综合知识的基础上才有可能了解它和应用它。

本书以材料的结构状态为主线,从完整晶体结构出发直至非晶态固体,着重介绍了包括晶体结构、晶体结构的不完整性、固溶体和非晶态固体在内的全部内容;并对固体材料中质点的运动和迁移以及晶格振动与电子运动做了一定的阐述。本书着重概念的建立和演绎,并介绍了这些基本概念在具体的材料中的应用范例和普适性,与传统的“材料科学基础”类书籍相比,本书原则上摒弃了原来以单一材料作为专业基础时所建立的一套编排体系,也即在编写时仅以物质结构状态等观点出发来介绍与所有材料相关的科学基础问题,而摒弃了以金属、非金属等单一材料本身来介绍的情况,这更有利于读者全面了解和掌握整个材料的基本科学问题。

鉴于材料内部的领域交叉已成必然,作为高等学校教材,本书有利于拓宽学生的知识面,全面了解材料的基本科学理论,了解材料的多样性。通过对本书的学习,能大大促进学生对材料科学整体学科概念的建立和基本理论的掌握,也能适应当今科学技术的发展要求,材料科学工作者必须同时掌握多种材料方面知识的实际形势。作为材料的科学基础,本书除可作为大学生的教学用书之外,还可以作为研究生和广大技术研究人员的参考书,对认识和掌握材料的内在本质问题有一定的帮助。

本书是编者在浙江大学课程改革与建设中,及在几年的教学讲义基础上编写而成。全书由杜丕一主编,潘颐编写了其中与高分子材料相关的内容。此外,浙江大学材料化工学院的许多专家在全书的结构、体系及内容选定上提出了许多宝贵的意见和建议,本书还得到浙江大学21世纪初教学改革基金的部分支持,编者在此一并表示衷心的感谢。

鉴于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,望广大读者批评指正。

编 者  
2001年12月于浙江大学

# 目 录

第一章 晶体结构	(1)
第一节 晶体学基础	(1)
一、空间点阵	(1)
(一)空间点阵的概念	(2)
(二)晶胞	(2)
(三)晶系	(3)
(四)布拉菲点阵	(3)
(五)晶体结构与空间点阵	(4)
二、晶向指数和晶面指数	(6)
(一)晶向指数	(6)
(二)晶面指数	(8)
(三)六方晶系指数	(9)
(四)晶带	(10)
(五)晶面间距与晶面夹角	(11)
三、晶体的对称性	(13)
(一)对称要素	(13)
(二)点群、单形及空间群	(16)
第二节 晶体化学基本原理	(23)
一、电负性	(23)
二、晶体中的键型	(24)
(一)金属结合(金属键)	(24)
(二)离子结合(离子键)	(25)
(三)共价结合(共价键)	(26)
(四)范德瓦耳斯结合(分子间键)	(26)
(五)氢键	(26)
三、结合能和结合力	(27)
四、原子半径	(29)
第三节 典型晶体结构	(31)
一、金属晶体	(31)

(一)晶体中的原子排列及典型金属晶体结构 .....	(31)
(二)晶体中原子间的间隙 .....	(34)
二、共价晶体 .....	(37)
三、离子晶体 .....	(41)
(一)离子堆积与泡林规则 .....	(41)
(二)典型离子晶体结构分析 .....	(42)
四、硅酸盐晶体 .....	(46)
(一)硅酸盐的分类 .....	(46)
(二)硅酸盐矿物结构 .....	(48)
五、高分子晶体 .....	(56)
(一)高分子晶体的形成 .....	(56)
(二)高分子晶体的形态 .....	(57)
习题与解答 .....	(59)
<b>第二章 晶体的不完整性</b> .....	(63)
第一节 点缺陷 .....	(64)
一、点缺陷的类型 .....	(64)
(一)热缺陷 .....	(64)
(二)组成缺陷 .....	(65)
(三)电荷缺陷 .....	(65)
(四)非化学计量结构缺陷 .....	(65)
二、点缺陷的反应与浓度平衡 .....	(66)
(一)热缺陷 .....	(66)
(二)组成缺陷和电子缺陷 .....	(69)
(三)非化学计量缺陷与色心 .....	(71)
第二节 位错 .....	(75)
一、位错的结构类型 .....	(75)
(一)刃型位错 .....	(75)
(二)螺型位错 .....	(76)
(三)混合型位错 .....	(78)
(四)柏格斯(Burgers)回路与位错的结构特征 .....	(78)
(五)位错密度 .....	(81)
二、位错的应力场 .....	(81)
(一)位错的应力场 .....	(81)
(二)位错的应变能与线张力 .....	(84)
(三)位错核心 .....	(86)

三、位错的运动·····	(87)
(一)位错的滑移·····	(87)
(二)位错攀移·····	(92)
四、位错与缺陷的相互作用·····	(94)
(一)位错之间的相互作用·····	(94)
(二)位错与点缺陷的相互作用·····	(98)
五、位错源与位错增殖·····	(100)
(一)位错的来源·····	(101)
(二)位错的增殖·····	(102)
第三节 表面、界面结构及不完整性·····	(105)
一、晶体的表面·····	(105)
(一)表面力场·····	(105)
(二)晶体表面状态·····	(106)
(三)晶体表面的不均匀性·····	(108)
二、晶界·····	(109)
(一)晶界几何·····	(109)
(二)小角度晶界·····	(111)
(三)大角度晶界·····	(113)
(四)晶界能·····	(115)
(五)孪晶界·····	(116)
(六)晶界的特性·····	(117)
习题与解答·····	(118)
第三章 固溶体·····	(121)
第一节 影响固溶度的因素·····	(122)
一、休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)规律·····	(122)
二、尺寸因素·····	(123)
三、电价因素·····	(126)
四、电负性因素·····	(129)
第二节 固溶体各论·····	(132)
一、置换固溶体·····	(132)
二、间隙固溶体·····	(135)
三、有序固溶体·····	(136)
(一)短程有序-微观不均匀性·····	(136)
(二)长程有序·····	(138)
四、固溶体的理论分析与计算·····	(139)



五、中间相 .....	(141)
(一)电子化合物 .....	(142)
(二)间隙相 .....	(142)
(三)间隙化合物 .....	(144)
(四)拓扑密堆相 .....	(144)
习题与解答 .....	(146)
第四章 非晶态固体 .....	(148)
第一节 非晶态固体的特征与表述 .....	(148)
一、非晶态固体的结构特征 .....	(148)
二、非晶态固体的结构表征函数 .....	(150)
(一)径向分布函数(RDF) .....	(150)
(二)结构描述参数 .....	(151)
三、非晶态固体的短程序 .....	(152)
(一)化学短程序(CSRO) .....	(152)
(二)几何短程序(GSRO)与局域结构参数 .....	(153)
第二节 非晶态半导体 .....	(154)
一、非晶半导体的结构模型 .....	(154)
二、非晶半导体的微结构 .....	(158)
第三节 非晶态金属 .....	(160)
一、非晶态金属和合金的结构模型 .....	(160)
二、非晶态金属的微结构 .....	(163)
(一)几何微结构 .....	(164)
(二)化学微结构 .....	(165)
(三)磁各向异性与微结构 .....	(166)
第四节 玻璃 .....	(167)
一、玻璃结构理论 .....	(167)
(一)玻璃结构的无规网络学说 .....	(167)
(二)玻璃结构的微晶子学说 .....	(169)
(三)常见玻璃的微观结构 .....	(170)
二、玻璃的转变 .....	(176)
三、玻璃化的条件 .....	(177)
(一)热力学与动力学条件 .....	(177)
(二)结晶化学条件 .....	(180)
第五节 非晶态高分子 .....	(182)
一、非晶态高分子的结构模型 .....	(182)

(一)无规线团模型·····	(183)
(二)局部有序模型·····	(183)
二、玻璃化转变·····	(184)
习题与解答·····	(186)
第五章 固体材料中的质点运动与迁移·····	(187)
第一节 晶格中原子的运动与扩散·····	(187)
一、热缺陷的运动、产生与复合·····	(187)
二、基本扩散定律——菲克定律·····	(190)
(一)稳态扩散——菲克第一定律·····	(190)
(二)非稳态扩散——菲克第二定律·····	(192)
三、扩散系数·····	(198)
(一)自扩散系数·····	(198)
(二)偏扩散系数·····	(200)
(三)交互扩散系数——达肯方程·····	(202)
第二节 扩散机制及影响扩散的因素·····	(208)
一、扩散机制·····	(208)
(一)空位扩散·····	(208)
(二)间隙扩散·····	(208)
(三)氧化物中的空位扩散·····	(209)
二、影响扩散的因素·····	(211)
(一)温度的影响·····	(211)
(二)扩散介质结构的影响·····	(212)
(三)扩散物质的影响·····	(213)
(四)第三组元的影响·····	(214)
(五)位错、晶界和表面的影响·····	(214)
(六)外场作用的影响及离子电导·····	(217)
习题与解答·····	(221)
第六章 固体材料的晶格振动与电子运动·····	(223)
第一节 晶格振动与热性质·····	(223)
一、晶格的振动·····	(223)
(一)一维原子链的振动·····	(223)
(二)三维晶格的振动·····	(228)
(三)晶格振动的长波分析·····	(229)
二、晶格振动与热过程·····	(231)
(一)爱因斯坦和德拜比热理论·····	(231)

(二)晶格的热膨胀·····	(235)
(三)晶格的热传导·····	(237)
第二节 晶体中的电子运动与能带理论·····	(239)
一、一维周期场中的电子运动与能带 ·····	(239)
二、三维周期场中的电子运动与能带 ·····	(242)
三、电子运动的速度与加速度 ·····	(246)
四、电子导电与能带模型 ·····	(248)
习题与解答·····	(250)
参考文献·····	(253)

# 第一章 晶体结构

## 第一节 晶体学基础

为了更有效地使用材料以及开发设计新材料，必需了解影响材料性能的各种因素，掌握提高其性能的途径。材料的性能受到许多方面因素的影响，是一个十分复杂的问题，但长期的实践和探索研究表明，决定材料性能的基本因素是它们内部的微观构造，即其内部结构和组织状态。这就促使人们致力于材料内部构造的研究，以能从其内部的矛盾性来找出改善和发展材料的途径。

固态物质按其原子（或分子）的聚集状态可分为两大类：晶体与非晶体。我们经常看到自然界的许多晶体具有规则的外形（例如：天然金刚石、结晶盐、水晶等等），但是，晶体的外形不一定是规则的，这与晶体的形成条件有关，如果条件不具备，其外形也会变得不规则。固态的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，只是其物理性质不同于通常的液体而已。玻璃就是一个典型的例子，故往往将非晶态的固体称为玻璃体。在晶体中，原子（或分子）在三维空间作有规则的周期性重复排列；而非晶体就不具有这一特点，原子虽亦处于紧密聚集的状态，但不存在长程的周期性排列。从液态到非晶态固体的转变是逐渐过渡的，没有明显的凝固点（反之亦然，无明显的熔点）；而液体转变为晶体则是突变的，有一定的凝固点和熔点。非晶体的另一特点是沿任何方向测定其性能所得结果都是一致的，不因方向而异，称为各向同性或等向性。晶体就不是这样，沿着一个晶体的不同方向所测得的性能并不相同（如导电性、导热性、热膨胀性、弹性、强度、光学数据以及外表面的化学性质等等），晶体的异向性是其原子的规则排列而造成的。非晶体在一定条件下可转化为晶体。例如，玻璃经高温长时间加热后能形成晶态玻璃；而通常呈晶体的物质如果将它从液态快速冷却或采用一些特殊的制备方法可能得到非晶体。从上述对物态的分析可知，要了解和掌握材料的性能，不能根据它们的外观，而应从其内部的原子排列情况来确定。分析研究材料晶体的内部结构已成为研究材料的一个重要方面，许多问题的认识 and 解决都与之密切相关。

晶体可以有单晶体和多晶体之分，由一个核心（称为晶核）生长而成的晶体称为单晶体。一些天然晶体如金刚石、水晶等都是单晶体；现在人工制备的有半导体工业用的单晶硅和锗，激光技术中用的红宝石和钇铝石榴石，以及金属或合金单晶等一大批单晶体。在单晶体中，原子都是按同一取向排列的。金属及陶瓷等很大一部分材料，在固态时通常都是晶体，但是这些材料通常是由许多不同位相的小晶体所组成，称为多晶体。这些小晶体往往呈颗粒状，不具有规则的外形，故称为晶粒。由于材料的许多特性都与其结晶状态有关，因

此，要更深入地了解材料，必须首先掌握其晶体基本构造情况，包括晶体中原子的相互作用和结合力，原子的聚集状态和分布规律，各种晶体的特点和彼此之间的差异等等。

一、空间点阵

(一) 空间点阵的概念

为了便于分析研究晶体中原子或分子的排列情况，可把它们抽象为规则排列于空间的无数个几何点，这些点可以是原子或分子的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，但各个点的周围环境都必须相同。这种点子的空间排列称为空间点阵，简称点阵；点阵中的点称为阵点或结点。在表达空间点阵的几何图形时，为了观察方便起见，可作许多平行的直线把阵点连接起来，构成三维的几何格架，如图 1-1 所示。显然，在某一空间点阵中，各阵点在空间的位置是一定的，而通过阵点所作的空间格架则因直线的取向不同可有多种形式，因此必须强调指出，阵点是构成空间点阵的基本要素。

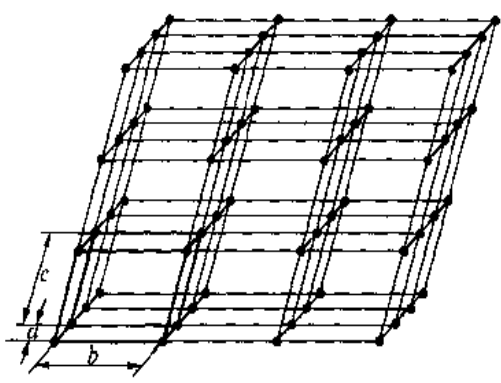


图 1-1 空间点阵的一部分

(二) 晶胞

从图 1-1 可以看出，位于同一直线上的阵点，每隔一个相等的距离就重复出现；同样，位于同一平面上的阵点构成了二维的点阵平面，将点阵平面沿一定方向平移一定距离，其阵点亦具有重复性。总之，由于各阵点的周围环境相同，空间点阵具有周期重复性。因此，为了说明点阵排列的规律和特点，可在点阵中取出一个具有代表性的基本单元（通常是取一个最小的平行六面体）作为点阵的组成单元，称为晶胞。在图 1-1 的左下方以粗黑线标出的平行六面体就是这个点阵的晶胞。可见，将晶胞作三维的重复堆砌就构成了空间点阵。同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞，图 1-2 表示出在一个二维点阵中取出的不同晶胞。为此，要求在选取晶胞时应能尽量反映出该点阵的对称性，一般是选取只在每个角上有一阵点的最小平行六面体作为晶胞，称为初级晶胞或简单晶胞；有时为了更好地表现出点阵的对称性，亦可不取简单晶胞而使晶胞中心或面的中心也存在有阵点，如体心（在六面体的中心有一阵点）、面心（在六面体的每个面中心有一阵点）或底心（在上、下底面中心各有一阵点）的晶胞。

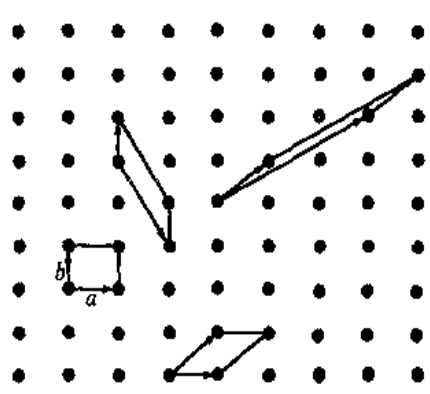


图 1-2 在点阵中选取晶胞

通过晶胞角上的某一阵点（往往取左下角后面一点），沿其三个棱边作坐标轴  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ （称为晶轴），

则此晶胞就可由其三个棱边的边长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  (称为点阵常数) 及晶轴之间的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  这六个参数所完全表达出来 (图 1-3)。事实上, 采用三个点阵矢量  $a$ 、 $b$ 、 $c$  来描述晶胞将更为方便。这三个矢量不仅确定了晶胞的形状和大小, 并且完全确定了此空间点阵。只要任选一个阵点为原点, 以这三个矢量作平移 (即平移的方向和单位距离由点阵矢量所规定), 就可以确定空间点阵中任何一个阵点的位置

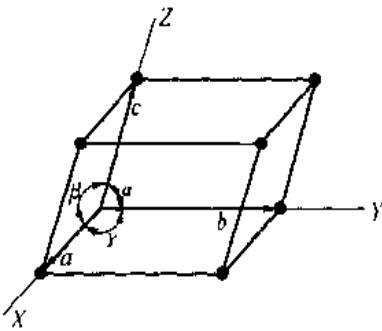


图 1-3 晶胞、晶轴和点矢量

$$\mathbf{r}_{uvw} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-1)$$

式中,  $\mathbf{r}_{uvw}$  为从原点到某一阵点的矢量;  $u$ 、 $v$ 、 $w$  分别表示沿三个点阵矢量的平移量, 亦即该阵点的坐标。

### (三) 晶系

在晶体学中, 常按“晶系”对晶体进行分类, 这是根据其晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴夹角情况而加以归类的, 故只考虑  $a$ 、 $b$ 、 $c$  是否相等,  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  是否相等和它们是否呈直角等因素, 而不涉及晶胞中原子的具体排列情况。在这种情况下, 晶系只有 7 种类型, 如表 1-1 所示, 所有的晶体均可归纳在这 7 个晶系中。

表 1-1 晶 系

晶 系	棱边长度及夹角关系	举 例
三 斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\text{K}_2\text{CrO}_7$
单 斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta\text{-S}, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
正 交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha\text{-S}, \text{Ga}, \text{Fe}_3\text{C}$
六 方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{NiAs}$
菱 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$
四 方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta\text{-Sn}, \text{TiO}_2$
立 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Fe}, \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$

### (四) 布拉菲点阵

空间点阵可有多少种排列形式? 按照“每个阵点的周围环境相同”的要求, 布拉菲 (A. Bravais) 首先用数学方法确定, 只能有 14 种空间点阵。这 14 种空间点阵以后就被称为布拉菲点阵, 它们的晶胞如图 1-4 所示, 表 1-2 则把它们归属于 7 个晶系。

前已指出, 同一空间点阵可因不同的选取晶胞方式而得出不相同的晶胞。故 14 种布拉菲点阵是根据阵点在空间的排列状况来确定的, 其晶胞的选取主要是考虑到更好地反映出晶体的对称性等因素。当然也可以有其他的取法, 例如六方点阵的晶胞可取成平行六面体 (图 1-5), 但这样显示不出此点阵的对称特点, 故不及取六方棱柱形晶胞为好。同样, 体心



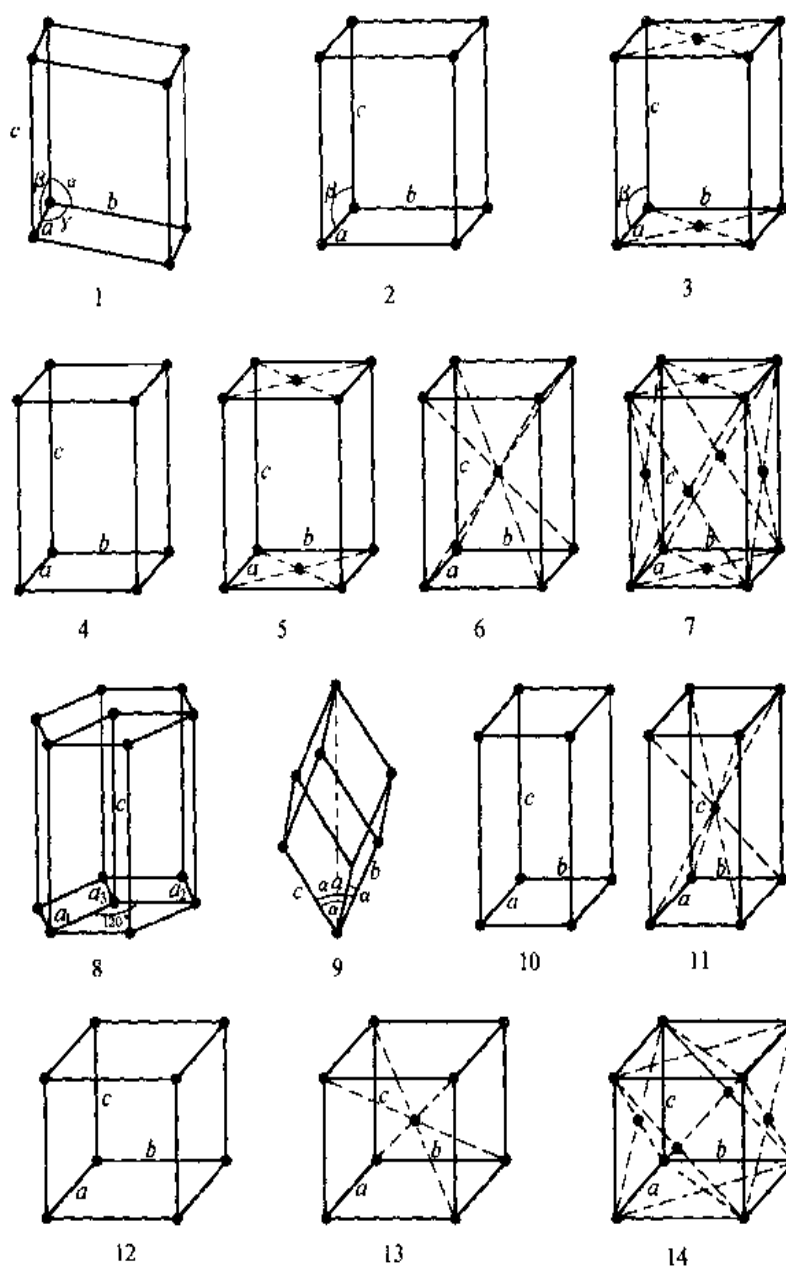


图 1-4 14 种布拉菲点阵的晶胞

1—简单三斜；2—简单单斜；3—底心单斜；4—简单正交；5—底心正交；6—体心正交；7—面心正交；  
8—简单六方；9—菱形（三角）；10—简单四方；11—体心四方；12—简单立方；13—体心立方；14—面心立方

立方晶胞可用初级晶胞（三斜）来表示，面心立方晶胞也可用菱形来表示（图 1-6），其缺点是它们的高度对称性得不到反映，故一般不采用这样的表示方法。

#### （五）晶体结构与空间点阵

晶体结构与空间点阵是有区别的。空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象，用以描述

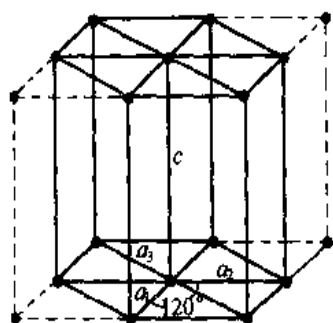
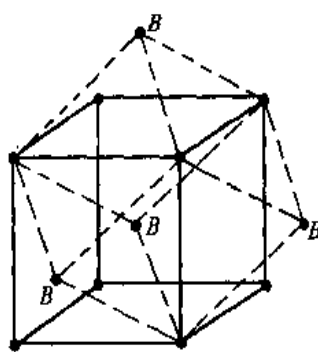
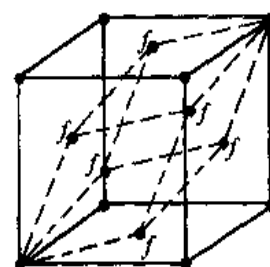


图 1-5 六方系晶胞可取平行六面体或六方棱柱形



(a)



(b)

图 1-6 体心立方和面心立方点阵还原为三斜和菱形初级晶胞  
(a) 体心立方到三斜; (b) 面心立方到菱形;

B—体心原子; f—面心原子

和分析晶体结构的周期性和对称性, 由于各阵点的周围环境相同, 它只可能有 14 种类型。晶体结构则是指晶体中原子 (包括同类的或异类的原子) 或分子的具体排列情况, 它们能组成各种类型的排列, 因此可能存在的晶体结构是无限的。但是各种晶体结构总能够按其原子或分子 (也可以是彼此等同的原子群或分子群) 排列的周期性和对称性归属于 14 种空间点阵中的一种。这 14 种空间点阵可用相应的空间格子符号表示, 如表 1-2 所示, 最简单空间格子, 有时称为原始格子, 以符号 P 表示。

表 1-2 空间点阵、晶系与晶族

序号	点阵类型	符号	晶 系	晶 族	序号	点阵类型	符号	晶 系	晶 族
1	简单三斜	P	三斜	低级晶族	8	简单六方	P	六方	中级晶族
2	简单单斜	P	单斜		9	菱形 (三角)	R	菱方	
3	底心单斜	C			10	简单四方	P	四方 (正方)	
4	简单正交	P	正交		11	体心四方	I		高级晶族
5	底心正交	C			12	简单立方	P	立方	
6	体心正交	I			13	体心立方	I		
7	面心正交	F			14	面心立方	F		

有些密排六方晶体结构 (其晶胞如图 1-7 所示, 例如金属中常见的镁、锌、铍、镉等的结构) 不能列为一种空间点阵。这是因为, 位于晶胞之内的原子与晶胞角上的原子具有不同的周围环境。在分析这种晶体结构时, 可将每个阵点看作由一对原子所组成, 即由晶胞角上的一个原子与相应的晶胞之内的一个原子共同组成一个阵点, 例如 0, 0, 0 阵点可看作是

由  $0, 0, 0$  和  $2/3, 1/3, 1/2$  这一对原子所组成, 这样就得出密排六方结构应属简单六方点阵。不同的晶体结构可属同一点阵, 而相似的晶体结构又可能属于不同的点阵。图 1-8 表示出铜、氯化钠及氟化钙三种晶体结构, 显然这三种结构有着很大的差异, 属于不同的结构类型, 然而它们的空间点阵都是一样的, 都属面心立方点阵。图 1-9 是铬及氯化铯的晶体结构, 它们都是体心立方结构, 但空间点阵却不相同, 铬为体心立方点阵, 而氯化铯则属简单立方点阵。

以上几例的分析, 说明了晶体结构与空间点阵既有区别又有联系。

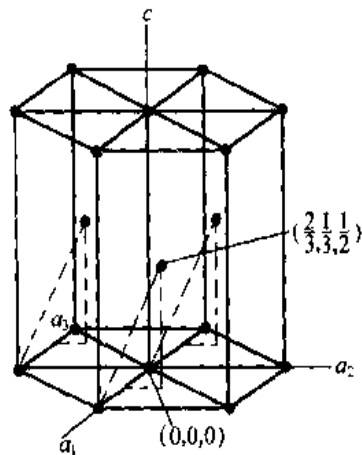


图 1-7 密排六方晶体结构

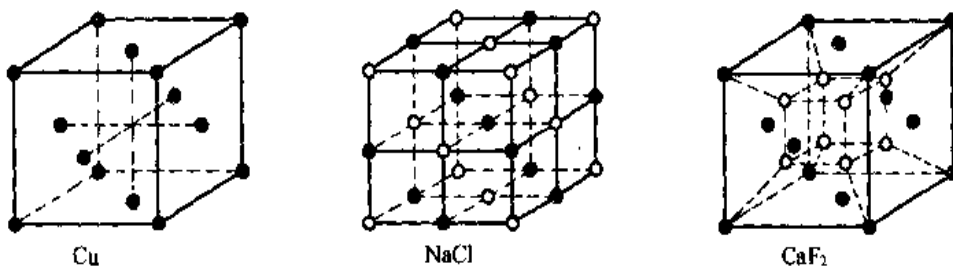


图 1-8 具有相同点阵的晶体结构

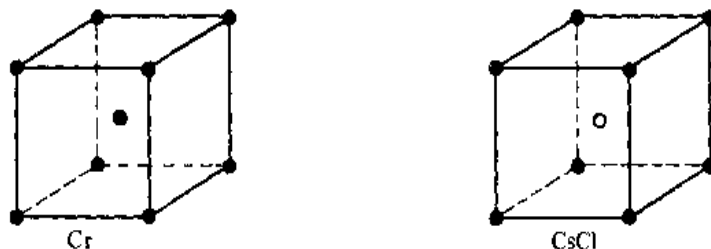


图 1-9 晶体结构相似而点阵不同

## 二、晶向指数和晶面指数

在分析研究有关晶体的生长、变形、相变以及性能等各方面的问題时, 常需涉及晶体中某些方向 (称为晶向) 和原子所构成的平面 (称为晶面)。为了便于表示各种晶向和晶面, 需要确定一种统一的标号, 称为晶向指数和晶面指数。国际上通用的是密勒 (Miller) 指数, 其标号方法如下:

### (一) 晶向指数

前已指出, 任何阵点的位置可由矢量  $r_{uvw}$  或该阵点的坐标  $u, v, w$  来确定。同样, 晶向  $\vec{OP}$  亦可沿  $a, b, c$  分解成三个分矢量 (图 1-10), 即

$$\vec{OP} = ua + vb + wc \quad (1-2)$$

不同的晶向只是  $u$ 、 $v$ 、 $w$  的数值不同而已，故可用  $[uvw]$  来表示晶向指数。确定晶向指数的步骤如下：

(1) 以晶胞的晶轴为坐标轴  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ ，以点阵矢量的长度（即晶胞边长）作为坐标轴的长度单位。

(2) 从晶轴系的原点  $O$  沿所指方向的直线取最近一个阵点的坐标  $u$ 、 $v$ 、 $w$ （亦即  $\vec{OP}$  三个分矢量对于点阵矢量  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的倍数）。例如  $100$ ， $110$ ， $111$  等。

(3) 将此数化为最小整数并加上方括号，即为晶向指数  $[uvw]$ ，例如  $[100]$ ， $[110]$ ， $[111]$  等。如果  $u$ 、 $v$ 、 $w$  为负值，则将负号记于其上方，如  $[\bar{1}00]$ ， $[\bar{1}\bar{1}0]$ ， $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  等。

显然，晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若所指的方向相反，则晶向指数的数字相同，但符号相反。

现在以立方晶系为例来具体地加以运用。图 1-11 中标出了立方晶系一些重要晶向的晶向指数。如  $X$  轴方向，其晶向指数由  $A$  点的坐标来确定， $A$  点坐标为  $1, 0, 0$ ，所以  $X$  轴的晶向指数为  $[100]$ 。同理， $Y$  轴和  $Z$  轴的晶向指数分别为  $[010]$  和  $[001]$ 。 $D$  点的坐标为  $1, 1, 0$ ，故  $\vec{OD}$  方向的晶向指数为  $[110]$ 。 $G$  点的坐标为  $1, 1, 1$ ，故对角线  $\vec{OG}$  方向的晶向指数为  $[111]$ 。 $\vec{OH}$  方向的晶向指数可根据  $H$  点的坐标来求得，为  $[210]$ 。若要求  $\vec{EF}$  方向的晶向指数，应将  $\vec{EF}$  平移使  $E$  点同原点  $O$  重合，这时  $F$  点移至  $F'$ ， $F'$  点的坐标为  $\bar{1}, 1, 0$ ，故  $\vec{OF'}$  的晶向指数为  $[\bar{1}10]$ 。既然  $\vec{EF}$  与  $\vec{OF'}$  相平行，所以其晶向指数亦为  $[\bar{1}10]$ 。

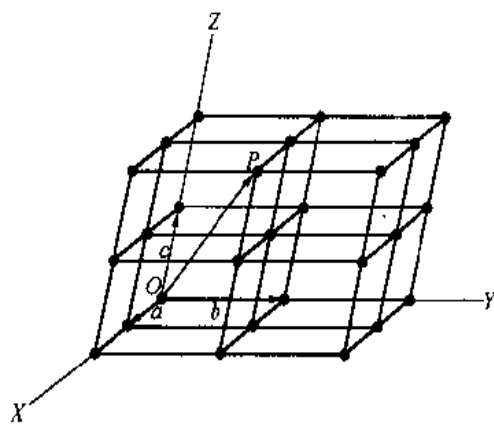


图 1-10 点阵矢量

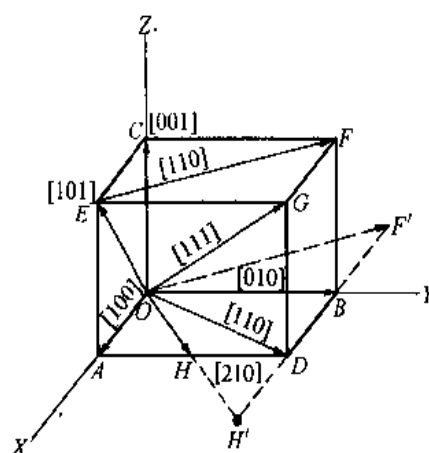


图 1-11 立方晶系一些重要晶向的晶向指数

晶体中因对称关系而等同的各组晶向可归并为一个晶向族，用  $\langle uvw \rangle$  表示。例如，对立方晶系来说， $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  和  $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$  等六个晶向，它们的性质是完全相同的，用符号  $\langle 100 \rangle$  表示。如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的。例如，对于正交晶系  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  这三个晶向并不是等同晶向，因为以上三个方向上的原子间距分别为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ，沿着这三个方向，晶体的性质并不相同。

确定晶向指数的上述方法，可适用于任何晶系。但对六方晶系，除上述方法之外，常用另一种表示方法，将在后面介绍。

## (二) 晶面指数

在晶体中，原子的排列构成了许多不同方位的晶面，故要用晶面指数来分别表示这些晶面。晶面指数的确定方法如下：

(1) 对晶胞作晶轴  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ ，以晶胞的边长作为晶轴上的单位长度。

(2) 求出待定晶面在三个晶轴上的截距（如该晶面与某轴平行，则截距为 $\infty$ ）。例如： $1, 1, \infty$ ； $1, 1, 1$ ； $1, 1, 1/2$ 等。

(3) 取这些截距数的倒数。例如： $110$ ， $111$ ， $112$ 等。

(4) 将上述倒数化为最小的简单整数，并加上圆括号，即表示该晶面的指数，一般记为 $(hkl)$ 。例如 $(110)$ ， $(111)$ ， $(112)$ 等。如果所求晶面在晶轴上的截距为负数，则在相应的指数上方加一负号，如 $(\bar{1}10)$ ， $(\bar{1}\bar{1}1)$ ， $(1\bar{1}2)$ 等。

下面再举例来加以说明：

图 1-12 中所标出的晶面。 $a_1b_1c_1$  相应的截距为  $1/2$ 、 $1/3$ 、 $2/3$ ，其倒数为  $2$ 、 $3$ 、 $3/2$ ，化为简单整数为  $4$ 、 $6$ 、 $3$ ，所以晶面  $a_1b_1c_1$  的晶面指数为  $(463)$ 。图 1-13 表示了晶体中一些晶面的晶面指数。

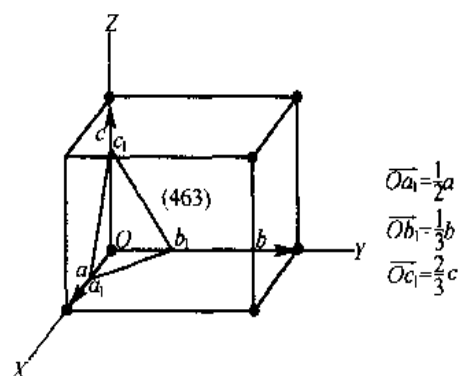


图 1-12 晶面指数的表示方法

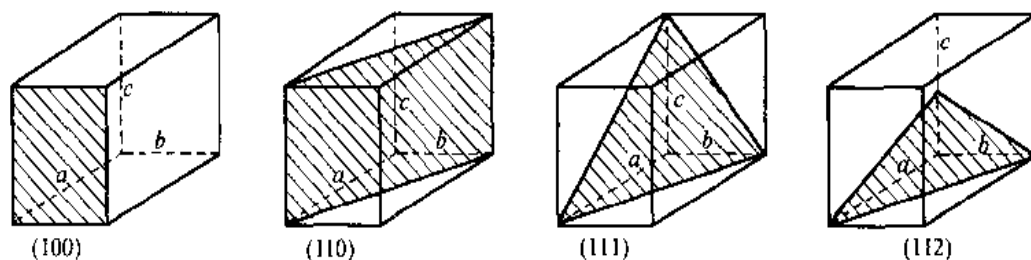


图 1-13 几个晶面的晶面指数

所有相互平行的晶面在三个晶轴上的截距虽然不同，但它们是成比例的，其倒数也仍然是成比例的，经化简可以得到相同的最小整数。因此，所有相互平行的晶面，其晶面指数相同，或者最多相差一负号。可见，晶面指数所代表的不仅是某一晶面，而是代表着一组相互平行的晶面。

在晶体中，具有等同条件而只是空间位向不同的各组晶面（即这些晶面的原子排列情况和面间距等完全相同），可归并为一个晶面族，用  $\{hkl\}$  来表示。例如，在立方系晶体中：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

上述两两平行的六个等同晶面共同构成立方晶胞的立方体表面。

$$\{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) + (0\bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) + (1\bar{1}0) + (10\bar{1}) + (01\bar{1})$$

前六个晶面与后六个晶面两两相互平行，共同构成一个十二面体。所以，晶面  $\{110\}$  又称为十二面体的面。

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}1) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1})$$

前四个晶面和后四个晶面两两平行，共同构成一个八面体。因此，晶面  $\{111\}$  又称为八面体的面。

对于非立方晶系，由于对称性改变，晶面族所包括的晶面数目就不一样。例如正交晶系，晶面  $(100)$ 、 $(010)$  和  $(001)$  并不是等同晶面，不能以  $\{100\}$  族来包括。

此外，在立方晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定是相垂直的，即  $[hkl] \perp (hkl)$ 。例如， $[100]$  垂直于  $(100)$ ， $[110]$  垂直于  $(110)$ ， $[111]$  垂直于  $(111)$ ，等等。但是，此关系不适用于其他晶系。

### (三) 六方晶系指数

六方晶系的晶面指数和晶向指数同样可以应用上述方法标定。这时取  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $c$  为晶轴，而  $a_1$  轴与  $a_2$  轴的夹角为  $120^\circ$ ， $c$  轴与  $a_1$ 、 $a_2$  相垂直，如图 1-14 所示。但这样表示有缺点，同类型的晶面，其晶面指数不相类同，往往看不出它们之间的等同关系。例如晶胞的六个柱面是等同的，但按上述三轴坐标系，其指数却分别为  $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}0)$ 。用这样的方法标定晶向指数也有同样的缺点，例如  $[100]$  和  $[110]$  实际上是等同的晶向，但指数上反映不出来。为了克服这一缺点，通常采用另一种专用于六方晶系的指数。

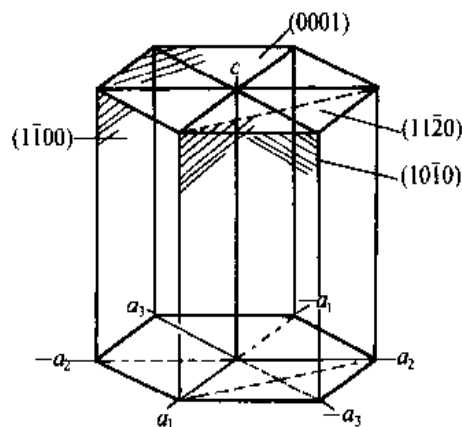


图 1-14 六方晶系一些晶面的指数

根据六方晶系的对称特点，对六方晶系采用  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  及  $c$  四个晶轴， $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  之间的夹角均为  $120^\circ$ ，这样其晶面指数就以  $(hkil)$  四个指数来表示。晶面指数的标定方法同前面一样，在图 1-14 中举出了六方晶系一些晶面的指数。采用这种标定方法，等同的晶面可以从指数上反映出来。例如，上述六个柱面的指数分别为： $(1010)$ 、 $(0110)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(1\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}10)$  和  $(1\bar{1}00)$ ，这六个晶面可归并为  $\{10\bar{1}0\}$  晶面族。

根据几何学可知，三维空间独立的坐标轴最多不超过三个。应用上述方法标定的晶面指数形式上是四个指数，但是不难看出，前三个指数中只有两个是独立的，它们之间有以下关系



$$i = -(h + k) \quad (1-3)$$

或

$$h + k + i = 0$$

因此，可以由前两个指数求得第三个指数，有时将第三个指数  $i$  略去，写成  $(hk \cdot l)$ 。

采用四轴坐标时，晶向指数的确定原则仍同前述，即把晶向  $\overrightarrow{OP}$  沿四个晶轴分解成四个分矢量

$$\overrightarrow{OP} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + t\mathbf{a}_3 + w\mathbf{c} \quad (1-4)$$

则晶向指数就可用  $[uv\bar{t}w]$  来表示。问题是  $u$ 、 $v$ 、 $t$  三个指数中只能有两个独立，不然将会有无限解，得不到确定的指数，因此必须附加一个条件，参照上述晶面指数间的关系，规定

$$u + v = -t \quad (1-5)$$

或

$$u + v + t = 0$$

这样就得到唯一解，每个晶向有确定的晶向指数。

晶向指数的具体标定方法如下：从原点出发，沿着平行于四个晶轴的方向依次移动，使之最后到达要标定方向上的某一结点。移动时必须选择适当的路线，使沿  $a_3$  轴移动的距离等于沿  $a_1$ 、 $a_2$  两轴移动距离之和的负值（即  $u + v = -t$ ）。将各方向移动距离化为最小整数，加上方括号，即表示该方向的晶向指数（图 1-15）。此方法的优点是等价的晶向可以从晶向指数上反映出来，但其标定比较麻烦，故有时仍用前述的三个指数  $[uvw]$  来表示。

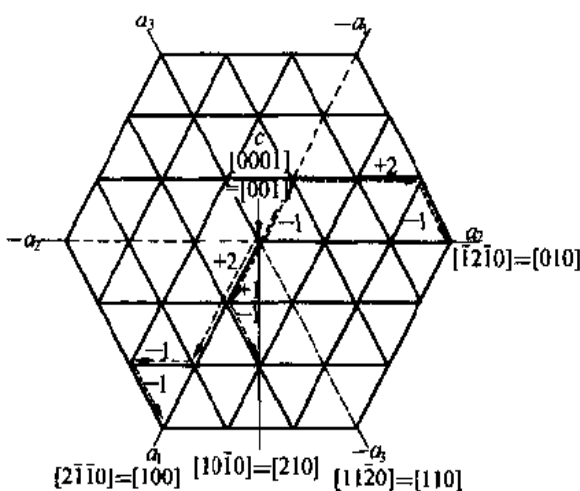


图 1-15 六方晶系晶向指数的表示方法  
( $c$  轴与图面垂直)

六方晶系按两种晶轴系所得的晶面指数和晶向指数可相互转换如下，对晶面指数来说，

从  $(hkl)$  转换成  $(hkl)$  只要去掉  $i$  即可；反之则加上  $i = -(h + k)$ 。对晶向指数，则  $[UVW]$  与  $[uv\bar{t}w]$  之间的互换关系为

$$U = u - t; \quad V = v - t; \quad W = w \quad (1-6)$$

$$u = \frac{1}{3}(2U - V); \quad v = \frac{1}{3}(2V - U); \quad t = -(u + v); \quad w = W \quad (1-7)$$

#### (四) 晶带

所有相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个“晶带”，此直线称为晶带轴，这些晶面是属于此晶带的晶面。例如，在正交点阵中， $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(110)$ 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(210)$ 、 $(\bar{2}10)$ 等晶面都与  $[001]$  晶向平行，构成以  $[001]$  为晶带轴的晶带。由于任何两个不平行的晶面必然相交，其交线即是晶带轴，此两晶面即属该晶带的晶面，故晶带可有很

多,但通常用到的是那些有着许多晶面的晶带,如上述的 $[001]$ 晶带轴的晶带等。应用晶带这一概念有助于分析讨论有关晶体学的许多问题。

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 $(hkl)$ 之间存在以下关系

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1-8)$$

故满足此关系的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。此外,如果有两个不平行的晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ ,则其晶带轴 $[uvw]$ 可从下式求得

$$u = k_1l_2 - k_2l_1; \quad v = l_1h_2 - l_2h_1; \quad w = h_1k_2 - h_2k_1 \quad (1-9)$$

#### (五) 晶面间距与晶面夹角

不同的 $\{hkl\}$ 晶面,其面间距(即相邻的两个平行晶面之间的距离)各不相同。总的来说,低指数的晶面其晶面间距较大,而高指数的晶面其晶面间距较小。以图1-16所示的简单立方点阵为例,可看到其 $\{100\}$ 面的晶面间距最大, $\{120\}$ 面的间距较小,而 $\{320\}$ 面的间距就更小。但是,如果分析一下体心立方或面心立方点阵,则它们的最大晶面间距的面分别为 $\{110\}$ 或 $\{111\}$ ,而不是 $\{100\}$ ,说明此面还与点阵类型有关。此外还可证明,晶面间距最大的面总是阵点(或原子)最密排的晶面(从图1-16也可看出),晶面间距越小则晶面上的阵点排列就越稀疏。正是由于不同晶面和晶向上的原子排列情况不同,使晶体表现为各向异性。

对于一组平行的 $(hkl)$ 晶面,其晶面间距 $d_{hkl}$ 可求得如下,由前述的晶面指数定义可知,距原点 $O$ 最近的一个 $(hkl)$ 晶面与晶轴 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 的截距应分别为 $a/h$ 、 $b/k$ 和 $c/l$ (如图1-17)。如果从原点 $O$ 作 $(hkl)$ 晶面的法线 $N$ ,则法线被最近的 $(hkl)$ 面所交截的距离即是晶面间距 $d_{hkl}$ 。设法线与 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 的夹角为 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ,则得

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{b}{k} \cos \beta = \frac{c}{l} \cos \gamma$$

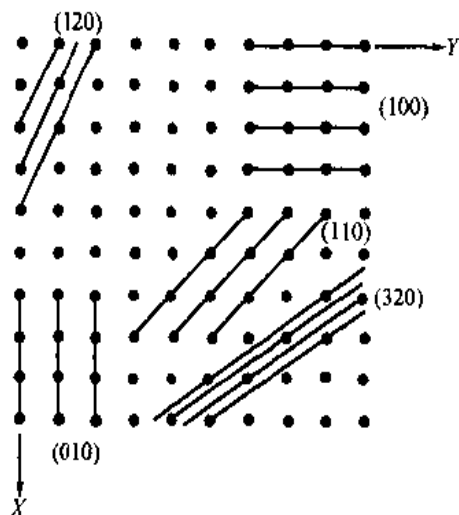


图 1-16 晶面间距

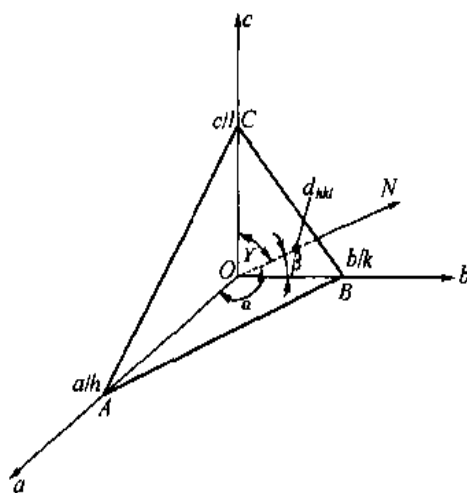


图 1-17 晶面间距公式的推导

即

$$d_{hkl}^2 \left[ \left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2 \right] = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma \quad (1-10)$$

故只要计算出  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$  之值, 就可求得  $d_{hkl}$ 。例如, 对直角坐标系

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

所以

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{h}{a} \right)^2 + \left( \frac{k}{b} \right)^2 + \left( \frac{l}{c} \right)^2}} \quad (1-11)$$

此为正交晶系的晶面间距计算式。如为立方晶系, 则式 (1-11) 可简化为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-12)$$

而三方晶系的晶面间距计算式则比较复杂, 由于  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ , 所以其夹角在计算面间距的公式中无法消除, 得到的公式如下

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + hl) \cdot (\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)}}} \quad (1-13)$$

至于六方晶系, 其晶面间距的计算式为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}} \quad (1-14)$$

必须注意, 按以上这些公式所算出的晶面间距是对简单晶胞而言的, 如为复杂晶胞 (例如体心立方、面心立方等), 在计算时应考虑到晶面层数增加的影响。例如, 在体心立方或面心立方晶胞中, 上、下底面 (001) 之间还有一层同类型的晶面 [可称为 (002) 晶面], 故实际的晶面间距应为  $\frac{1}{2} d_{001}$ 。

除了晶面间距可以通过上述方法和公式进行计算外, 两个晶面 ( $h_1 k_1 l_1$ ) 和 ( $h_2 k_2 l_2$ ) 之间的夹角  $\theta$ , 也即两个点阵平面 ( $h_1 k_1 l_1$ ) 和 ( $h_2 k_2 l_2$ ) 法线之间的交角  $\theta$ , 同样也可以通过类似的几何关系推出。

对于正交晶系, 两个点阵平面法线之间的交角  $\theta$  为

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right\} \quad (1-15)$$

对于立方晶系, 则有

$$\theta = \cos^{-1} \left\{ \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right\} \quad (1-16)$$

而对于六方晶系，可以得到

$$\theta = \cos^{-1} \left[ \frac{\frac{4}{3a^2} [h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1)] + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1) + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2) + \frac{l_2^2}{c^2}}} \right] \quad (1-17)$$

### 三、晶体的对称性

从一些生长得较完整、外表面充分发展的晶体可以看出，其外形具有一定的对称性。晶体的对称性也从其物理性质方面如热膨胀、弹性模量和光学常数等反映出来。因此，早在19世纪初期，晶体学家就已经注重于晶体外形对称性的研究，在这些研究的基础上，人们得出了晶体有32种对称类型（或称点群）这一重要结论。在分析晶体的对称性时，可将其分解成一些基本的对称要素，通过它们的组合运用而构成晶体的整个对称性。

#### （一）对称要素

对称要素构成这样一些动作，即晶体经过这些动作之后所处的位置与其原始位置完全重合，也就是晶体上每一点的新旧位置都完全重合。例如，立方晶体每绕其垂直于而中心的轴回转90°后，都与其原始状况完全重合一致，故此轴是立方晶体的对称要素，称为“回转对称轴”，且由于晶体绕此轴转过360°时能重合四次，故称为4次对称轴。

晶体的对称要素可分为宏观和微观两类。宏观对称要素反映出晶体外形和其宏观性质的对称性，而微观对称要素与宏观对称要素配合运用就能反映出晶体中原子排列的对称性。

#### 1. 宏观对称要素

##### （1）回转对称轴

上例已经讲到，当晶体绕其一轴回转而能完全复原时，此轴即为回转对称轴，在回转一周（360°）的过程中，晶体能复原几次，就称为几次对称轴。晶体中实际可能存在的对称轴有1、2、3、4及6次五种（图1-18），5次及高于6次的对称轴不可能存在，因为具有这种对称性的晶胞在堆垛时会留有空隙，如图1-19所示。

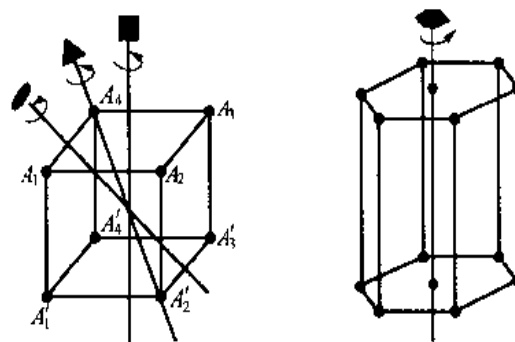


图1-18 对称轴

对称轴通常以符号1、2、3、4、6来表示。

##### （2）对称面

如果通过晶体作一平面，使晶体的各对应点经此平面反映后都能重合一致，犹如镜面反映一样，则称此平面为对称面（图1-20中 $B_1 B_2 B_3 B_4$ 面是对称面），用符号 $m$ 表示。

##### （3）对称中心

如果位于晶体中心 $O$ 点一边的每点都可在中心的另一边得到对应的等同点，且每对点子的连线均通过 $O$ 点并被它所等分（图1-21），则此中心点称为晶体的对称中心，或称为

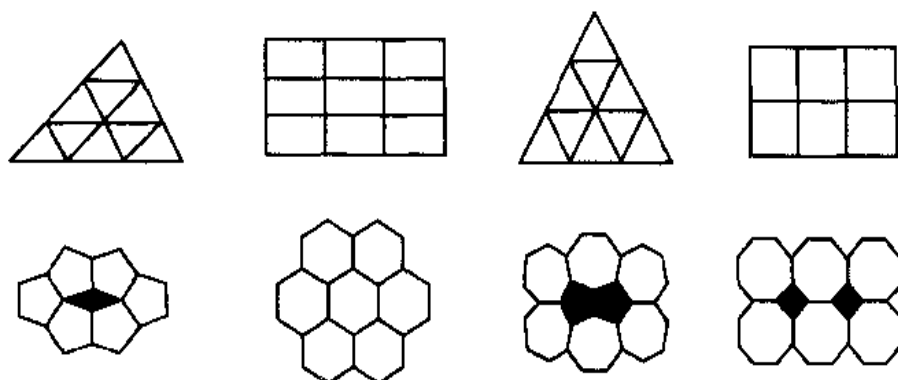


图 1-19 二维晶胞的密排图形

反演中心，即晶体的每一点均可借以  $O$  点为中心的反演动作而与其对应点重合。对称中心用符号  $\bar{1}$  表示。

#### (4) 回转-反演轴

当晶体绕某一轴回转一定角度 ( $360^\circ/n$ )，再以轴上的一个中心点作反演之后能得到复原时，此轴称为回转-反演轴。在图 1-22 中， $P$  点绕  $BB'$  轴回转  $180^\circ$  与  $P_3$  点重合，再经  $O$  点反演而与  $P'$  重合，则称  $BB'$  为 2 次回转-反演轴。从图可以看出，回转-反演轴也可有 1 次、2 次、3 次、4 次和 6 次五种，分别以符号  $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$  来表示。事实上， $\bar{1}$  等于对称中心  $\bar{1}$ ， $\bar{2}$  等于对称面  $m$ 。

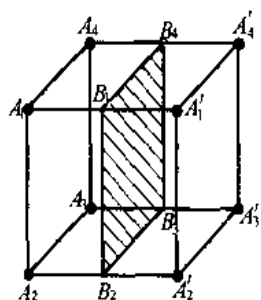


图 1-20 对称面

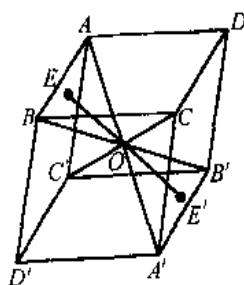


图 1-21 对称中心

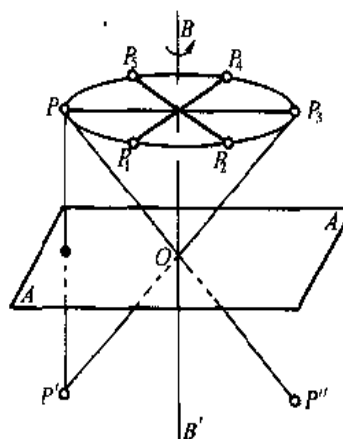


图 1-22 回转-反演轴

## 2. 微观对称要素

在分析晶体结构的对称性时，还需增加包含有平移动作的两种对称要素，这就是滑动面和螺旋轴。

### (1) 滑动面

它是由一个对称面加上沿着此面的平移所组成，晶体结构可借此面的反映并沿此面平移一定距离而复原。例如，对图 1-23 (a) 的结构，点 2 是点 1 的反映， $BB'$  面是对称面；但图 1-23 (b) 所示的结构就不同，单是反映不能得到复原，点 1 经  $BB'$  面反映后再平移  $a/2$  距离才能与点 2 重合，这时  $BB'$  面是滑动面。

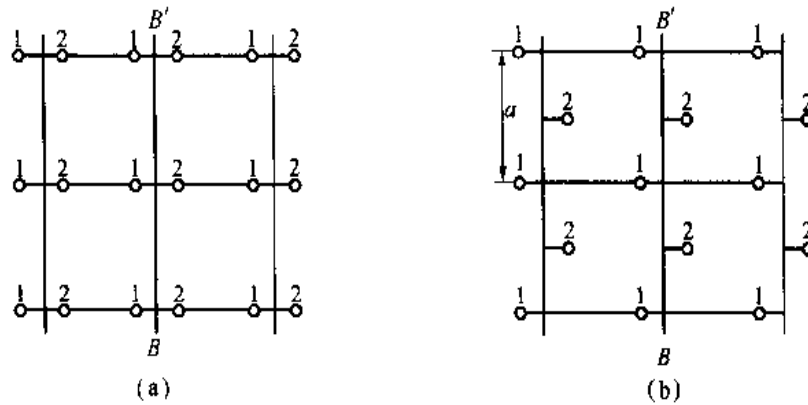


图 1-23 滑动面

滑动面的表示符号如下：如平移为  $a/2$ 、 $b/2$ 、 $c/2$  时，写作  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ；如沿对角线平移  $1/2$  距离，则写作  $n$ ；如沿着面对角线平移  $1/4$  距离，则写作  $d$ 。

## (2) 螺旋轴

螺旋轴是由回转轴和平行于轴的平移所构成。晶体结构可借绕螺旋轴回转  $360^\circ/n$  角度同时沿轴平移一定距离（阵点间距的几分之一）而得到重合，此螺旋轴称为  $n$  次螺旋轴。图 1-24 为 3 次螺旋轴，一些结构绕此轴回转  $120^\circ$  并沿轴平移  $c/3$  就得到复原。螺旋轴可按其回转方向而有右旋和左旋之分，图中右边是右旋螺旋轴，左边则是左旋螺旋轴。因此，螺旋轴可有 2 次（平移距离为  $c/2$ ，不分右旋或左旋）、3 次（平移距离为  $c/3$ ，分为右旋或左旋）、4 次（平移距离为  $c/4$ 、 $c/2$ ，前者分为右旋或左旋）、6 次（平移距离为  $c/6$ 、 $c/3$ 、 $c/2$ ，前两种分右旋或左旋），它们的符号分别为  $2_1$ （表示 2 次、 $c/2$ ）、 $3_1$ （表示 3 次、 $c/3$ 、右旋）、 $3_2$ （表示 3 次、 $c/3$ 、左旋）、 $4_1$ （表示 4 次、 $c/4$ 、右旋）、 $4_3$ （表示 4 次、 $c/4$ 、左旋）、 $4_2$ （4 次、 $c/2$ ）、 $6_1$ （6 次、 $c/6$ 、右旋）、 $6_5$ （6 次、 $c/3$ 、左旋）、 $6_2$ （6 次、 $c/3$ 、右旋）、 $6_4$ （6 次、 $c/6$ 、左旋）、 $6_3$ （6 次、 $c/2$ ）。

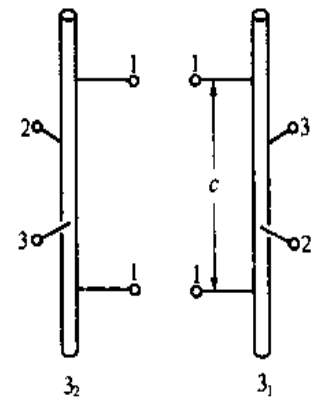


图 1-24 螺旋轴

至此，我们可以把晶体内部构造的所有对称要素归纳如下：

回转对称轴，1、2、3、4、6；



对称面,  $m$  ( $\bar{2}$ );

对称中心,  $\bar{1}$  ( $z$ );

回转-反演轴,  $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ ;

滑动面,  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$ ;

螺旋轴,  $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$ 。

## (二) 点群、单形及空间群

### 1. 点群

晶体的对称性可通过一些对称要素的运用而体现, 各种晶体因其对称性不同, 所具有的对称要素也不同。例如, 三斜晶系的对称要素只有 $\bar{1}$  (即  $z$ ) 或 1 (不具对称性); 而立方晶系就有多种对称要素, 如三个 4、四个 3、六个 2, 以及  $m$ 、 $\bar{1}$  等。晶体可能存在的对称类型可通过宏观对称要素在一点上组合运用而得出, 但这些组合并不是任意的, 例如, 对称面不能与位于此面以外的对称中心或任意倾斜的对称轴相组合。因此, 分析了各种可能的组合情况后确定, 只能有 32 种对称类型, 或称 32 种点群。

前已指出, 晶体可按其晶轴参数的不同面分为 7 种晶系, 现按其对称性又有 32 种点群, 这表明同属一种晶系的晶体可为不同的点群 (如表 1-3), 即它们的对称性并不相同。这是因为, 晶体的对称性不仅决定于所属晶系, 还决定于其阵点上的原子组合情况。当每个阵点上只有一个原子时, 此晶体在它所属的晶系中具有最高的对称性; 如果阵点由几个原子所组成, 则晶体的对称性与这些原子的排列情况有关, 当它们构成低对称性的排列时, 晶体的对称性也随之降低。图 1-25 表示每个阵点为两个原子的立方晶体, 这两个原子按一定的方位配置于阵点处, 使结构的对称性降低, 这时, 平行于六面体面的对称面不能存在, 而且 4 次对称轴也不存在。

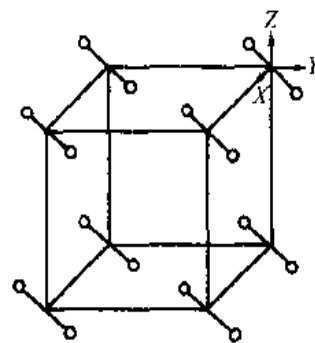


图 1-25 复杂结构

根据每一晶类晶体对称型中有无高次对称轴和高次轴的多少及其他对称特点, 还把 32 个点群归于三个晶族, 如表 1-2 所示, 没有高次对称轴的晶体归于低级晶族; 只有一个高次轴的晶体, 归于中级晶族; 高次对称轴多于一个的晶体, 归于高级晶族。

### 2. 理想晶体的形态——单形和聚形

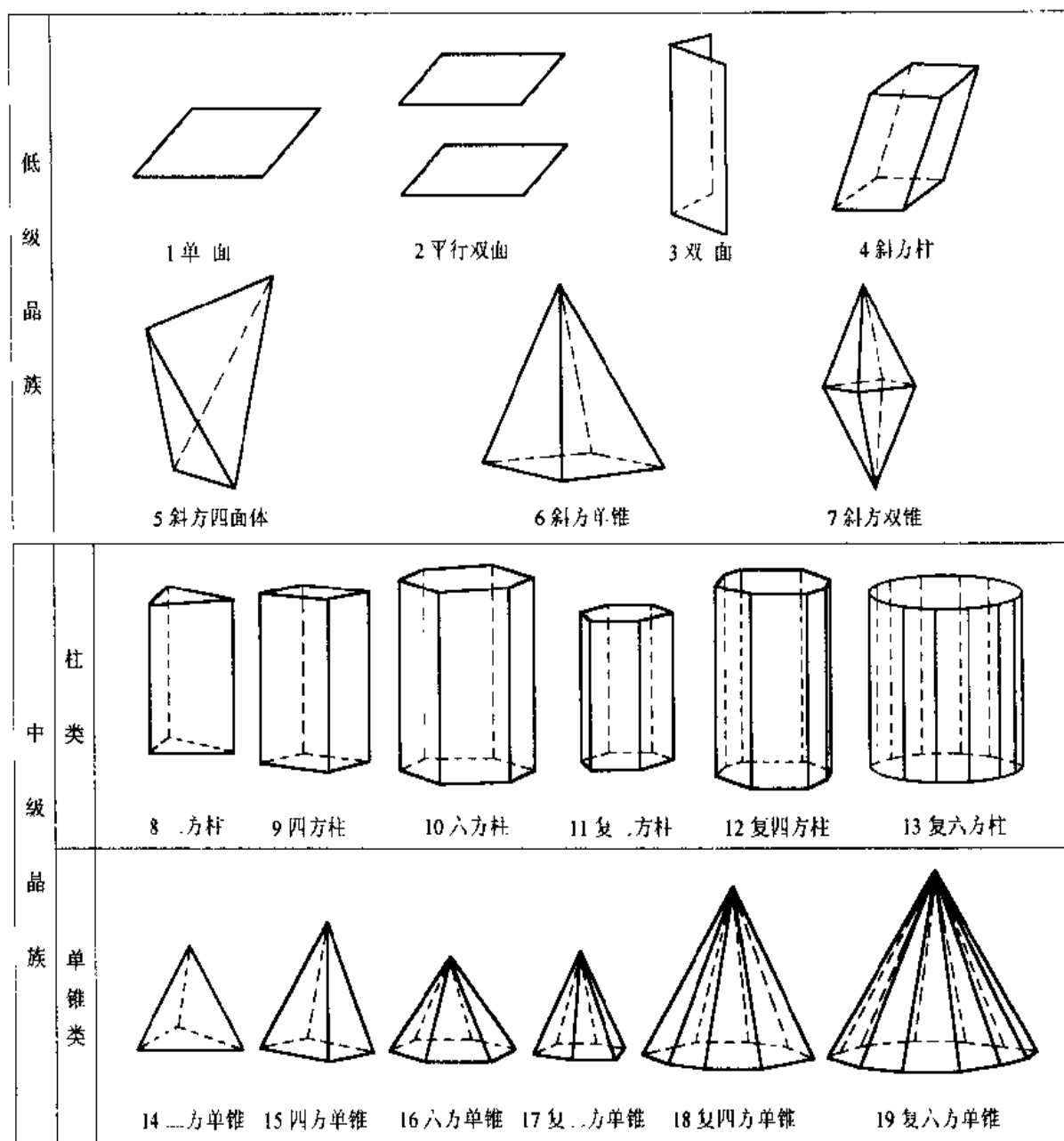
晶体的理想形态有所谓单形和聚形之分, 通过每一对称型中对称要素的作用, 可以导出由某个一定形状的晶面组成的所谓单形来。换句话说, 单形是由对称要素联系起来的一组同形等大晶面的组合。

推导出全部 32 个晶类中的单形, 结果表明, 每一种对称型最多可以导出 7 个单形来, 而且不同的对称型所导出的单形中有不少重复的。将全部对称型所导出的单形总括起来, 去掉其中重复的部分, 32 种对称型总共可以导出 47 种单形来。全部 47 种单形及单形在各晶族中的分布, 如图 1-26 所示。

表 1-3 32 种点群及所属晶系

晶系	三斜	单斜	正交	四方	菱方	六方	立方
对称要素	1	m	mm2	4	3	$\bar{6}$	23
	1	$\frac{2}{m}$	$\frac{222}{m m m}$	$\frac{4}{m}$ 42m 4mm 422 $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	3 3m $3\frac{2}{m}$	$\frac{6}{m}$ 62m 6mm 622 $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$	$\frac{2}{m} \bar{3}$ 43m $\frac{4}{m} \frac{3}{m} \frac{2}{m}$

\*  $\frac{2}{m}$  表示其对称面与二次轴相垂直，—表示垂直的意思，其余类推



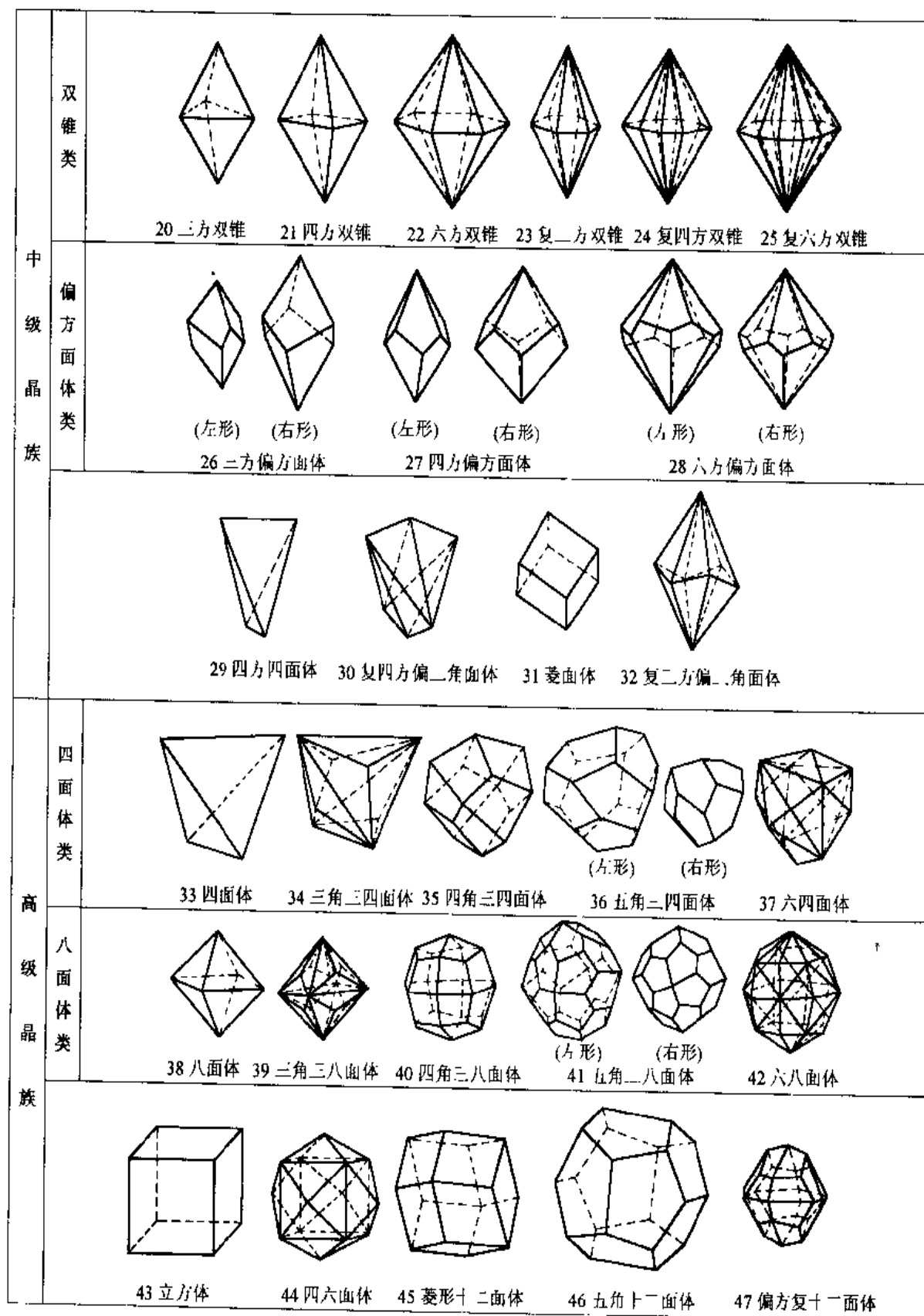


图 1-26 47 种单形

每种单形都有各自的名称，单形的命名是以晶面形状、晶面数目、横断面形状和所属晶系为基础的。真实晶体形态以单形出现者有之，但为数不多。大量的晶体形态是由属于同一晶类的单形聚合而成的封闭一定空间的几何多面体，这种由属于同一晶类的两个或两个以上的单形聚合而成的几何多面体，称为聚形。真实晶体不可能是开形，如单形四方柱是开形，它不可能是真实晶体形态，只有和如平行双面相聚合，才形成了四方柱体的真实晶体形态。

### 3. 空间群

空间群用以描述晶体中原子组合的所有可能方式，它是通过宏观和微观对称要素在三维空间的组合而得出的。属于同一点群的晶体可因其微观对称要素的不同面分属不同的空间群，故可能存在的空间群数目远远多于点群。早在 18 世纪末叶，晶体学家们已经应用空间群的几何理论证实了晶体中可能存在的空间群有 230 种，分属 32 个点群。空间群与点群、晶系及晶族间的联系如表 1-4 所示。

国际通用的空间群符号及其所代表的意义为：

P：代表原始格子以及六方底心格子（六方底心格子为三方晶系和六方晶系所共有）；

F：代表面心格子；

I：代表体心格子；

C：代表 (001) 底心格子（即与  $z$  轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布）；

A：代表 (100) 底心格子（即与  $x$  轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布）；

R：代表三方原始格子。

表 1-4 晶体的空间群、点群、晶系、晶族一览表

空间群符号	P1	P $\bar{1}$	Pm	Pc	Cm	Cc	P2	P2 $\bar{1}$	C2	P $\frac{2}{m}$	P $\frac{2}{m}$	C $\frac{2}{m}$
点群符号	1	$\bar{1}$	m				2			$\frac{2}{m}$		
晶 系	三斜晶系		单斜晶系									
晶 族	低级晶族											
空间群符号	P $\frac{2}{c}$	P $\frac{2}{c}$	C $\frac{2}{c}$	Pmm2	Pmc $\bar{2}_1$	Pcc2	Pma2	Pca $\bar{2}_1$	Pnc2	Pmn $\bar{2}_1$		
点群符号	2/m			mm2								
晶 系	单斜晶系			正交晶系								
晶 族	低级晶族											
空间群符号	Pba2	Pna $\bar{2}_1$	Pnn2	Cmm2	Cmc $\bar{2}_1$	Ccc2	Amn2	Abn2	Ama2	Aba2	Fmm2	
点群符号	mm2											
晶 系	正交晶系											
晶 族	低级晶族											

续表

空间群符号	Fdd2	Imm2	Iba2	Ima2	P222	P222 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	C222 <sub>1</sub>	C222
点群符号	mm2				222					
晶 系	正交晶系									
晶 族	低级晶族									
空间群符号	F222	I222	I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	P $\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{n}$	P $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	P $\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{n}$	P $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$		
点群符号	222				$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$					
晶 系	正交晶系									
晶 族	低级晶族									
空间群符号	P $\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{a}$	P $\frac{2}{m}\frac{2}{n}\frac{2}{a}$	P $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	P $\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$	P $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{n}$	P $\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	P $\frac{2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$			
点群符号	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$									
晶 系	正交晶系									
晶 族	低级晶族									
空间群符号	P $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{n}$	P $\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{n}$	P $\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	P $\frac{2}{n}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	C $\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	C $\frac{2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$				
点群符号	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$									
晶 系	正交晶系									
晶 族	低级晶族									
空间群符号	C $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	C $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	C $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	C $\frac{2}{c}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	F $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	F $\frac{2}{d}\frac{2}{d}\frac{2}{d}$				
点群符号	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$									
晶 系	正交晶系									
晶 族	低级晶族									
空间群符号	I $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	I $\frac{2}{b}\frac{2}{a}\frac{2}{m}$	I $\frac{2}{b}\frac{2}{c}\frac{2}{a}$	I $\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{a}$	P4	I $\bar{4}$	P4	P4 <sub>1</sub>	P4 <sub>2</sub>	P4 <sub>3</sub>
点群符号	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$					4	4			
晶 系	正交晶系					四方晶系				
晶 族	低级晶族					中级晶族				

续表

空间群符号	$I4$	$I4_1$	$P\frac{4}{m}$	$P\frac{4_2}{m}$	$P\frac{4}{n}$	$P\frac{4_2}{n}$	$I\frac{4}{m}$	$I\frac{4_1}{a}$	$P4_2m$	$P4_2c$	$P\bar{4}2_1m$	
点群符号	4		$\frac{4}{m}$						42m			
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$P\bar{4}2_1c$	$P\bar{4}m2$	$P\bar{4}c2$	$P\bar{4}b2$	$P\bar{4}n2$	$I\bar{4}m2$	$I\bar{4}c2$	$I4_2m$	$I4_2d$			
点群符号	$\bar{4}2m$											
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$P4nm$	$P4bm$	$P4_2cm$	$P4_2nm$	$P4cc$	$P4nc$	$P4_2mc$	$P4_2bc$	$I4mm$	$I4cm$		
点群符号	4mm											
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$I4_1md$	$I4_1cd$	$P422$	$P4_212$	$P4_122$	$P4_12_12$	$P4_222$	$P4_22_12$	$P4_322$	$P4_32_12$		
点群符号	4mm		422									
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$I422$	$I4_122$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{c}$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{c}$				
点群符号	422		$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$									
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{m}$	$P\frac{4}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{c}$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2}{n}\frac{2}{m}$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{b}\frac{2}{c}$	$P\frac{4_2}{m}\frac{2_1}{n}\frac{2}{m}$				
点群符号	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$											
晶系	四方晶系											
晶族	中级晶族											
空间群符号	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{m}\frac{2}{c}$	$P\frac{4_2}{n}\frac{2_1}{c}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	$I\frac{4}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{m}\frac{2}{d}$	$I\frac{4_1}{a}\frac{2}{c}\frac{2}{d}$	$P3$	$P3_1$	$P3_2$	$R3$	$P\bar{3}$ $R\bar{3}$	
点群符号	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$							3		3		
晶系	四方晶系							三方晶系				
晶族	中级晶族											



续表

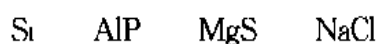
空间群符号	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c	P312	P321	P3 <sub>1</sub> 12	P3 <sub>1</sub> 21	P3 <sub>2</sub> 12	P3 <sub>2</sub> 21	R32	P31 $\frac{2}{m}$
点群符号	3m						32							$\bar{3}\frac{2}{m}$
晶系	三方晶系													
晶族	中级晶族													
空间群符号	P31 $\frac{2}{c}$	P3 $\frac{2}{m}$ 1	P3 $\frac{2}{c}$ 1	R3 $\frac{2}{m}$	R3 $\frac{2}{c}$	P6	P6	P6 <sub>1</sub>	P6 <sub>5</sub>	P6 <sub>2</sub>	P6 <sub>4</sub>	P6 <sub>3</sub>	P $\frac{6}{m}$	P $\frac{6_3}{m}$
点群符号	$\bar{3}\frac{2}{m}$						6	6					$\frac{6}{m}$	
晶系	三方晶系						六方晶系							
晶族	中级晶族													
空间群符号	P6m2	P6c2	P62m	P62c	P6mm	P6cc	P6 <sub>3</sub> cm	P6 <sub>3</sub> mc	P622	P6 <sub>1</sub> 22	P6 <sub>5</sub> 22	P6 <sub>2</sub> 22	P6 <sub>4</sub> 22	P6 <sub>3</sub> 22
点群符号	$\bar{6}2m$				6mm				622					
晶系	六方晶系													
晶族	中级晶族													
空间群符号	P $\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	P $\frac{6}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{c}$	P $\frac{6_1}{m}\frac{2}{c}\frac{2}{m}$	P $\frac{6_3}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{c}$	P23	F23	I23	P2 <sub>1</sub> 3	I2 <sub>1</sub> 3	P $\frac{2}{m}\frac{3}{2}$	P $\frac{2}{n}\frac{3}{2}$	F $\frac{2}{m}\frac{3}{2}$		
点群符号	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$				23				$\frac{2}{m}\frac{3}{2}$					
晶系	六方晶系				等轴晶系									
晶族	中级晶族				高级晶族									
空间群符号	F $\frac{2}{d}\frac{3}{2}$	I $\frac{2}{m}\frac{3}{2}$	P $\frac{2_1}{a}\frac{3}{2}$	I $\frac{2_1}{a}\frac{3}{2}$	P43m	F43m	I43m	P43n	F43c	I43d	P432	P4 <sub>2</sub> 32	F432	
点群符号	$\frac{2}{m}\frac{3}{2}$				$\bar{4}3m$						432			
晶系	等轴晶系													
晶族	高级晶族													
空间群符号	F4 <sub>1</sub> 32	I432	P4 <sub>3</sub> 32	P4 <sub>1</sub> 32	I4 <sub>1</sub> 32	P $\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$	P $\frac{4}{n}\frac{3}{2}\frac{2}{n}$	P $\frac{4_2}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{n}$	P $\frac{4_2}{n}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$	F $\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$	F $\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{c}$			
点群符号	432					$\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$								
晶系	等轴晶系													
晶族	高级晶族													
空间群符号	F $\frac{4_1}{d}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$				F $\frac{4_1}{d}\frac{3}{2}\frac{2}{c}$				I $\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$				I $\frac{4_1}{a}\frac{3}{2}\frac{2}{d}$	
点群符号	$\frac{4}{m}\frac{3}{2}\frac{2}{m}$													
晶系	等轴晶系													
晶族	高级晶族													

## 第二节 晶体化学基本原理

### 一、电负性

泡林指出，电负性是分子中一个原子向它本身吸引电子的能力。他认为，分子中的每个原子有一个与周围原子无关的（电负性）值。后来莫利肯（Mulliken）作了修正，认为电负性与分子内一个原子的电离能和电子亲和力相关，并且受分子内其他原子的影响。

不管如何，分子内两种原子吸引电子成为负离子倾向的相对大小，也即，这种表示形成负离子倾向大小的量度即为电负性。整理化合物的生成焓（即键能），可绘出各元素的电负性数值，如表1-5所示。元素的电负性值越大越易取得电子，即越易于成为负离子。金属元素的电负性较低，非金属元素的电负性较高，大致可用  $X=2$  将这两类元素分开。两个电负性值差别很小的元素结合成化合物时，其键合主要为非极性共价键或金属键，这与所涉及的元素的性质有关。随着电负性值差别的增加，键合的极性增加，而倾向于离子性。例如：



其顺序是从纯共价键合(Si)过渡到主要是离子键合(NaCl)。

表 1-5 元素电负性值(X)(泡林)

I	II	III	II	II	II	II	II	II	II	I	II	III	IV	III	II	I
H																
2.20																
Li	Be											B	C	N	O	F
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96
Rb	Sr	Y	Zr		Mo			Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb		I
0.82	0.95	1.22	1.33		2.16			2.38	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05		2.66
Cs	Ba	La			W			Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
0.79	0.89	1.10			2.36			2.20	2.28	2.54	2.00	2.04	2.33	2.02		
		Ce	Pr	Nd		Sm		Gd		Dy	Ho	Er	Tm		Lu	
		1.12	1.13	1.14		1.17		1.20		1.22	1.23	1.24	1.25		1.27	
		(III)	(III)			(III)		(III)		(III)	(III)		(III)		(III)	
					U	Np	Pu									
					1.38	1.36	1.28									
					(III)	(III)	(III)									



其顺序是从强极性特征(HF)过渡到弱极性特征(HI)。

纯共价键合和纯离子键合是连续的键合标度上的两个极端，如果把离子键、共价键、金属键和范德瓦耳斯键四个极端的键型，画在一个四面体的顶角上(图 1-27)，则大多数实际材料的键合可以用四面体表面或内部的一个点表示。

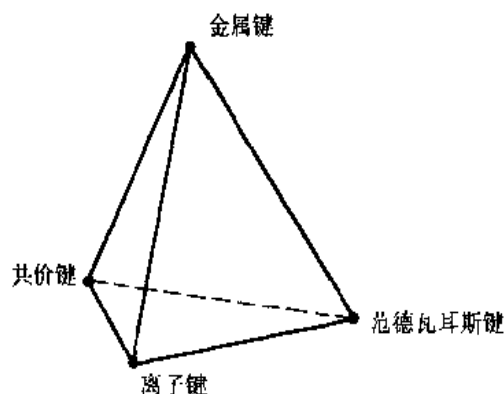


图 1-27 键型四面体

## 二、晶体中的键型

晶体是具有空间格子构造的固体。也就是说，晶体中的质点（离子、原子或分子）在空间的排列是很有规律的。然而，质点之间必须具有

一定的结合作用力，才能保证它们在晶体内固定在一定的位置上作有规则的排列。当原子和原子通过化学结合力产生了结合时，一般称为形成了化学键。典型的化学键有三种：离子键、共价键和金属键。这种键也叫做一次键（或基本键）。对已经形成有一次键的分子与其他分子等之间的结合，根据不同情况可以有分子键（范氏键）或氢键。三种化学键和分子键及氢键总称为键的五种形式。

### （一）金属结合（金属键）

金属键是通过原子团聚形成的，原子的电负性很小，由于这种原子之间的吸引力相当弱，所以它们的价电子几乎是自由的，可以被所有原子共用。实际上这种键是通过在原子核之间负电荷电子云的定域化而形成的。成键的强度与所涉及的轨道有关，仅有  $s$ -轨道时键很弱，如  $\text{Na}-\text{Na}$ ， $\text{Ca}-\text{Ca}$ ， $\dots$ ；反之当具有混合轨道（ $s-d$  或  $s-p$  轨道）时，如  $\text{Fe}-\text{Fe}$ ， $\text{Cr}-\text{Cr}$ ， $\dots$ ，则形成很强的键。金属键形成的条件是： $\Delta X < 0.5$ 。

因而，金属晶体结合的基本特点是电子的“共有化”。当金属原子结合成晶体时，价电子不再被束缚在各个原子上，而是在整个晶体内运动，形成电子气。它们遍及整个晶体，如图 1-28 所示，那些失去价电子、“浸”在电子气中带正电的粒子叫做原子实（也叫做正离

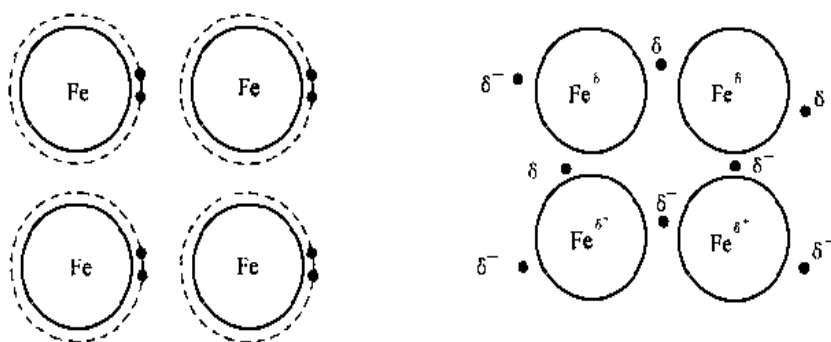


图 1-28 金属结合分子结构示意图

子实), 依靠电子气和正离子实之间的库仑作用, 金属原子便结合在一起, 成为晶体。

显然, 晶体中原子间距越小, 电子气密度便越大, 库仑作用越强, 原子间相互结合越紧密。但是, 当晶体体积缩小到一定大小时, 在共有化电子密度增加的同时, 电子的动能也要增大, 并产生斥力阻碍晶体体积进一步缩小。此外, 当原子实相互接近到它们周围的电子云相互重叠时, 也将产生强烈的排斥作用。由以上两种原因产生的斥力与电子气和正离子实之间的引力达到平衡时, 晶体中的原子间距也就达到了平衡距离。

金属中正的电阻温度系数、导电性、导热性、塑性和金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体中运动相联系的。

金属结合有一重要特点, 即金属结合对原子在晶体中排列的具体形式无特殊要求。这样, 由于原子排列得越紧凑, 体系的能量越低, 晶体也就越稳定, 所以金属晶体中的原子排列都比较紧密。

## (二) 离子结合 (离子键)

离子键合至少有一个价电子从一个原子中转移到具有高电负性的另一原子中, 使得在施主原子上带正电荷, 而在受主原子上带负电荷。这种相反的电荷在原子之间产生了静电力, 由于这种静电力没有方向性, 所以只要负电荷原子排列的空间允许, 正电荷原子可以排列在其周围。离子键是在两个具有大的电负性差的原子之间形成的, 这是因为这种原子可以丢失和获得电子以形成具有闭壳层或惰性气体结构的阳离子 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) 或阴离子 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ )。形成这种离子键的条件可以写成:  $\Delta X \geq 1.7$ 。

同样, 正、负离子通过静电作用力结合形成的晶体称为离子晶体或极性晶体。键合示意图如图 1-29 所示。最典型的离子晶体是由周期表中  $\text{I}_A$  族的碱金属 (如  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ ) 和  $\text{VII}_A$  族的卤族元素 (如  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ) 组成的化合物。

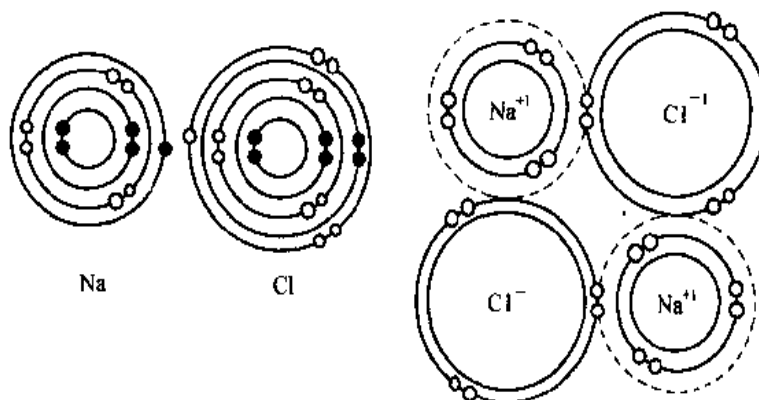


图 1-29 离子键合分子结构示意图

这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子, 使自己成为带正电的正离子; 而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子, 这样, 正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

离子晶体要求正负离子相间排列，这在晶体结构上有明显的反映。具有这种结合的晶体，其硬度较高，塑性较差，性质较脆。

### (三) 共价结合 (共价键)

共价结合是靠相邻的两个原子各贡献一个价电子共用而形成的，这两个电子的自旋取向相反，如图 1-30 所示。根据电负性原理，当两个原子间的共价键形成时，伴随着电负性的升高且基本相同的对电子的强烈吸引，形成的分子是对称的且没有明显的偶极矩。这种键可以在具有闭壳层或半壳层结构的原子中形成。形成这种共价键的条件可以写成： $\Delta X = |X_a - X_b| < 0.7$  (12% 离子性)。当两个原子间在共价键形成时，伴随着电负性的升高且有完全不同的对电子的吸引能力，这时形成的共价键就是极性共价键。在成键时不同的电负性引起了电子向电负性更大的原子方向的移动，这时形成的分子是非对称的和有极性的且具有偶极矩。极性共价键通常在 H 和高电负性原子如 Cl、F、O 和 N 之间形成。形成这种共价键的条件可以写成： $0.7 \leq \Delta X < 1.7$ 。

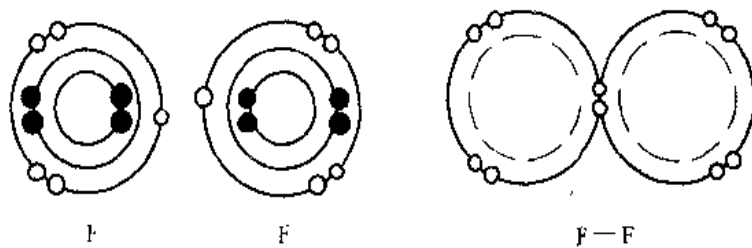


图 1-30 共价键合分子结构示意图

碳、硅、锗等 IV<sub>A</sub> 族元素形成的晶体都是共价晶体，它们的原子排列规律相同，属于非极性共价晶体。共价晶体也具有较高的硬度和较低的塑性。

### (四) 范德瓦耳斯结合 (分子间键)

原子或离子结构中无序波动会引起核周围电子云的畸变，而这种波动可以由热振动或电磁振动所引起。电子壳层的非对称移动可以引起动态偶极，偶极之间的相互作用可以产生弱的吸引力，这种很弱的所谓范德瓦耳斯键在性质上是一种静电键。这种偶极波动在所有固体中都有，但范德瓦耳斯结合仅对很少的化合物才是重要的，往往在原来具有稳定的电子结构的原子及分子之间起主要作用，例如具有满壳层结构的惰性气体元素，或已形成共价结合分子等等，它们结合成晶体时，每个原子或分子基本上保持着原来的电子结构。因此范德瓦耳斯键的形成条件是：原子或者共用电子之间没有电子转移，成键不涉及到电负性，由偶极化成键，在所有固体中这种键或多或少都会有。

这种结合的实质是一种电偶极矩的感应作用，可以用图 1-31 说明偶极-偶极之间的相互作用。从图中可以看出在偶极矩的波动过程中，由于偶极-偶极之间的相互作用使分子之间产生了静电性质的范德瓦耳斯键。

### (五) 氢键

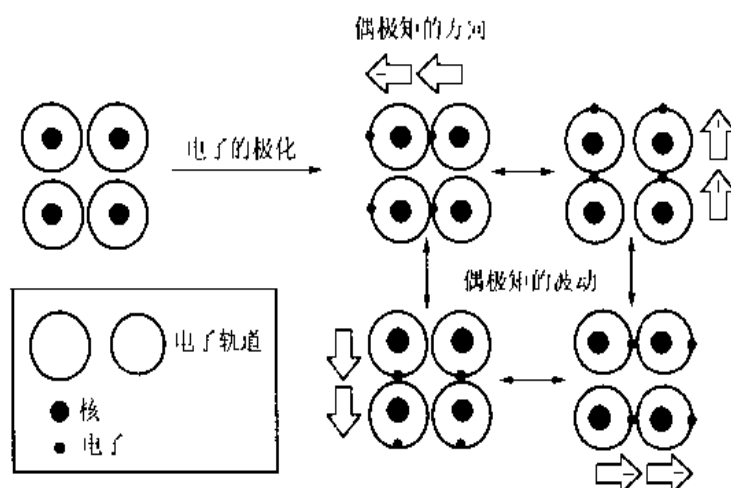


图 1-31 范德瓦耳斯成键中的偶极-偶极相互作用示意图

氢键是一种特殊类型物理键的名称。它比范德瓦耳斯键要强得多，但比化学键弱。氢键发生于某些极性分子之间，具有方向性。这些极性分子含有与高电负性原子（Cl、N、O 或 F）共价键合着的氢，高电负性原子对键合电子的吸引比氢强，负电荷中心比正电荷中心更靠近电负性原子，致使分子中的共价键合具有极性。由于氢的唯一的电子已被共用于共价键中，所以在一个分子内的氢原子与另一个分子内的电负性原子之间存在着很强的静电引力（即氢键），氢原子实际上成为两个电负性原子之间的桥梁。

由氢键键合的 HF、H<sub>2</sub>O 及 NH<sub>3</sub> 的熔点和沸点比有范德瓦耳斯键合的 CH<sub>4</sub> 和 Ne 等高得多。氢键键合的物体，其液态稳定范围较宽；而范德瓦耳斯键合的物质，液态的稳定范围较窄。

### 三、结合能和结合力

原子能够结合为晶体的根本原因，是原子结合起来后，体系的能量可以降低，即在分散的原子结合成晶体的过程中，会有一定的能量  $V$  释放出来。这个能量叫做结合能。

晶体中的原子之间可以相互吸引，也可以相互排斥。吸引作用在远距离时是主要作用，它是个长程力；排斥作用只有在两原子间的距离十分接近时起主要作用，它是个短程力。吸引作用的起因是异性电荷之间的库仑引力；排斥作用的起因则是同性电荷间的库仑力和原子实周围电子气相互重叠引起的排斥。如果异性电荷相距  $r$ ，则静电吸引能  $V_a$  为

$$V_a = -\frac{e^2}{r} \quad (1-18)$$

对于离子晶体，两个相距为  $r$  的正负离子之间的吸引能为

$$V_a = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1-19)$$

上两式中  $e$ ， $Z_1 e$ ， $Z_2 e$  分别为电子的电荷及正负离子所带电荷。吸引能量随着异性电荷间距离的减小而增大。以  $r$  为变量的能量函数曲线示意如图 1-32。当原子或离子互相接近



时，核外电子云之间的泡林不相容斥力也逐步显著，排斥能随正负离子间距离减小而迅速增加，排斥能  $V_r$  可用下式近似表示

$$V_r = \frac{b}{r^m} \quad (1-20)$$

总能量为  $V = V_a + V_r$ 。

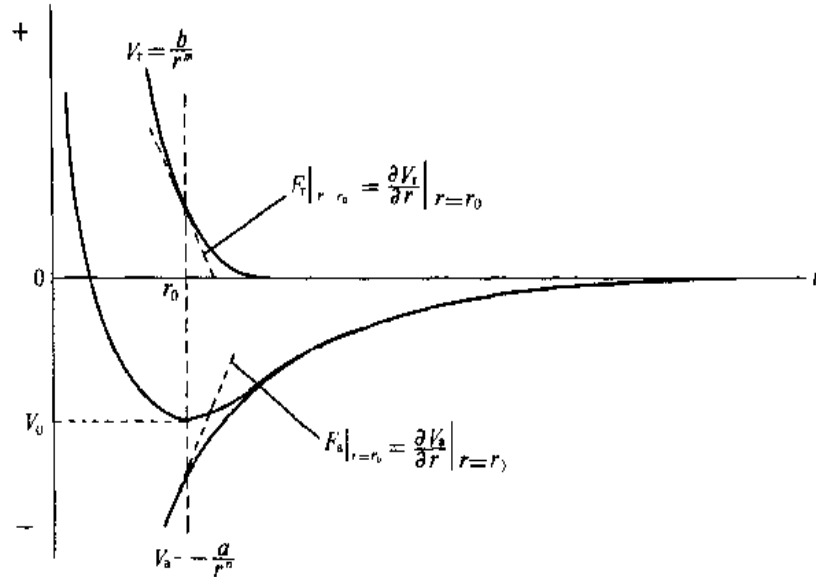


图 1-32 原子间的相互作用能和相互作用力

再设以  $F_a$  代表引力， $F_r$  代表斥力。对子所有固体，其排斥力是相同的，它随原子内层轨道的交叠和随原子或离子的进一步靠近而增加。波恩定义了排斥力有关系： $F_r \propto -\frac{1}{r^{m+1}}$ 。而对不同的固体，吸引力依赖于键的类型而不同。对由阳离子和阴离子组成的离子固体，键合力是阳离子和阴离子之间的静电力，根据库仑定律有： $F_a = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ ， $q_1$  和  $q_2$  为正负离子的电荷；对于共价键固体，其吸引力要从量子理论得到，原子轨道的重叠引起核间电子云的定域化使势能下降，而两个核之间电子定域化的大小通过成键轨道与原子轨道间的能量差来确定，电子轨道交叠越多能量差也越大；对子金属键，自由电子遍布整个金属形成电子云，金属原子核沉浸其中，这里自由电子的作用是中和核的相互排斥，使势能下降，从而给成键提供了吸引力；对于范德瓦耳斯键的吸引力由原子的偶极波动提供，简略地有关系： $F_a \propto r^{-7}$ 。

总体上，原子间作用力可以表示如下

$$F_a = \frac{a}{r^{n+1}} \quad (1-21)$$

$$F_r = -\frac{b}{r^{m+1}} \quad (1-22)$$

原子间净作用力  $F$  应为

$$F = F_a + F_r = \frac{a}{r^{n+1}} - \frac{b}{r^{m+1}} \quad (1-23)$$

式中  $a$ 、 $b$ 、 $m$  及  $n$  均为常数，且  $m > n$ 。从式中可以看出当  $r$  较大时  $|F_r|$  很小， $F_a$  较大，故  $F > 0$ ，即原子间相互吸引；当  $r$  小到一定程度以后， $|F_r|$  很大而  $F_a$  很小，故  $F < 0$ ，原子间相互排斥；当  $r = r_0$  时， $F = 0$ ，即  $F_a = |F_r|$  时，原子间作用力达到平衡。

以上规律可以推广到许多原子结合在一起时的情况。结合方式不同，结合能是不同的。离子晶体、共价晶体的结合能最大，约为几千 kJ/mol；金属晶体的结合能以过渡族元素为最大，约为 400 ~ 800 kJ/mol，Cu、Ag、Au 约为 300 ~ 350 kJ/mol，而碱金属约为 80 ~ 160 kJ/mol；范德瓦耳斯结合的结合能最小，只有几十 J/mol。

#### 四、原子半径

单个原子或离子半径是假设原子和离子为球形时的相应尺寸，然而，这种以体积的概念来定义原子半径是不严密的，因为外层电子轨道没有确定的界限且电子密度只有在无穷远处才为零。因此，原子半径只是一个含糊的概念。另一方面，在具有两个以上原子的分子中，也很难假设原子或离子是球形的。实际上核周围的电子密度并不是球形的，原子半径的概念已失去了它原来按球形所确定的意义。据此，原子半径应当更与原子的成键特征相关，而不是与原子的体积特征相关。原子半径可定义为两个原子键长的一半，鉴于这种与键相关的特性，为了更准确地描述给定成键环境的原子半径，必须加上像共价、离子、金属或范德瓦耳斯这样的前缀。反之，对给定的元素，原子半径的大小与键的性质直接相关。例如，氧元素对应的范德瓦耳斯、离子及共价半径分别是 1.66 Å、1.40 Å 和 0.68 Å。

范德瓦耳斯半径是指具有范德瓦耳斯键的惰性气体元素的晶体或不同元素的分子晶体中两个最近邻原子之间范德瓦耳斯键长的一半；共价半径是指具有相同原子（如  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  和  $F_2$ ）的双原子分子中两个原子间共价键长的一半，与范德瓦耳斯半径相比，由于两个原子共用价电子，使共价半径要短得多。

离子可以考虑成去掉价电子的硬球（阳离子）或填充了价电子的硬球（阴离子），离子键通过这两个具有相反电荷的硬壳之间的静电吸引力形成，因此一个离子键的键长度代表了两个离子的中心距离，也即半径  $r_c$ （阳离子半径）、 $r_a$ （阴离子半径）和键长度  $r_0$  有如下关系： $r_0 = r_c + r_a$ 。因为实验数据一般只给出离子键长  $r_0$ ，因此离子半径必须通过借助标准离子如氧（ $O^{2-}$ ）或氟（ $F^-$ ）进行计算而得到，也即以此计算出有关阳离子的半径，再通过这些阳离子半径算出其他的阴离子半径。

金属半径与离子半径相类似处理，只是没有原子间阳离子和阴离子的区别。原子的金属半径  $r_{\text{metal}}$  与金属中最近邻两个原子间的键长  $d_{M-M}$  有下述关系： $r_{\text{metal}} = d_{M-M}/2$ 。

表 1-6 列出了 103 种元素的原子半径。

表 1-6 周期表中 103 种元素的原子半径

共价键多重度修正值		配位数修正值 (半径%)			He 2
键多重度	键强 (%)	配位数	离子性	金属性	
1	100	12	112	100	
2	86	8	103	98	
3	78	6	100	96	1.12
		4	94	88	

Li 3 Be 4		B 5 C 6 N 7 O 8 F 9 Ne 10
+1 0.68 +2 0.31		-3 0.20 +4 0.15 +5 0.11 -2 1.40 1 1.36
1.62 0.89		-1 0.35 -4 2.60 +3 0.13 +1 0.25 3 1.71
1.52 1.11		0.88 0.77 0.76 0.66 0.64 0.72

Na 11 Mg 12		Al 13 Si 14 P 15 S 16 Cl 17 Ar 18
+1 0.95 +2 0.65		+3 0.50 +4 0.41 +5 0.34 +6 0.29 +7 0.26 +1 0.65 +3 0.42 +4 0.37 -1 1.81
1.87 1.36		-1 3.84 -3 2.12 -2 1.84 4 2.71
1.54 1.69		1.25 1.17 1.10 1.04 0.99

Na 11  
+1 0.95

1.87  
1.54

——离子半径 正体字并带随价态  
(范氏半径 数字具有下划线)  
——共价半径 黑体字  
——金属半径 斜体字

K 19 Ca 20 Sc 21 Ti 22 V 23 Cr 24 Mn 25 Fe 26 Co 27 Ni 28 Cu 29 Zn 30 Ga 31 Ge 32 As 33 Se 34 Br 35 Kr 36																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

### 第三节 典型晶体结构

#### 一、金属晶体

##### (一) 晶体中的原子排列及典型金属晶体结构

金属键合涉及到价电子从金属原子中脱出，为整个晶体共用；金属的键合是没有方向性的，金属离子形成了对称的离子，有利于密集有序堆积。由于这种离子的对称性，使金属倾向于形成高度对称、紧密排列的晶体结构。理想情况下，这种对称的离子基本上是球形，可以认为是不能相互挤入的“硬球”。

因此，绝大多数典型金属具有简单晶体结构。最典型的是面心立方结构（代号 A1）、体心立方结构（代号 A2）和密排六方结构（代号 A3）。这几种晶体的晶胞如图 1-33、图 1-34 和图 1-35 所示。

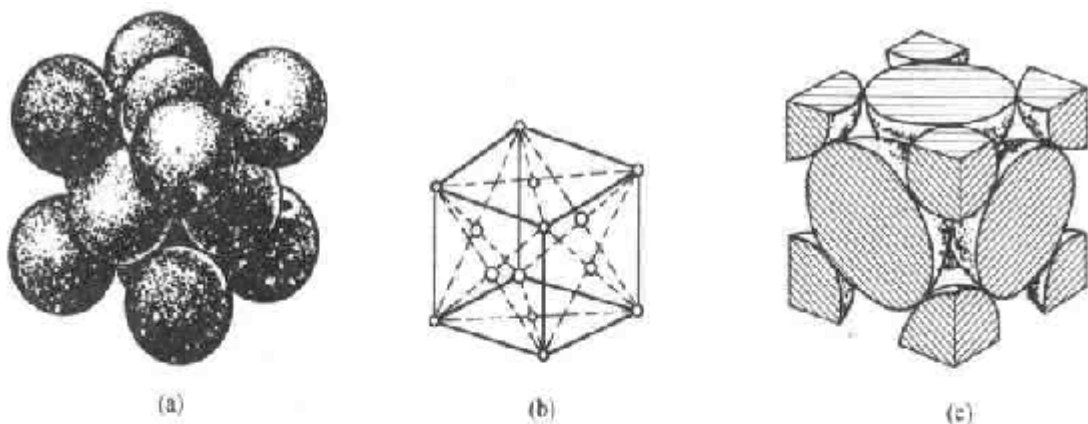


图 1-33 面心立方结构

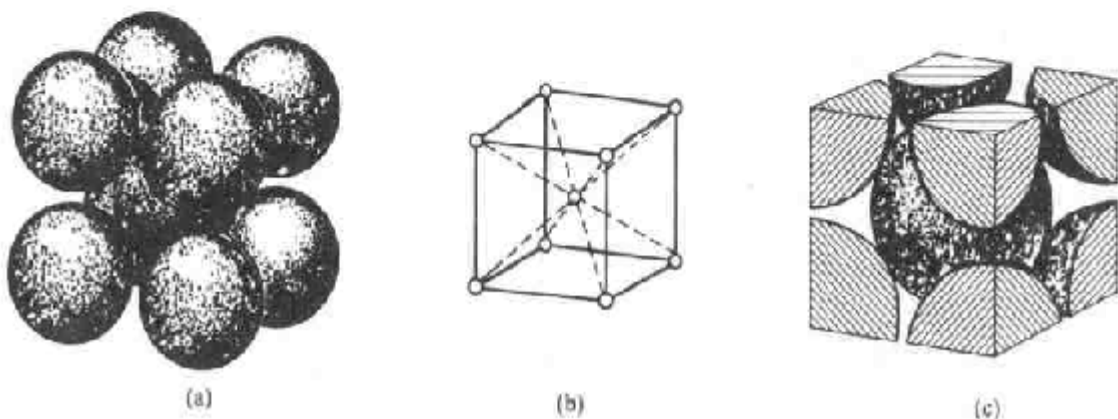


图 1-34 体心立方结构

在面心立方和密排六方晶体中，原子排列得都比体心立方晶体更为紧密。在面心立方和密排六方晶体中，每个原子和最近邻的原子之间都是相切的；而在体心立方晶胞中，除位于

体心的原子与位于顶角上的八个原子相切外，八个顶角原子互不相切。

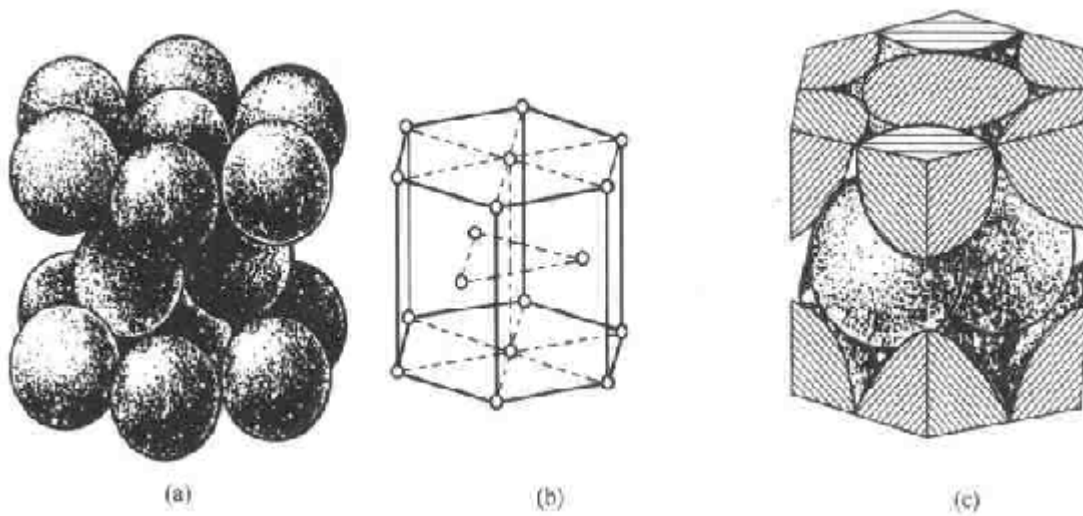


图 1-35 密排六方结构

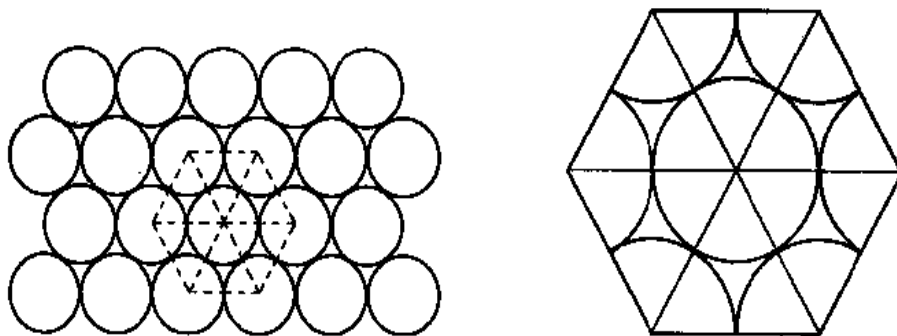


图 1-36 密排六方晶体和面心立方晶体中密排面上的原子排列

在密排六方和面心立方晶体中都有一个原子密排程度最高的晶面，这就是密排六方晶体中的  $\{0001\}$  和面心立方晶体中的  $\{111\}$ 。在这些晶面上原子的排列情况如图 1-36 所示。可以把密排晶面的原子中心连成六边形的网格，这个六边形的网格又可分为六个等边三角形，而这六个三角形的中心又与原子的六个空隙中心相重合。图 1-37 表明了这种情况。从图 1-37 (a) 可以看出，这六个空隙可分为  $\triangle$  型和  $\nabla$  型两组，分别称为 B 组和 C 组，每组分别构成一个等边三角形；而且这个等边三角形的边长，即同组空隙间的距离又恰好等于原子间距。因此，当逐层分析密排面的堆垛时，上面一层密排面上的原子应当正好落在下面一层 (A) 密排面的一组 (B 组或 C 组) 间隙上 [图 1-37 (b) 和 (c)]。不难想到，这些密排面在空间的密排堆垛方式可以有两种情况：一种按 ABAB... (或 ACAC...) 的顺序堆垛，这就是密排六方结构；另一种是按 ABCABC... 的顺序堆垛，这就是面心立方结构。当沿面心立方晶胞的体对角线 ( $[111]$  方向) 观察时，就可看到 (111) 面的这种堆垛方式 (图 1-38)。



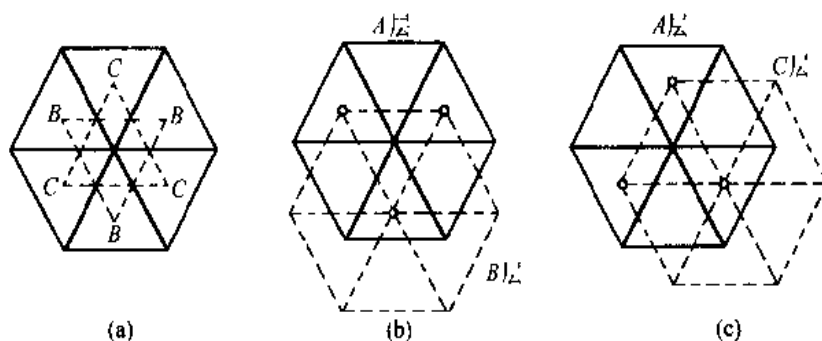


图 1-37 面心立方和密排六方晶体中密排面的分析

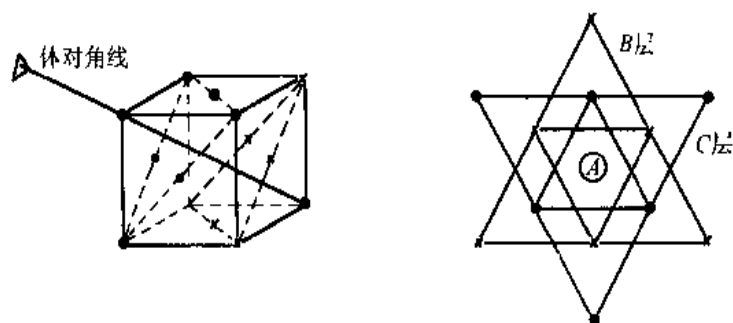


图 1-38 面心立方晶体中的密排面堆垛

从上述三种堆积中分别取出晶胞结构，设晶胞棱的长度（也称为点阵常数或称晶格常数）为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ ，金属原子半径为  $R$ ，则根据简单的几何学知识就可以求出  $a$ 、 $b$ 、 $c$  与  $R$  之间的关系。

面心立方结构 ( $a = b = c$ ):  $\sqrt{2}a = 4R$

体心立方结构 ( $a = b = c$ ):  $\sqrt{3}a = 4R$

密排六方结构 ( $a = b \neq c$ ):  $a = 2R$

每个晶胞所占有的原子数  $n$  为

面心立方结构:  $n = (8 \times 1/8) + (6 \times 1/2) = 4$

体心立方结构:  $n = (8 \times 1/8) + 1 = 2$

密排六方结构:  $n = (12 \times 1/6) + (2 \times 1/2) + 3 = 6$

表 1-7 给出一些常见金属的结构及点阵常数。如果把原子设想为等径刚球，则在密排六方结构中  $c/a$  应为 1.633，但从表 1-7 中可以看出实际金属的  $c/a$  值并非如此，这说明金属原子为等径刚球只是一种近似的假设。

室温下金属晶体结构与金属元素本身在元素周期表中位置的对应关系如图 1-39 所示。实际上，根据 Engel 模型，金属的结构与每个原子用于键合的杂化  $sp$  电子数有关，当成键  $sp$  电子  $< 1.5$  时，晶体为体心立方结构； $sp$  电子在 1.7~2.1 之间，对应晶体结构为六方密



堆： $sp$  电子在 2.5~3 之间，则晶体为面心立方结构。所以，在周期表中所处位置不同，对应晶体结构也会发生变化。

表 1-7 一些重要金属的点阵常数

金 属	点阵类型	点 阵 常 数 (nm)	金 属	点阵类型	点 阵 常 数 (nm)
Al	A1	0.40496	Mo	A2	0.31468
$\gamma$ -Fe	A1	0.36468	W	A2	0.31650
Ni	A1	0.35236	Be	A3	$a$ 0.22856 $c$ 0.35832 $c/a$ 1.5677
Cu	A1	0.36147	Mg	A3	$a$ 0.32094 $c$ 0.52105 $c/a$ 1.6235
Rh	A1	0.38044	Zn	A3	$a$ 0.26649 $c$ 0.49468 $c/a$ 1.8563
Pt	A1	0.39239	Cd	A3	$a$ 0.29788 $c$ 0.56167 $c/a$ 1.8858
Ag	A1	0.40857	$\alpha$ -Ti	A3	$a$ 0.29444 $c$ 0.46737 $c/a$ 1.5873
Au	A1	0.40788	$\alpha$ -Co	A3	$a$ 0.2502 $c$ 0.4061 $c/a$ 1.623
V	A2	0.30782			
Cr	A2	0.28846			
$\alpha$ -Fe	A2	0.28664			
Nb	A2	0.33007			

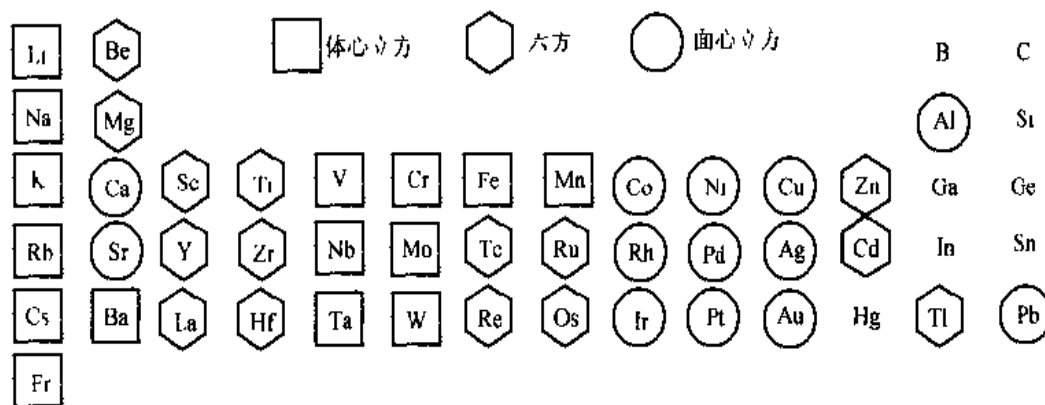


图 1-39 室温下金属的晶体结构

## (二) 晶体中原子间的间隙

金属晶体中存在着很多间隙。这种间隙对金属的性能、形成合金后的晶体结构、固态下原子在金属中的扩散等等都有重要影响。

图 1-40、图 1-41 和图 1-42 表明三类金属晶体结构的间隙。其中六个原子之间的间隙称为八面体间隙，四个原子之间的间隙称为四面体间隙。图中实心球代表金属原子，令其半径为  $r_A$ ；空心小球代表间隙，令其半径为  $r_B$ 。 $r_B$  实质上是表示能放入间隙内的小球的最

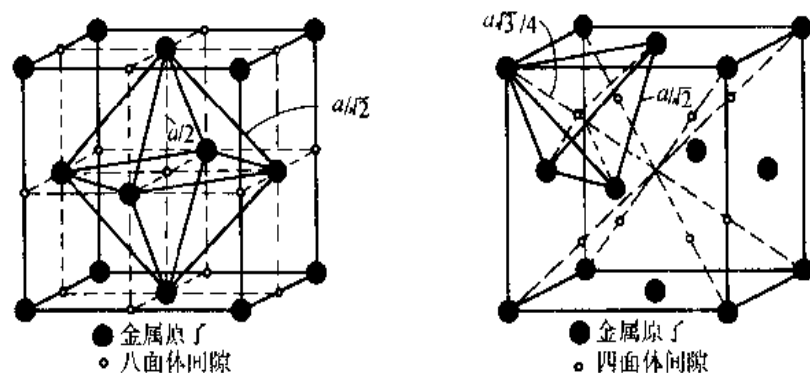


图 1-40 面心立方结构中的间隙

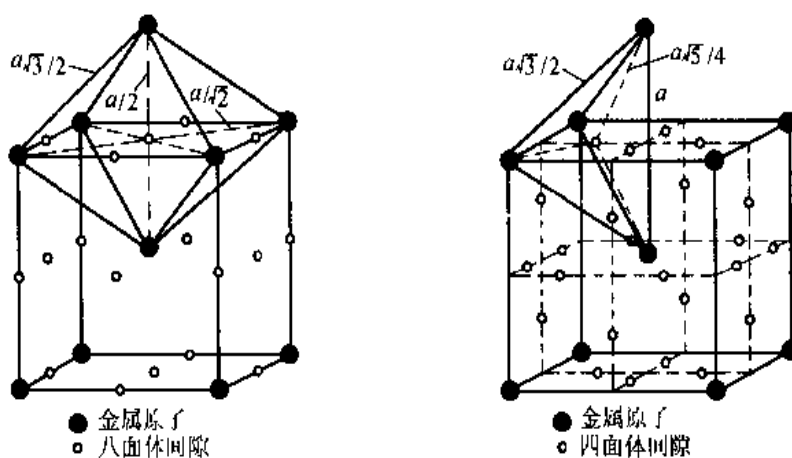


图 1-41 体心立方结构中的间隙

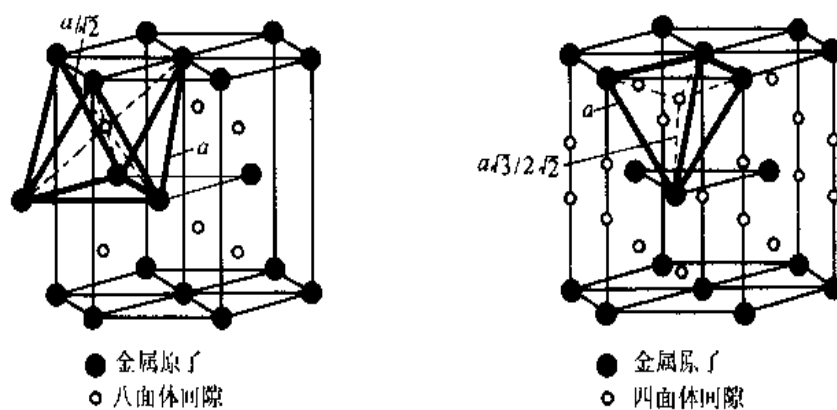


图 1-42 密排六方结构中的间隙

大半径 (图 1-43)。

利用立体几何可以求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的  $r_B/r_A$  数值, 计算结果如表 1-8 所示。这里的密排六方晶体中  $r_B/r_A$  是在以金属原子为等径刚球, 即  $c/a = 1.633$  的

条件下计算出来的。

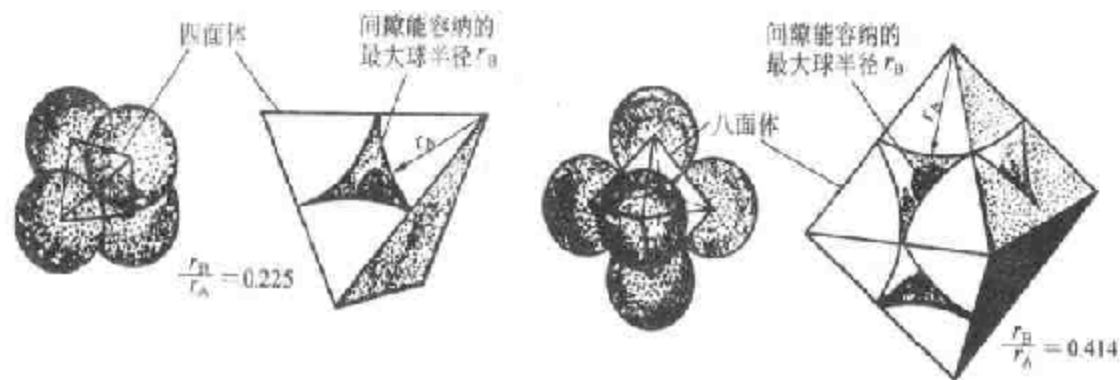


图 1-43 面心立方晶体中间隙的模型

表 1-8 三类典型晶体中的间隙

晶体点阵	间隙类型	$r_B/r_A$
A1	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414
A2	四面体间隙	0.29
	八面体间隙	0.15
A3	四面体间隙	0.225
	八面体间隙	0.414

不同晶体中由于原子排列不同而使晶体结构中的间隙不一样，从而导致了不同晶体的致密程度不同。表示晶体中原子排列的致密程度有两种方法：一是计算每个原子周围最近邻且等距的原子的数目，这个数目叫做配位数；二是计算单位晶胞体积中原子实占的体积，即原子体积与晶胞体积之比，这个比值叫做致密度（K）。三种晶体结构的配位数和致密度如下：

配位数		致密度 $K = nv/V$
A1	12	0.74
A2	8	0.68
A3	12	0.74

其中  $v$  为每个原子的体积， $v = \frac{4}{3}\pi R^3$ ； $V$  为晶胞体积。应当指出，对于密排六方结构，只有当  $c/a = 1.633$  时，配位数才为 12。如  $c/a \neq 1.633$ ，配位数应记为 6+6，因为在  $c$  轴方向的原子距晶胞底面上原子的距离与在底面上的原子之间的间距并不相等。第一个“6”表示最近邻原子，第二个“6”表示次近邻原子。此时  $K \neq 0.74$ 。

通过对上述晶体结构基本概念的了解，可以对相应的晶体性质有更深一步的认识。譬如，晶体的密度、体积变化等都与晶体结构本身以及结构或原子半径的变化密切相关，可以

通过对晶体结构的分析入手,对这一类基本物理现象进行深入的研究。

例如,对于具有面心立方结构和体心立方结构的同质多晶性质的原子晶体,如金属中的纯铁,在 912℃ 时由体心立方结构转变成面心立方结构,这时的晶体体积随之减小 1.06%。从理论上讲,这里的体积缩小有两种情况:一是由原子半径缩小引起;另一是由于致密度提高,即空隙率下降引起。借助于体心立方与面心立方结构的基本几何关系,就可以知道这两种晶体结构在变化前后的原子半径变化,并确定晶体体积减小的原因。

考虑两种结构晶体的体积发生变化,面心立方结构晶体的体积缩小,也即相应面心立方结构晶体的密度增大,故可以认为面心立方晶体的密度  $\rho_{\text{fc}}$  和体心立方晶体密度  $\rho_{\text{bc}}$  存在如下关系

$$\rho_{\text{fc}}(1 - 0.0106) = \rho_{\text{bc}} \quad (1-24)$$

由于面心立方结构晶体与体心立方结构晶体的晶胞原子数分别为 4 和 2,也即两个体心立方结构晶胞才相对于一个面心立方结构晶胞,若设面心立方结构晶体与体心立方结构晶体的原子半径分别为  $R_{\text{fc}}$  和  $R_{\text{bc}}$ ,则根据各自原子半径与晶胞体积的关系有

$$(2\sqrt{2}R_{\text{fc}})^3 = 2 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{\text{bc}}\right)^3 \times (100 - 1.06)\% \quad (1-25)$$

所以有

$$R_{\text{bc}} = 0.9755 R_{\text{fc}} \quad (1-26)$$

上式说明,纯铁在 912℃ 时由体心立方结构转变成面心立方结构后,尽管密度变大,即体积缩小了,但其原子半径仍然有所增加。可见,这里的体积缩小、密度增大的主要原因在于两种结构的空隙率不同,并非由原子半径缩小而引起。

类似地,分析纯钛在 833℃ 时由六方结构转变成体心立方结构,其体积随之减小 0.55%,可以认为体心立方结构的密度增大,设它们的密度分别为  $\rho_{\text{h}}$  和  $\rho_{\text{bc}}$ ,原子半径分别为  $R_{\text{h}}$  和  $R_{\text{bc}}$ ,则有

$$\rho_{\text{bc}}(1 - 0.0055) = \rho_{\text{h}} \quad (1-27)$$

同样可以得到

$$3 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{\text{bc}}\right)^3 = 6\sqrt{3}R_{\text{h}}^2 \times 4\sqrt{\frac{2}{3}}R_{\text{h}} \times (100 - 0.55)\% \quad (1-28)$$

可得到

$$R_{\text{bc}} = 0.9703 R_{\text{h}} \quad (1-29)$$

从上式可见,对于纯钛在 833℃ 时由六方结构转变成体心立方结构时,尽管空隙率增加,但原子半径是缩小的,有利于其密度的增加,所以造成纯钛由六方结构转变成体心立方结构时的体积缩小。

## 二、共价晶体

共价晶体受共价键合轨道数和方向性的约束,一个特定原子的最邻近原子数是有限的,达不到密堆积程度,堆积效率较低,例如金刚石晶体的堆积系数仅有 0.34。

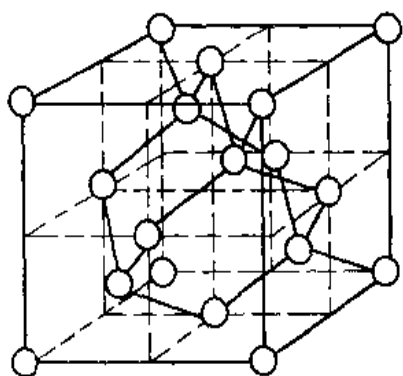


图 1-44 硅晶体的单位晶胞

( $8 - N$ ) 法则反映了某个元素在结合成共价晶体时, 所能获得的最大成键轨道数目。例如  $\text{IV}_A$  族的硅应该有四个与之键合的近邻元素。图 1-44 是单晶硅的结构, 每个硅原子以自旋相反的电子对, 分别与四个最邻近的硅原子键合, 形成四个共价键, 硅原子的三维排列是由这些具有方向性的共价键网络所决定。金刚石 (碳的一种形态) 具有相同的结构。 $\text{IV}_A$  族元素 C、Ge、Sn (低于室温时) 的晶体, 均具有硅晶体的立方结构模式, 通常以金刚石立方结构命名它们。

$\text{V}_A$  族元素 As、Sb 和 Bi 结晶成层状 (片状) 结构, 每个原子与另外三个配位, 由于键角小于  $120^\circ$ , 层结构显得有些皱褶。图 1-45 所示为砷的晶体结构, 每个 As 原子与另外三个 As 原子配位, 层结构显出皱褶状, 层内的键合是强共价键 (粗线表示); 层与层间的键合较弱, 相应地, 层间距  $d$  大于层内的原子间距 (键长)。图中的虚线表示出一个晶胞的范围。

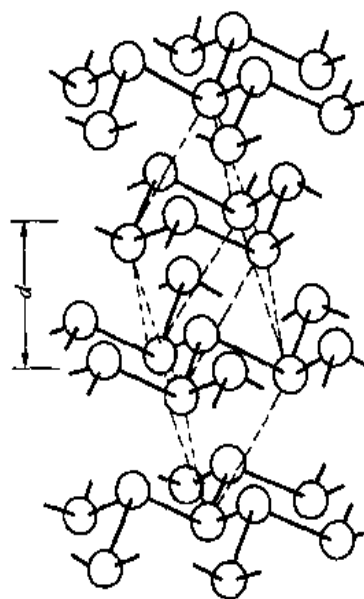


图 1-45 砷的晶体结构

$\text{VI}_A$  族元素 S、Se 和 Te 在晶态时, 每个原子与两个近邻原子共价键合, 并且分子形成有规律的排列, 靠范德瓦耳斯键联系在一起。碲的结构如图 1-46 所示, 从中可见到螺旋链结构。

面心立方  $\text{ZnS}$  (闪锌矿) 和六方  $\text{ZnS}$  (纤锌矿) 晶体中的化学键是具有极性的共价键, 它们属于共价晶体, 其晶体结构形式是共价晶体结构的两种典型代表。图 1-47(a) 所示是立方  $\text{ZnS}$  的晶胞结构。可看出, 一套面心立方结构的 Zn 原子, 和另一套 S 原子的面心立方格子, 互相错位  $1/4(a+b+c)$  穿插配置, 构成了立方  $\text{ZnS}$

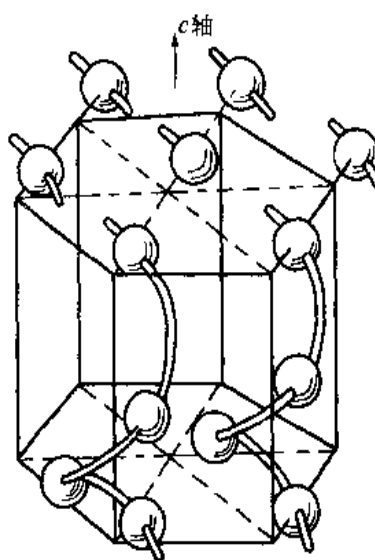


图 1-46 碲的晶体结构

的晶胞结构。故其四个 Zn 原子的坐标位置分别为  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$ 、 $(\frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4})$  和  $(\frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4})$ ，而四个 S 原子的坐标是  $(000)$ 、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$  和  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 。图 1-47 (b) 是晶胞的顶视图，即  $(001)$  晶面，图中的数字是各个原子在  $c$  轴上的相对标高位置。立方 ZnS 结构中的 Zn 和 S 的配位数都是 4，如果用 Zn 原子为中心原子，周围配置四个 S 原子，则成四面体的配置形状，四面体的四个顶角表示 S 原子所在位置；四面体的中心为 Zn 原子所在处，这时，晶胞的立方结构可改为如图 1-48 (a) 所示的以  $[\text{ZnS}_4]$  四面体表示的结构图。将此图以体对角线为轴，由倾斜转变成垂直于纸面，使四面体的一个顶角朝上，则  $[\text{ZnS}_4]$  四面体堆积如图 1-48 (b) 所示的形式，显露出 ABCABC... 的堆积方式。

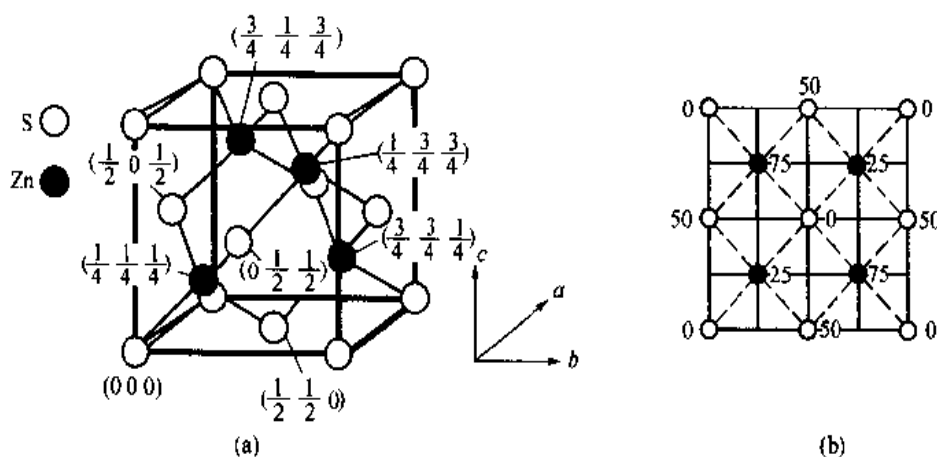


图 1-47

(a) 立方 ZnS 晶胞结构；(b) 立方 ZnS 晶胞的  $(001)$  晶面

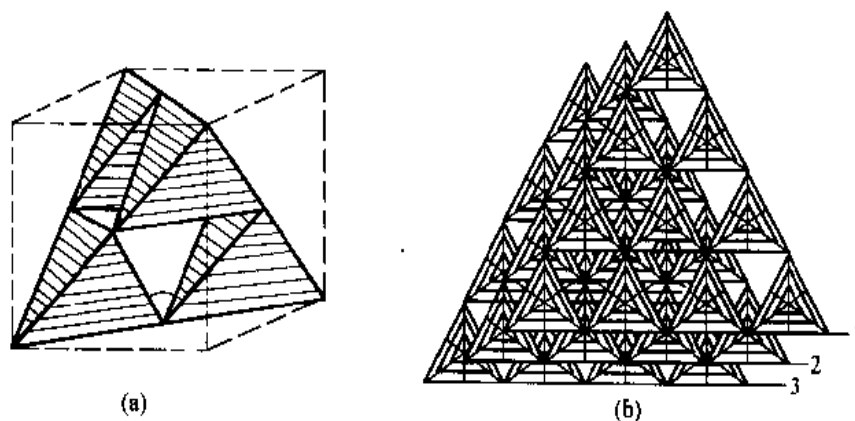


图 1-48

(a) 立方 ZnS 的  $[\text{ZnS}_4]$  结构图；(b) 立方 ZnS 结构中的  $[\text{ZnS}_4]$  层配置图

金刚石结构与单晶硅结构是最典型的共价晶体（图 1-44）。如果将立方 ZnS 结构（图 1-47）中的所有 Zn 和 S 两种原子均更换为碳原子（或硅原子），同时所有键长都等于



碳—碳单键的键长（或硅—硅单键的键长），即成为金刚石结构（或单晶硅结构）。所以，通常就称金刚石（或单晶硅）的晶体结构属于立方 ZnS 型。

图 1-49 是共价晶体  $\text{SiO}_2$  的一种变体——方石英（白硅石）的结构，它和立方 ZnS（图 1-47）是相似的。如果将立方 ZnS 结构中的 Zn 原子和 S 原子全部更换成 Si 原子，同时在每两个 Si 原子连线的中心处放置一个 O 原子，即成为方石英结构，只是配位数不同。方石英结构也属于立方 ZnS 型。

六方 ZnS 晶体结构如图 1-50 表示。它是由 Zn 原子和 S 原子的简单六方格子各一套在  $a$ 、 $b$  轴向重合，而在  $c$  轴向错位  $5/8$ ，穿插配置而成。当简单六方格子的两个 S 原子定为  $(000)$ 、 $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  时，则 Zn 原子的坐标必为  $(0 0 \frac{5}{8})$  及  $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{8})$ 。图 1-50 (b) 表明了六方晶系晶体的原子在主轴向位置的标高。六方 ZnS 结构中的两种原子的配位数都是 4，如果以  $[\text{ZnS}_4]$  四面体堆垛表明其结构，则得图 1-51 所示的配置图，图中重现 ABABAB... 的六方密堆积方式，并且明显地呈现出六方对称性的排布。

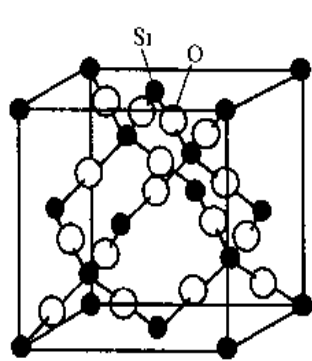


图 1-49 方石英(白硅石)结构

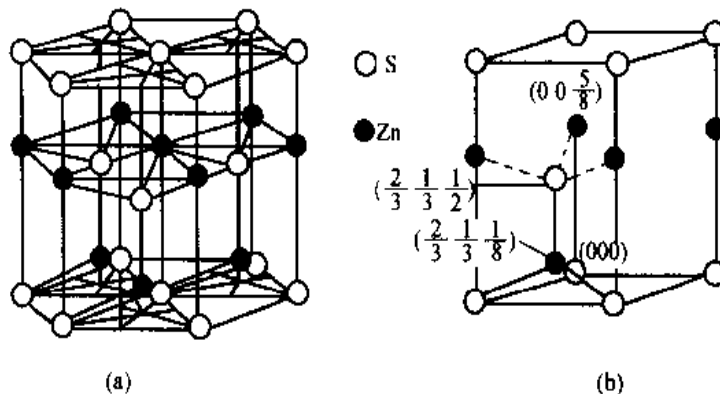


图 1-50

(a) 六方 ZnS 的晶体结构；(b) 六方 ZnS 的小晶胞结构

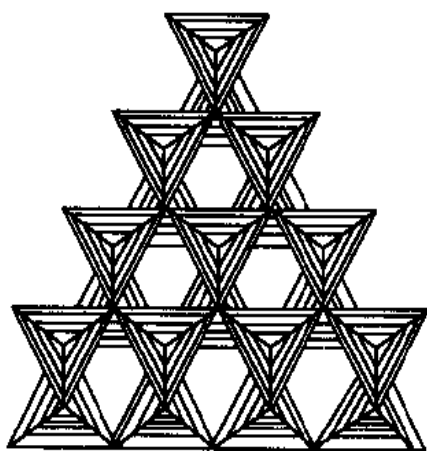


图 1-51 六方 ZnS 结构中的  $[\text{ZnS}_4]$  层配置图

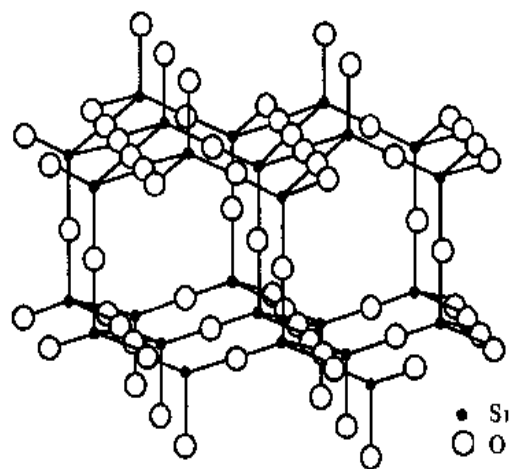


图 1-52 鳞石英的结构

鳞石英是  $\text{SiO}_2$  的一种变体，属六方晶系，其结构如图 1-52 所示。在鳞石英的结构图中，画出其六方晶胞的轮廓，就能看出与六方  $\text{ZnS}$  结构（图 1-50）的相似性，故可称鳞石英结构是属于六方  $\text{ZnS}$  型。

### 三、离子晶体

#### （一）离子堆积与泡林规则

大量的氧化物、氮化物、碳化物、硫化物和卤化物均是以离子键结合的晶体而存在，但完全由离子键合的晶体是极少的，只能说许多晶体都具有很大程度的离子键合，把它们划归到离子晶体一类中。

离子键不具方向性。离子晶体中的堆积则由离子具有的电荷数和离子的相对大小决定，为保持整个晶体的电中性，决定了构成晶体的正离子和负离子的相对数量；离子的堆积形式决定于较小的正离子半径（ $r_c$ ）与较大的负离子半径（ $r_A$ ）之比，每个正离子倾向于由尽可能多的负离子包围它，限制的条件是：负离子之间既不重叠，但又与中心的正离子相接触。于是，设想离子晶体内部的结构是这样：负离子有规律地在三维空间成紧密堆积；正离子有规律地分布在负离子堆积体的空隙中。可以说，最常见的负离子三维密堆积和前述的金属原子晶体中等大球体密堆积相同或相似，甚至更简单。

以一个正离子为中心，周围配置着最邻近的数个负离子，将这些配位的各个负离子的中心连接起来，则成一个多面体，称负离子配位多面体。配位多面体的形状取决于负离子的数量多少，或为正四面体，或为正八面体，或其他形状；配置于正离子周围的负离子数（即正离子配位数）又为正、负离子的半径比（ $r_c/r_A$ ）大小所决定。所以，正、负离子的半径比，正离子配位数和配位多面体形状三者之间是互相相关的，其关系列于表 1-9。负离子配位多面体的形状示于图 1-53 中。

表 1-9 正、负离子半径比，正离子配位数和配位多面体形状之间的关系

$r_c/r_A$	正离子配位数	配位多面体类型	举例
0~0.155	2	线性	$\text{CO}_2$
0.155~0.225	3	三角形	$\text{B}_2\text{O}_3$
0.225~0.414	4	四面体	$\text{SiO}_2$
0.414~0.732	6	八面体	$\text{TiO}_2$
0.732~1.0	8	立方体	$\text{CsCl}$

注：这里只是正离子配位数，负离子配位数要由泡林规则计算得到

实际上，离子晶体形成晶体结构应该满足的条件可以用泡林规则来进行分析。

对晶体结构长期鉴定的基础上，泡林提出了五项规则。这些规则对复杂的离子晶体结构的理解上具有非常重要的实际意义。

泡林第一规则：围绕每一个正离子，负离子的排列是占据一个多面体的各顶角位置。正、负离子的间距决定了离子半径的总和；正离子配位数决定于正、负离子半径的比率。

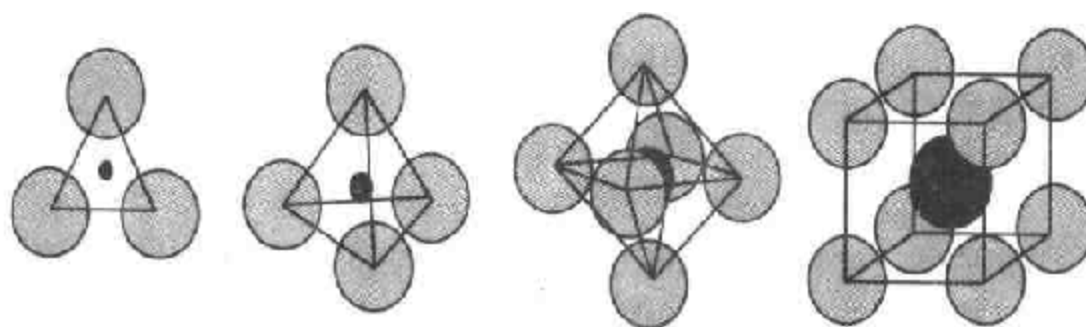


图 1-53 正离子周围的负离子配位多面体形状

泡林第二规则，也称静电价规则：处于最稳定状态的离子晶体，其晶体结构中的每一个负离子所具有的电荷恰恰被所有最邻近的（相互接触的）正离子联系于该负离子的静电价键所抵消。一个阳离子贡献给它周围负离子配位体中一个阴离子的静电键强 EBS（在忽略键长等其他因素的影响时）可用下式表示： $EBS = Z/CN$ 。其中  $Z$  为这个阳离子的电价， $CN$  为这个阳离子的配位数。

泡林第三规则，也称负离子配位多面体的共棱和共面规则：共棱数愈大，尤其是共面数愈大，则离子排列趋于愈不稳定。

泡林第四规则：高电价和低配位数的正离子，具有尽可能相互远离的趋向；含有此类中心正离子的配位多面体尽可能彼此互不联接。

泡林第五规则，又称节约规则：所有相同的离子，在可能范围内，它们和周围的配位关系往往是相同的。换句话说，在同一晶体中，本质上不同组成的构造亚单元的数目趋向于最低值。

## （二）典型离子晶体结构分析

根据正、负离子的不同及根据正离子所含种类的多少，离子晶体可以有  $A_mX_n$ 、 $AB_mX_n$  以及更复杂的形式等。其中  $A$ 、 $B$  表示正离子， $X$  为负离子，下标  $m$ 、 $n$  分别为对应分子式中正、负离子的个数。

### 1. NaCl 晶体

氯化钠属于立方晶系  $Fm\bar{3}m$  空间群，为  $AX$  型，是面心立方结构， $Na$  和  $Cl$  的泡林电负性值分别为 0.93 和 3.16，两者的电负性差达 2.23，因而  $Na$  和  $Cl$  之间形成了离子键。氯离子和钠离子的泡林离子半径已知分别为 1.81 和 0.98，因而可以求得  $r_{Na^+}/r_{Cl^-} = 0.54$ 。根据泡林第一规则  $Na$  和  $Cl$  形成八面体配位。另一方面，由于  $Na^+$  贡献给周围每个  $Cl^-$  的电价为  $1/6$ ，从泡林第二规则可知，为了电价平衡， $Cl^-$  的周围必须有六个  $Na^+$  离子包围。图 1-54 所示为  $NaCl$  晶体结构，其中，正离子  $Na^+$  为六个负离子  $Cl^-$  所配位；同样， $Cl^-$  也被六个  $Na^+$  包围，负离子  $Cl^-$  表现为所有这些正八面体型的负离子配位多面体所共享的一个多面体的顶角。每个氯离子的一价负电荷被价强度为  $1/6$  的六个  $Na-Cl$  键所抵消，结构的位能处于最小值，面晶格能相当大，故  $NaCl$  晶体是最稳定结构。

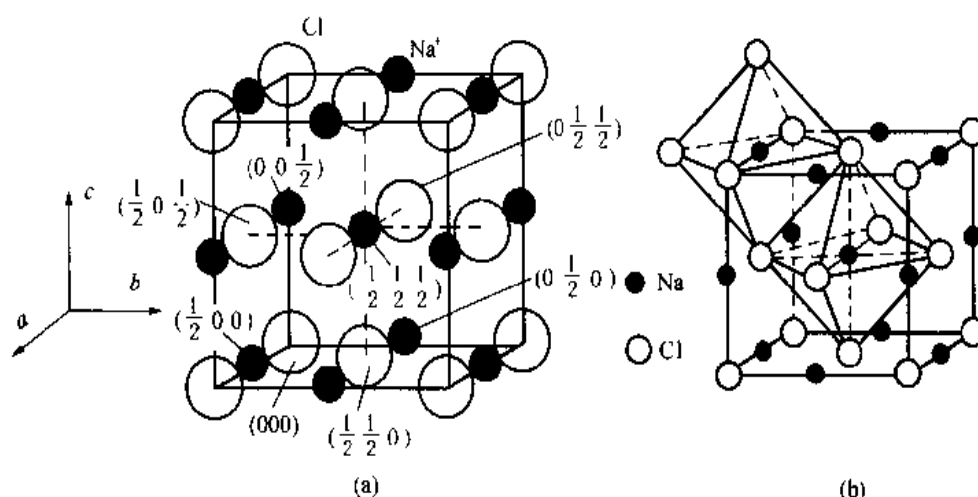


图 1-54 NaCl 晶体的立方晶胞结构

## 2. BaTiO<sub>3</sub> 晶体

BaTiO<sub>3</sub> 属于 ABX<sub>3</sub> 型，具有假立方体形结构，在低温时转变为斜方晶系 Fcmn 空间群。ABX<sub>3</sub> 结构中当 A 和 X 的尺寸接近，A 和 X 将形成最紧密堆积，且根据泡林第一规则可知 B 处在四面体或八面体间隙中。由于 A 为阳离子，X 为阴离子，因此在将 A 和 X 以密堆形式排布时，还必需满足 A 仅被 X 全部包围的条件。实际上，若对于 A-X 和 A-X<sub>2</sub> 这两种化合物，即使满足 A 仅被 X 全部包围的条件也不可能排成最紧密堆积，只有对 A-X<sub>3</sub> 化合物才能实现这种条件下的密堆积。也即具有一种以上阳离子的离子化合物，阳离子的排布必需满足泡林第四规则。在这种结构中，没有 X 的四面体空隙，X 的八面体空隙也只有正常最紧密排列的三分之一。

图 1-55 为 BaTiO<sub>3</sub> 结构图，A、B 和 X 的摩尔比为 1:1:3，由于 Ba<sup>2+</sup> (1.35 Å) 和 O<sup>2-</sup> (1.36 Å) 尺寸非常接近，且电价也平衡，所以 BaTiO<sub>3</sub> 形成上述结构，Ba 和 O 共同形成密堆积，Ti 离子处在氧的八面体间隙中。且根据泡林第三规则，Ti 离子的八面体配位（即氧八面体）如图 1-56 所示，以共角堆积排列。

## 3. 其他离子晶体

CsCl 属立方晶系 Pm3m 空间群，为 AX 型化合物。Cs<sup>+</sup> 离子的  $r_C = 1.69 \text{ Å}$ ，Cl 离子  $r_A = 1.81 \text{ Å}$ 。CsCl 离子晶体中的正、负离子半径比  $r_C/r_A = 0.933$ ，预计其正离子配位数为 8。图 1-57 是 CsCl 结构的立方晶胞，Cs<sup>+</sup> 离子周围有八个排成立方的 Cl 离子。这种晶

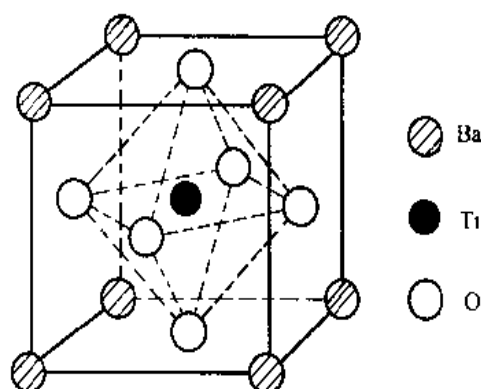


图 1-55 BaTiO<sub>3</sub> (钙钛矿型) 晶体结构

体的预计配位数与现实结构配位数是完全符合的。由图可见， $\text{Cs}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子的简单立方格子各一套，以  $1/2 (a + b + c)$  相错穿插，构成  $\text{CsCl}$  晶胞结构， $\text{Cl}^-$  离子坐标为  $(000)$ ，则  $\text{Cs}^+$  必位于  $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ 。应将  $\text{CsCl}$  作体心立方结构看待。

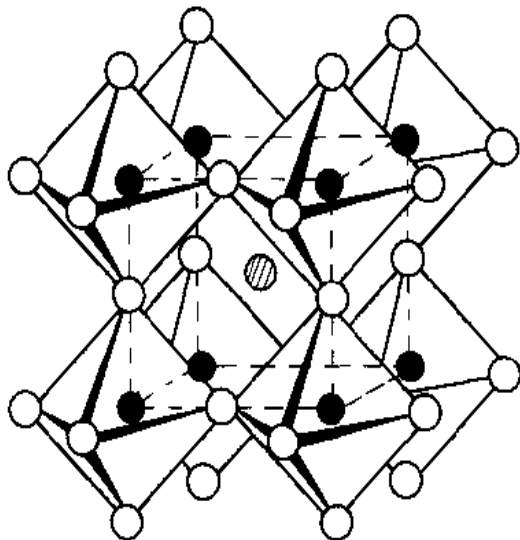


图 1-56  $\text{BaTiO}_3$  (钙钛矿型) 晶体结构中的氧八面体

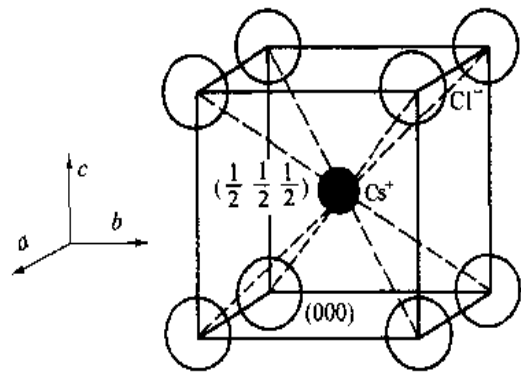


图 1-57  $\text{CsCl}$  结构的立方晶胞

尖晶石属立方晶系  $\text{Fd}3\text{m}$  空间群，如图 1-58 所示，为  $\text{AB}_2\text{X}_4$  型化合物。在尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 中， $\text{O}^{2-}$  作面心立方最紧密堆积排列， $\text{O}^{2-}$  离子周围最邻近的是一个  $\text{Mg}^{2+}$  和三个  $\text{Al}^{3+}$  正离子；同时， $\text{O}^{2-}$  离子是一个配位四面体  $[\text{MgO}_4]$  和三个  $[\text{AlO}_6]$  配位八面体的公共顶角。于是，一个  $\text{O}^{2-}$  离子的两价负电荷被价强度为  $2/4$  的一个  $\text{Mg}-\text{O}$  键与价强度为  $3/6$  的三个  $\text{Al}-\text{O}$  键所抵消，满足泡林第二规则。尖晶石晶胞中含有八个“分子”，即  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ ， $\text{Mg}^{2+}$  占有全部四面体空隙的八分之一， $\text{Al}^{3+}$  占有全部八面体空隙的二分之一。图 1-58 (a) 表示尖晶石的晶胞，它可看作是八个小块拼合而成，小块中质点的排列有两

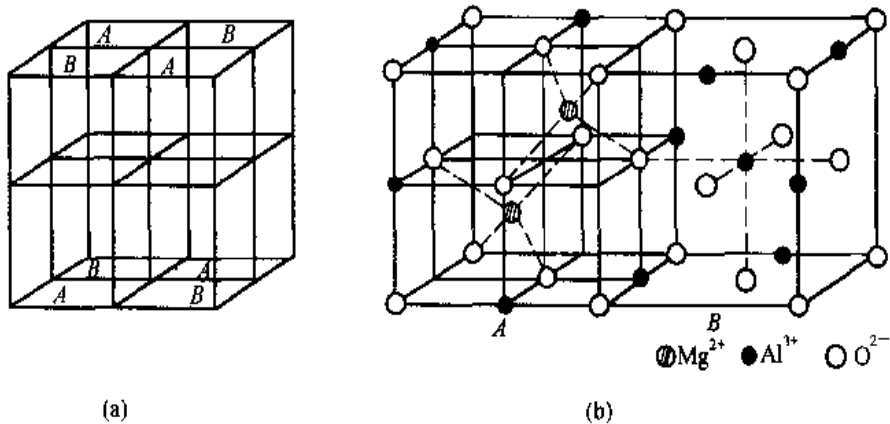


图 1-58 尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 的结构



种情况，分别注以A块和B块，如图1-58(b)所示。A块中显示 $Mg^{2+}$ 占有四面体空隙，B块中显示 $Al^{3+}$ 占有八面体空隙的情况。将A块和B块按图1-58(a)中的位置堆砌起来即可获得尖晶石的完整晶胞。

除典型的晶体结构外，其他如 $AX_2$ 结构类型中的 $CaF_2$ （萤石）、 $TiO_2$ （金红石）； $A_2X_3$ 结构类型中的 $Al_2O_3$ （刚玉）等。表1-10列出了典型晶体结构的分类。

表 1-10 以负离子堆积方式分组的简单离子晶体结构

负离子堆积方式	正负离子的配位数	正离子占据的空隙位置	结构类型	实 例
立方最密堆积	6 6 AX	全部八面体	NaCl型	$MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $MnO$ 、 $FeO$ 、 $CoO$ 、 $NiO$ 、 $NaCl$
立方最密堆积	4 4 AX	$\frac{1}{2}$ 四面体	闪 锌 矿	$ZnS$ 、 $CdS$ 、 $HgS$ 、 $BeO$ 、 $SiC$
立方最密堆积	4 8 $A_2X$	全部四面体	反萤石型	$Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Rb_2O$
扭曲了的立方最密堆积	6 3 $AX_2$	$\frac{1}{2}$ 八面体	金红石型	$TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $GeO_2$ 、 $PbO_2$ 、 $VO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $MnO_2$
六方最密堆积	12 6 6 $ABO_3$	$\frac{1}{4}$ 八面体 (B)	钙钛矿型	$CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ $PbZrO_3$ 、 $SrZrO_3$
立方最密堆积	4 6 4 $AB_2O_4$	$\frac{1}{8}$ 四面体 (A) $\frac{1}{2}$ 八面体 (B)	尖晶石型	$MgAl_2O_4$ 、 $FeAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $FeCr_2O_4$
立方最密堆积	4 6 4 $B(AB)O_4$	$\frac{1}{8}$ 四面体 (B) $\frac{1}{2}$ 八面体 (AB)	反尖晶石型	$FeMgFeO_4$ 、 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$
六方最密堆积	4 4 AX	$\frac{1}{2}$ 四面体	纤锌矿型	$ZnS$ 、 $BeO$ 、 $ZnO$ 、 $SiC$
扭曲了的六方最密堆积	6 3 $AX_2$	$\frac{1}{2}$ 八面体	碘化镉型	$CdI_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$
六方最密堆积	6 4 $A_2X_3$	$\frac{2}{3}$ 八面体	刚 玉 型	$\alpha-Al_2O_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $V_2O_3$
简单立方	8 8 AX	全部立方体空隙	CsCl型	$CsCl$ 、 $CsBr$ 、 $CsI$
简单立方	8 4 $AX_2$	$\frac{1}{2}$ 立方体空隙	萤 石 型	$ThO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $UO_2$ 、 $ZrO_3$



#### 四、硅酸盐晶体

硅酸盐是地表含量最丰富的材料，硅酸盐矿物是制造传统无机材料如陶瓷、玻璃、耐火材料的最基本原料。因此，了解硅酸盐的结构与结晶化学对应用硅酸盐是非常重要的。硅酸盐结构是多种多样的，如氧化硅具有多型性，典型的就方石英（图 1-49）和鳞石英（图 1-52）。前者具有闪锌矿结构，后者则为纤锌矿结构。方石英的密度略比鳞石英高。其他硅酸盐矿物也都是在氧化硅的基础上发展起来的，简单说，硅酸盐矿物是氧化硅中的 Si 被其他元素取代后的变体，具有不同的晶型结构。

##### （一）硅酸盐的分类

在硅酸盐矿物中，晶体结构的基本单元是  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  多面体，如图 1-59 所示， $\text{Si}^{4+}$  离子的配位数是 4。在硅酸盐中  $\text{SiO}_4$  四面体通过共顶连接，而不是通过共棱和共边连接，满足泡林第三规则。 $\text{SiO}_4$  这种共顶连接与  $\text{TiO}_6$  的共棱连接及  $\text{CsCl}_8$  的共面连接比较绘于图 1-60 中。表 1-11 是这些多面体连接的特征参数。可见，硅酸盐结构在很大程度上决定于四面体单元是如何连接的，特别是当其他阳离子与硅酸盐结构中的 Si 共同存在时。

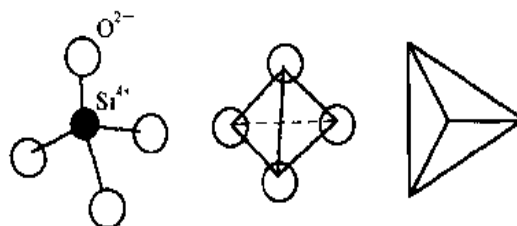


图 1-59  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  多面体结构示意图

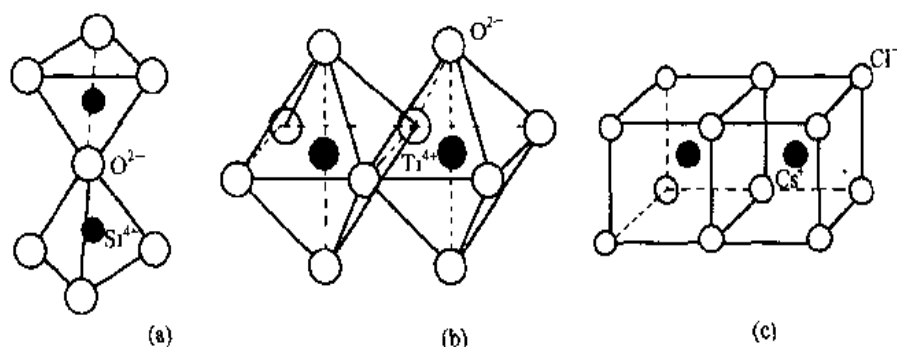


图 1-60 多面体的排列方式

(a)  $\text{SiO}_2$  -  $[\text{SiO}_4]$  四面体的共顶连接；(b)  $\text{TiO}_2$  -  $[\text{TiO}_6]$  八面体的共棱连接；(c)  $\text{CsCl}$  -  $[\text{CsCl}_8]$  的共面连接

表 1-11  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CsCl}$  连接多面体的特征参数

连接模式	共 顶	共 棱	共 面
晶体结构	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{CsCl}$
阳离子配位数 (CN)	$\text{CN}(\text{Si}^{4+}) = 4$	$\text{CN}(\text{Ti}^{4+}) = 6$	$\text{CN}(\text{Cs}^+) = 8$
阳离子与阴离子的半径比	$\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0.29$	$\frac{r_{\text{Ti}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = 0.48$	$\frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = 0.89$
阳离子半径	$r_{\text{Si}^{4+}} = 0.41 \text{ \AA}$	$r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.68 \text{ \AA}$	$r_{\text{Cs}^+} = 1.69 \text{ \AA}$
键强	$\text{EBS} = 1.0$	$\text{EBS} = 2/3$	$\text{EBS} = 1/8$

硅酸盐的基本单元是  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体。硅酸盐是掺入改性阳离子后，氧化硅结构的变化构型，因此可以根据  $\text{SiO}_2$  四面体的排列方式对其进行总体分类。图 1-61 描述了氧化硅四面体的排列情况，可以有岛状、链状（单链及双链）、层状或三维骨架结构。

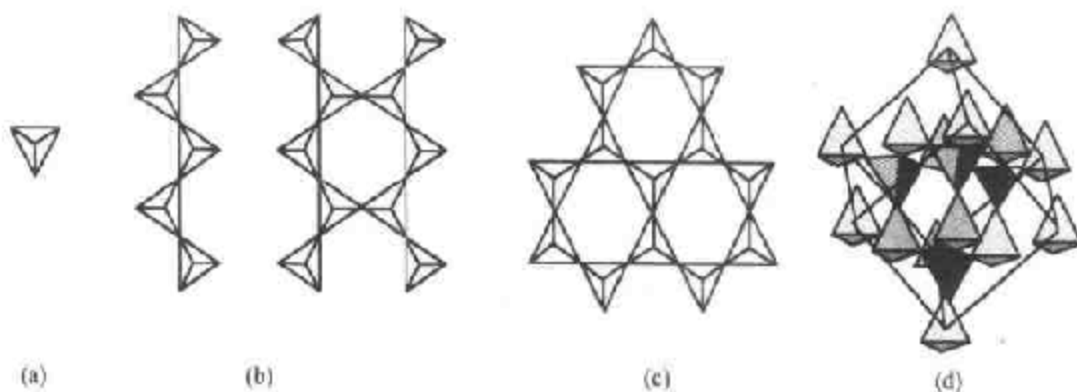


图 1-61 氧化硅四面体的排列方式  
(a) 岛状；(b) 单链及双链；(c) 层状；(d) 三维骨架结构

岛状硅酸盐结构中所有四面体之间是分离的。氧四面体是通过其他调节阳离子相互连接，而不是通过四面体上的氧直接相互连接，因而其中  $\text{SiO}_4$  四面体的  $-4$  价电荷必须与这些调节阳离子的电价平衡。若阳离子的电价是  $m$ ，每个 Si 所对应的调节阳离子数必须是  $4/m$ ，因为每个 Si 阳离子对应的四面体周围给出了  $-4$  价电荷。所以对二元（含两种正离子）岛状硅酸盐系统的通式是  $\text{X}_{4/m}^m \text{SiO}_4$ 。典型的岛状硅酸盐是硅铍石 ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ) 和锆英石 ( $\text{ZrSiO}_4$ )。更进一步，可以写出岛状硅酸盐结构的通式为  $\text{R}_y^x \text{Si}_z\text{O}_n$ ，且结构满足  $x \times y \geq 4z$  (或  $\frac{\text{其他阳离子的电荷数}}{\text{Si 的数目}} \geq 4$ )。其中  $x$  为调节阳离子的电价， $y$  为通式中调节阳离子的数目， $z$  为化学式中 Si 的数目， $n$  为化学式中 O 的数目。该式也可简化成

$$\frac{\sum_{\text{R} \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}}}{N_{\text{Si}}} \geq 4 \quad (1-30)$$

单链硅酸盐结构中，每个四面体与邻近两个四面体相连。在这种连接中，每个四面体给出  $-2$  价电荷，这些电荷需由带正电荷的调节阳离子来平衡。如阳离子的电价是  $m$ ，则单链硅酸盐中每个 Si 原子所需调节阳离子数必须是  $2/m$ 。因此，二元单链型硅酸盐的通式为  $\text{X}_{2/m}^m \text{SiO}_3$ ，典型例子如顽辉火石 ( $\text{MgSiO}_3$ ) 和正铁硅酸盐 ( $\text{FeSiO}_3$ )。最终，单链硅酸盐的形成条件可表示为  $\text{R}_y^x \text{Si}_z\text{O}_n$ ，其中满足  $x \times y = 2z$ 。也可简化成

$$\frac{\sum_{\text{R} \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}}}{N_{\text{Si}}} = 2 \quad (1-31)$$

同样,也可得到双链、层状和骨架状硅酸盐结构的表达式分别为

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_S} = 1.5 \quad (\text{双链硅酸盐}) \quad (1-32)$$

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_S} = 1.0 \quad (\text{层状硅酸盐}) \quad (1-33)$$

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R}{N_S} < 1.0 \quad (\text{骨架状硅酸盐}) \quad (1-34)$$

影响实际硅酸盐晶体结构的其他因素还有调节阳离子的电荷及配位数,  $O^{2-}$  离子与阳离子的键合形式, 以及阳离子或阴离子的同晶(类晶)取代。同晶取代的条件如下:

(1) 离子(或原子)尺寸相差必须在 15% 以内

如:  $Na^+$  可以取代  $Ca^{2+}$ , 但不能取代  $Ba^{2+}$

(2) 离子电荷差不易太大

如:  $Ca^{2+}$  可取代  $Zr^{4+}$ ;  $Y^{3+}$  可取代  $Zr^{4+}$ , 但  $Li^+$  不能取代  $Zr^{4+}$  或  $Si^{4+}$

(3) 取代必须与现有配位数结构相容

$Ca^{2+} \longrightarrow Zr^{4+}$ ;  $CN=8$

$Fe^{2+} \longrightarrow Mg^{2+}$ ;  $CN=6$

$Al^{3+} \longrightarrow Si^{4+}$ ;  $CN=4$

(二) 硅酸盐矿物结构

1. 岛状结构硅酸盐

这类硅酸盐中  $[SiO_4]$  四面体单元是分离的, 不存在连接四面体的桥氧, 连接只通过调节阳离子实现。根据调节阳离子的电价不同, 这种正硅酸盐可以分为:

(1) 二价阳离子 ( $Be^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...), 通式:  $R_2^{2+} SiO_4$  - 矿物, 如硅铍石, 橄榄石, 钙正硅酸盐矿物。

(2) 三价阳离子 ( $Al^{3+}$  ...), 通式:  $R_2^{3+} O^{2-} \cdot SiO_4$  - 矿物, 如铝硅酸盐。

(3) 四价阳离子 ( $Zr^{4+}$ ,  $Th^{4+}$  ...), 通式:  $R^{4+} SiO_4$  - 矿物, 如锆英石矿。

(4) 复合离子, 通式:  $R_3^{2+} R_2^{3+} (SiO_4)_3$  - 矿物, 如石榴石;

通式:  $R_2^{3+} Si(OH, F)_2 O_4 [Al_2 (F_2) SiO_4 \text{ 或 } Al_2 (F, OH)_2 SiO_4]$  - 矿物, 如黄玉矿。

在 (2) 的情况中, 调节阳离子不仅要连接  $(SiO_4)^{4-}$  四面体, 还与其他阳离子多面体相接; 在 (4) 的情形中, 黄玉矿中存在的  $OH^-$  和  $F^-$  阴离子连接到调节阳离子上, 中和了一部分  $(SiO_4)^{4-}$  四面体周围的负电荷。考虑到这些阴离子对调节阳离子正电荷的影响, 式 (1-30) 可进一步改写为

$$\frac{\sum_{R \neq Si} \sigma_R - N_{OH, F}}{N_S} \geq 4 \quad (1-35)$$

其中  $N_{\text{OH},\text{F}}$  是化学式中  $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  的总数。同样,  $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  阴离子用于其他类型的硅酸盐中, 式 (1-31)、(1-32)、(1-33)、(1-34) 也应作类似的调整。

锆英石是典型的岛状结构硅酸盐矿物, 属  $\text{I}4_1/\text{amd}$  空间群。锆英石结构中的  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  四面体孤立存在, 它们之间通过  $\text{Zr}^{4+}$  连接起来。每个  $\text{Zr}^{4+}$  填充在八个氧围成的空隙中, 其结构如图 1-62 所示。

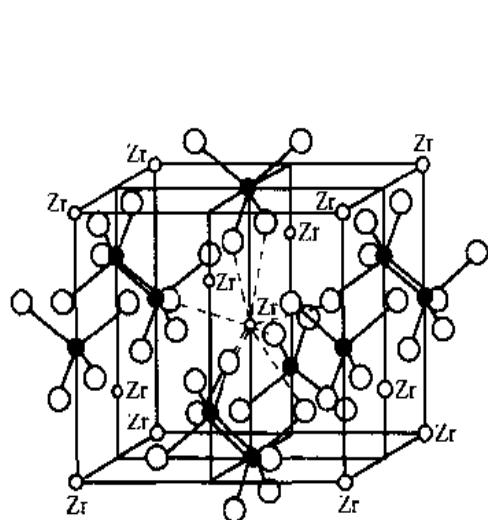


图 1-62 锆英石的结构

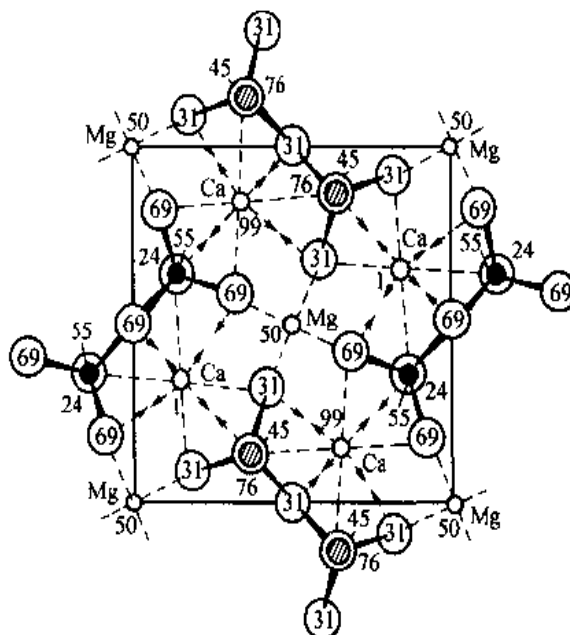


图 1-63 镁方柱石的结构

## 2. 焦硅酸盐及环状结构硅酸盐

焦硅酸盐是一类每两个  $\text{SiO}_4$  四面体只存在一个桥氧的硅酸盐, 也即以  $\text{Si}_2\text{O}_7$  作为一个岛单元形成的岛状硅酸盐, 各个  $\text{Si}_2\text{O}_7$  单元间必需通过其他阳离子相连接。为了平衡负电荷, 每个  $\text{Si}_2\text{O}_7$  必需有 +3 价的正电荷与之对应。因而对这一类的硅酸盐的化学式, 若为三价阳离子系统, 应是  $\text{R}_2^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 若为二价阳离子系统则为  $\text{R}_3^{2+}\text{Si}_2\text{O}_7$ , 或者对于含有  $\text{OH}^-$  或  $\text{F}^-$  离子的系统, 也可以下式表示

$$\frac{\sum_{\text{R} \neq \text{Si}} \sigma_{\text{R}} - N_{\text{OH},\text{F}}}{N_{\text{Si}}} = 3 \quad (1-36)$$

铈钼石 ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 以及镁方柱石 ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , 图 1-63) 就属于这类硅酸盐矿物, 但这类硅酸盐矿物是较少的。

环状硅酸盐是一类每个硅氧四面体中都有两个是桥氧的硅酸盐, 如图 1-64 所示为三元、四元和六元环的示意图, 五元环还没有发现。这些环不再与其他  $\text{SiO}_4$  直接相连, 而是通过其他阳离子来连接及平衡电荷, 因此这是一类以这些环作为岛结构的岛状硅酸盐。

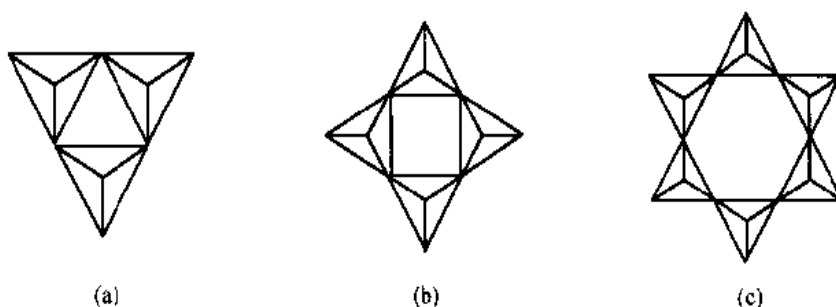


图 1-64 环状硅酸盐结构示意图

(a) 三元  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ; (b) 四元  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ; (c) 六元  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$  是一种三元环状结构硅酸盐的例子，其中两个正离子  $\text{Ti}^{2+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的 +6 价正电荷正好与三元环  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$  上的 -6 价净负电荷平衡，也满足式 (1-31)。

已知的四元环结构硅酸盐不多，有一种叫斧石  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{BSi}_4\text{O}_{15}(\text{OH})]$ ， $\text{B}^{3+}$  在这里形成了三角形的  $(\text{BO}_3)^{3-}$  单元，通常这个单元从  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  分离出来，起到了 OH 离子的作用，抵消了用来中和  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  负电荷的那些阳离子的部分正电荷效应，所以其形成条件的关系式变为如下形式

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si}, \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}, \text{F}}}{N_{\text{Si}}} = 2 \quad (1-37)$$

其中  $N_B$  为化学式中硼阳离子的数目。

典型的六元环硅酸盐有绿宝石  $(\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18})$ ，堇青石  $[\text{Al}_3\text{Mg}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}]$  及电石  $[\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4]$ 。其中堇青石的六元环中有一个硅氧四面体被  $\text{AlO}_4^{5-}$  所替代，也即只有三个  $\text{Al}^{3+}$  可以用来中和 Si 四面体的负电荷，同时 Si 被 Al 取代又增加了硅氧四面体的负电荷。因而，对环状硅酸盐，式 (1-37) 变为

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si}, \text{Al}(t), \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}, \text{F}} - N_{\text{Al}(t)}}{N_{\text{Si}, \text{Al}}} = 2 \quad (1-38)$$

式中  $\text{Al}(t)$  表示的是在四面体中的  $\text{Al}^{3+}$  阳离子， $N_{\text{Al}(t)}$  表示取代  $\text{Si}^{4+}$  的  $\text{Al}^{3+}$  离子数。式 (1-38) 的左边是相关化学式的一个判据，既适用于环状硅酸盐，又适用于其他类型的硅酸盐。

### 3 链状结构硅酸盐

链状硅酸盐一般有单链和双链。辉石类矿物是单链硅酸盐，链之间通过调节阳离子相连接，典型表达式为  $\text{AB}(\text{Si}_2\text{O}_6)$  或  $\text{BSiO}_3$ ，A 位的阳离子有 8 配位，但一般没有离子填充，所以常是空的；B 位则常被  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Ni}^{2+}$ ， $\text{Li}^+$ ， $\text{Al}^{3+}$  阳离子占据。这种结构中，Si 可以有少量的被  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Al}^{3+}$  离子取代，辉石结构如图 1-65 所示。在单链硅酸盐中，每个四面体有

两个净-2 电价必需由其他阳离子来平衡,因而这种结构的化学式应该满足式(1-38)关系。单链硅酸盐与环状硅酸盐的不同之处仅在于前者的化学式中 Si 的数量是 1 或 2 而后者是 3 以上。因而这两种硅酸盐虽然都满足式(1-38)的条件,但可以通过它们化学式的不同来区别。

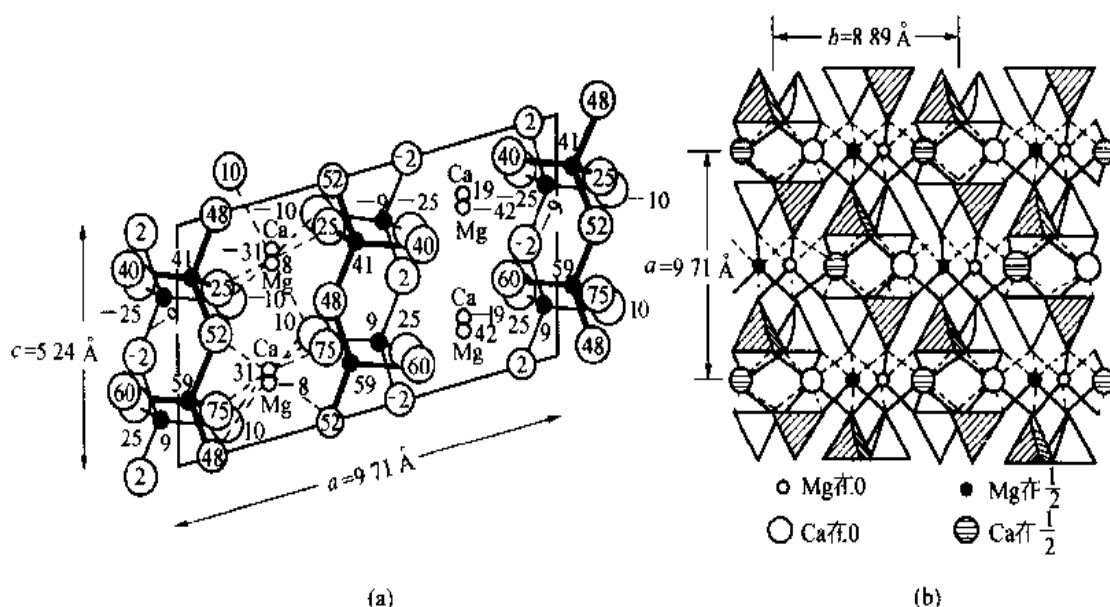


图 1-65 单链硅酸盐(透辉石,  $\text{CaMgSiO}_6$ )结构图

闪石类矿物属于双链硅酸盐,其中每个硅氧四面体提供 1.5 个负电荷,因而双链硅酸盐可用下式表示

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si, Al}(x), \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH, F}} - N_{\text{Al}(x)}}{N_{\text{Si, Al}}} = 1.5 \quad (1-39)$$

典型的双链硅酸盐矿物如透闪石  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ , 结构如图 1-66 所示, 其中方框表示一个晶胞。透闪石的空间群是  $C 2/m$ , 属单斜晶系,  $c$  轴与链同一方向, 双链则  $a$  轴方向堆积, 由于每个晶胞中包含上下两层同分子式但不同排列方式的单元, 所以其化学式可表示为  $[\text{R}_2^{3+} \text{R}_2^{2+} (\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]_2$ 。与式(1-39)相联系, 晶体中  $\text{OH}^-$  与 Si 不接触而且还减少了用来平衡硅氧四面体负电荷的其他阳离子的有效正电荷。直闪石  $[(\text{Mg, Fe})_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$  和角闪石  $[\text{Ca}_2(\text{Mg, Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$  都属这类双链硅酸盐矿物, 且满足式(1-39)。它们也是一些最重要的石棉矿。有些闪石矿物具有成纤行为, 可以沿其解理方向分离。 $\text{R}^{3+}$ 、 $\text{R}^{2+}$  及 Si 的配位数分别是 8、6 和 4。

#### 4. 层状结构硅酸盐

首先有必要区别一下“原始层”(sheet)与“组合层”(layer)的概念。这两种层都是指某些重复单元在层面上的扩展, 所以原始层的结构是均一的, 而组合层可以是单一原始层



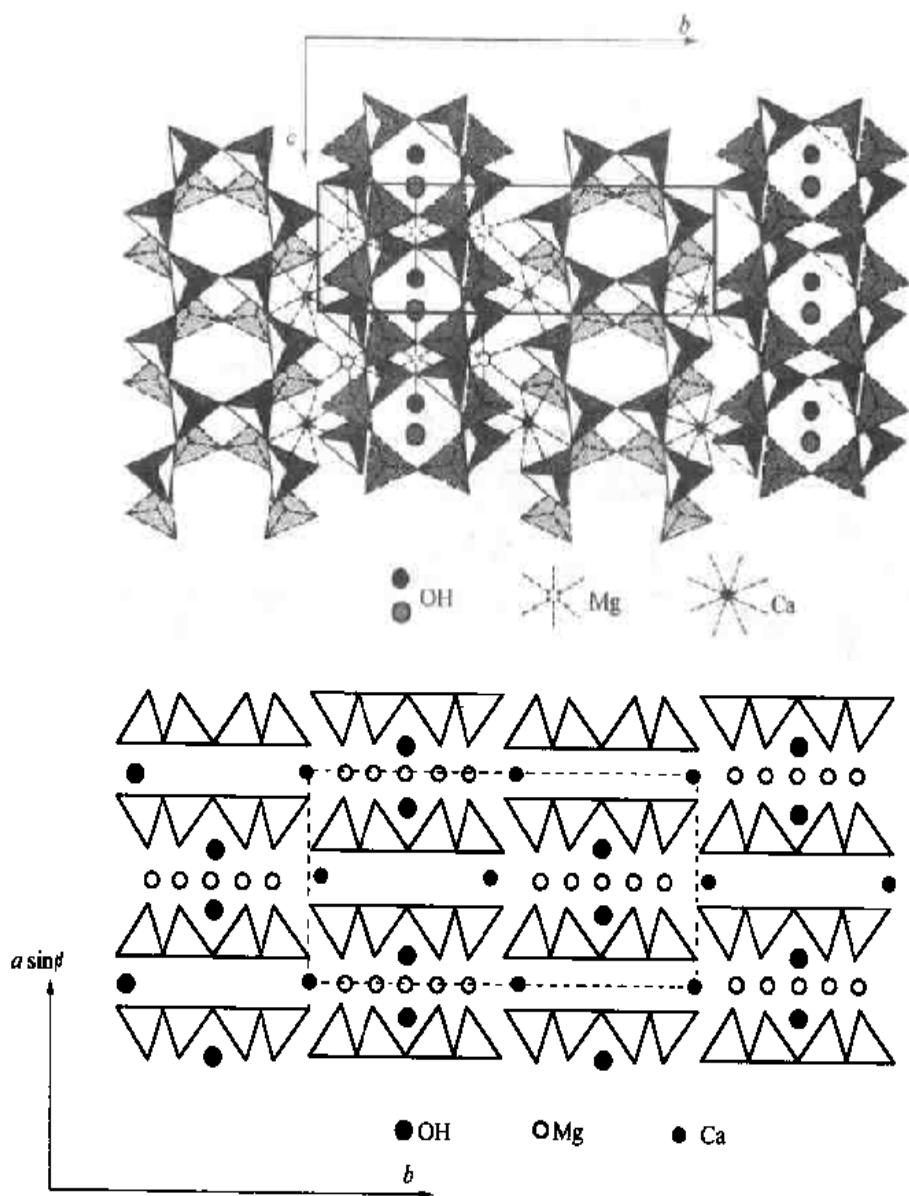


图 1-66 双链硅酸盐透闪石 $[\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2]$ 的晶体结构

也可以是多个不同类型的原始层所组成。原始层和组合层与其相邻的原始层和组合层之间的结合情况也是不同的。例如，有两种不同类型的原始层 A 和 B，交替排列成—ABAB—，则 A—B 和 B—A 的键合模式就不同，层 B 与相邻两个 A 层的键合环境就是不一样的。然而，如果把—[AB]—考虑成一种组合层，则任两个相邻组合层之间的键合环境总是相同的。组合层或简称层状硅酸盐就是这种由  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  为重复单元的四面体原始层所组成，如图 1-67 所示。

在硅酸盐原始层中  $[\text{SiO}_4]$  四面体形成了锥形山峰式的原始层，每个四面体有一个非桥氧，其他桥氧形成了六方结构的基面， $\text{OH}^-$  在六方氧环的中心。这个四面体原始层通常与

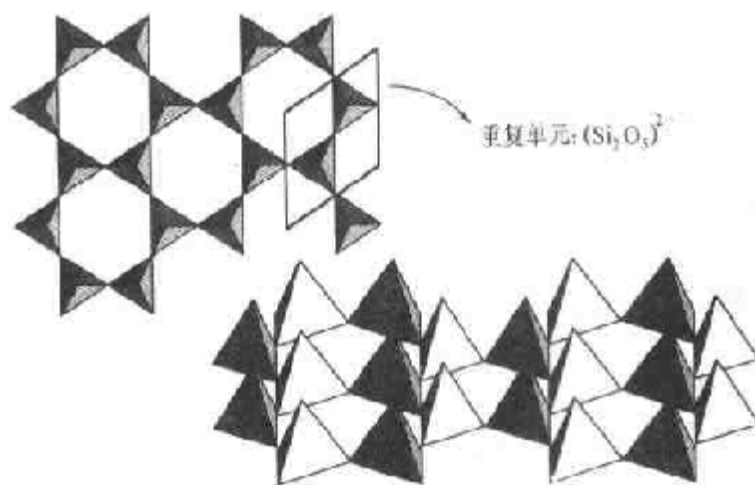


图 1-67 硅氧四面体原始层结构

调节层水镁石 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和水铝矿 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 键合。水镁石和水铝矿有相同的  $\text{OH}^-$  密堆结构，Mg 和 Al 位于八面体位置。由于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子的电荷不同，水铝矿中三分之二的八面体位置被填充，而水镁石中则所有八面体位置都被填充。层状硅酸盐中具有水铝矿层的称二八面体硅酸盐，而具有水镁石层的称三八面体硅酸盐。

层状硅酸盐的另一种分类方法就是看  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  是堆在水镁石或水铝矿八面体层的两侧还是一侧。如果是一个四面体原始层堆在八面体层上，这种硅酸盐称为单层硅酸盐；如果八面体层的两侧都堆有原始四面体层，这种硅酸盐称为双层硅酸盐。

单层硅酸盐的层与层之间是靠弱的范德瓦耳斯力键合的，因此这种层结构能够在层与层之间发生解理；同样一个层内的八面体层和四面体层之间由于不同的阴离子空间和两个不同类型原始层之间的失配而有应力存在，这种应力通常使单层或双层硅酸盐只以细晶形式存在。图 1-68 和图 1-69 所示分别是单层硅酸盐高岭石 $[(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 及单层硅酸盐水合硅酸镁石棉 $[(\text{OH})_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5]_2$ 的结构图。高岭石是一种含原始层水铝矿的二八面体单层硅酸盐，有时少量的 Al 可以取代 Si，由于层内应力的产生，使其以非常细的颗粒形式存在，是一种主要的且非常纯的粘土矿物，也是陶瓷器皿中的一种主要组成；水合硅酸镁石棉是一种具纤维性的主要石棉矿，这种纤状特性的层状硅酸盐（有些还具有典型的片状形貌）与晶体本身的结构特点有关。水合硅酸镁石棉是一种三八面体单层硅酸盐，与高岭石相比，其水铝矿原始层在这儿被水镁石层所取代，这种取代正是这两种材料形貌不同的主要原因。高岭石中，四面体和八面体原始层之间的失配小；而在水合硅酸镁石棉中，由于八面体中的  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.50 \text{ \AA}$ ) 被  $\text{Mg}^{2+}$  ( $0.65 \text{ \AA}$ ) 所取代，后者较大的离子尺寸引起了四面体和八面体原始层之间的失配增大，这种大的失配通过层的较大弯曲被结构所接纳，从而形成纤维（约  $100 \text{ \AA}$ ）。这种不同形貌的示意图如图 1-70 所示。

双层硅酸盐是在单层硅酸盐结构的基础上在水镁石（水铝矿）层的另一侧多了一层硅氧

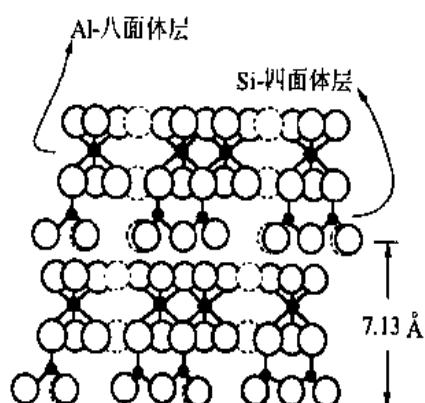


图 1-68 高岭石 $[(OH)_4Al_2Si_2O_5]_2$  结构

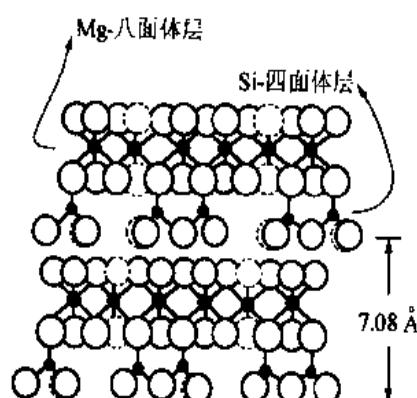


图 1-69 水合硅酸镁石棉 $[(OH)_4Mg_3Si_2O_5]_2$  结构

原始层，形成了夹层结构。四面体中的硅有时部分被三价阳离子如  $Al^{3+}$  或  $Fe^{3+}$  等取代，由这种  $Al^{3+}$  或  $Fe^{3+}$  取代  $Si^{4+}$  所引起的电荷不平衡将由  $Na^+$ 、 $K^+$  或  $Ca^{2+}$  等正离子来补偿，这些正离子位于两层之间。因此涉及到 Si 被低价阳离子所取代的双层硅酸盐中，层与层主要是通过层间阳离子的静电力来键合的。然而，这种离子键合虽然比范德瓦耳斯键合要强，但还是很弱的。

对于没有层间阳离子的夹层结构，水镁石或水铝矿八面体层对称地与两侧的  $(Si_2O_5)_n$  四面体层相键合。如图 1-71 即是对应的滑石及叶蜡石的原子排列图，其中  $OH^-$  离子团以灰色圆圈表示，它与  $Al^{3+}$  键合但不与  $Si^{4+}$  联接。因此，它对补偿硅氧四面体的负电荷没有贡献。

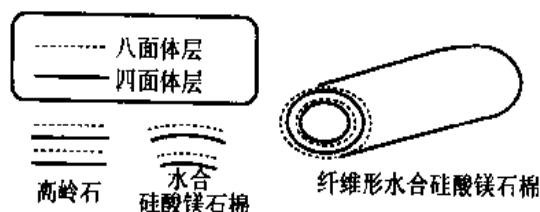


图 1-70 高岭石和水合硅酸镁石棉形貌示意图

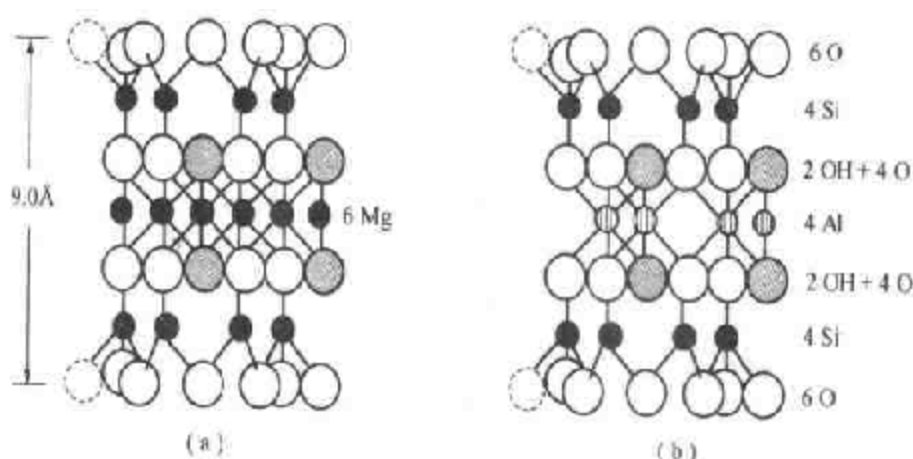


图 1-71 原子排列图

(a) 滑石; (b) 叶蜡石

滑石和叶蜡石是典型的含有水镁石和水铝矿原始层的双层结构硅酸盐。滑石可用于电瓷、地砖、墙砖以及化妆品和制药业的配料中。

对含有层间阳离子的双层硅酸盐如蒙脱石和云母等。蒙脱石的层结构基于滑石和叶蜡石，但结构是非电中性的，这是由于层内的过剩取代所引起的，每单位  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  单元有几分之一的过剩阴离子。云母是在叶蜡石或滑石基础上通过在层内四面体位置用  $\text{Al}^{3+}$  离子取代  $1/4\text{Si}^{4+}$  离子形成的， $\text{K}^+$  或  $\text{Na}^+$  离子填入层间以平衡电荷，每单位  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  单元有一个过剩的阴离子。云母矿以薄层形式存在。

在层状硅酸盐中  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体与两个近邻四面体相连，四面体中有一个氧阴离子是非桥氧，因而每个 Si 离子对应有一个负电荷。类似于式 (1-39)，层状硅酸盐的判据，考虑其化学式可以写为

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si, Al}(t), \text{B}} \sigma_R - 3N_B - N_{\text{OH}^-} - N_{\text{Al}(t)}}{N_{\text{Si Al}(t)}} = 1 \quad (1-40)$$

式 (1-40) 不仅可用来定义硅酸盐结构的类型，还可揭示化学组成和晶体结构之间的密切关系。

### 5. 骨架状结构硅酸盐

骨架状结构硅酸盐是一类  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体单元的四个角都相互连接的硅酸盐矿物。由于  $\text{Si}^{4+}$  的高电价，这些四面体不会以共棱和共面连接，通常仅以共顶连接。

氧化硅矿物是骨架状结构硅酸盐矿物的典型代表，根据  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体单元堆积及方位不同，氧化硅矿物有四种不同的结构存在，即石英 (图 1-72)、鳞石英 (图 1-52)、方石英 (图 1-49) 和柯石英。对柯石英来说，氧化硅四面体的四元环是其基本单元，如图

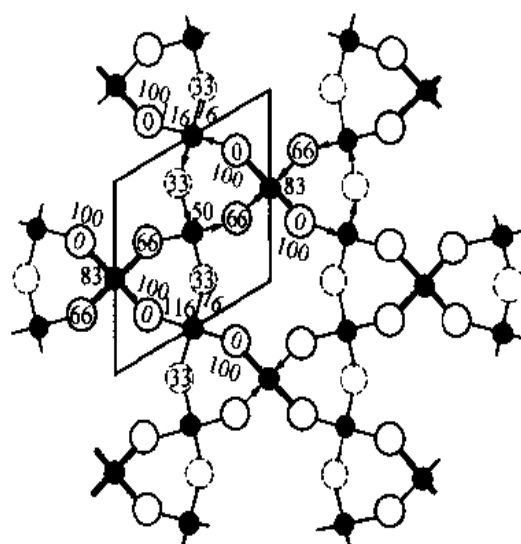


图 1-72 石英晶体结构

1-73所示，所有的其他单元都与图 1-73 (a) 和图 1-73 (b) 之间的关系一样是通过反演对称操作实现的。每个基本单元形成一个四面体层。柯石英的晶胞由四个层面组成，如图 1-74所示，柯石英的  $a-b$  晶面与这个层面吻合， $c$  轴垂直于这个层面。石英结构中具有小的通道，只能容纳  $\text{Li}^+$  这样的离子进入；鳞石英和方石英有较大的通道，在通道中可以容纳  $\text{Na}$  和  $\text{K}$  离子的进入；而柯石英则具有很大的通道，它是形成长石和分子筛矿物的基础。然而，柯石英中通道的体积密度要比鳞石英和方石英小。

长石类矿物是骨架状硅酸盐矿物 (基于柯石英的开放结构)，在这种结构中  $1/4$  到  $1/2$  的  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体单元被  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  四面体单元所取代，不足的电荷由碱金属阳离子 ( $\text{Li}^+$ ,

$\text{Na}^+, \text{K}^+$ ) 或碱土金属阳离子 ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) 所补充, 这种阳离子填充在柯石英骨架结构的通道中。虽然 Al 对 Si 的取代是从  $1/4$  到  $1/2$  变化的, 但阳离子 ( $\text{M}^+$  或  $\text{M}^{2+}$ ) 总数对 Si 和 Al 的总和之比却总是  $1/4$ 。也即实际中柯石英结构里用于填充补足电荷的阳离子如  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的一个空位是从四个硅氧(铝氧)四面体中发展出来的。从化学式的变化角度看, 下列简式表明了氧化硅是如何变成长石矿物的:

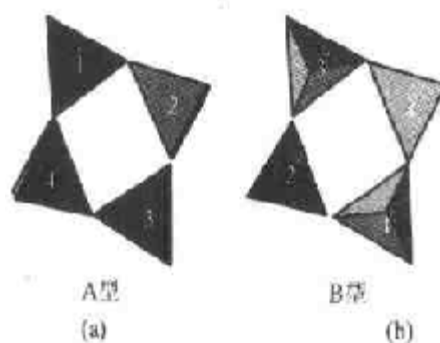


图 1-73 柯石英的两种基本单元形式

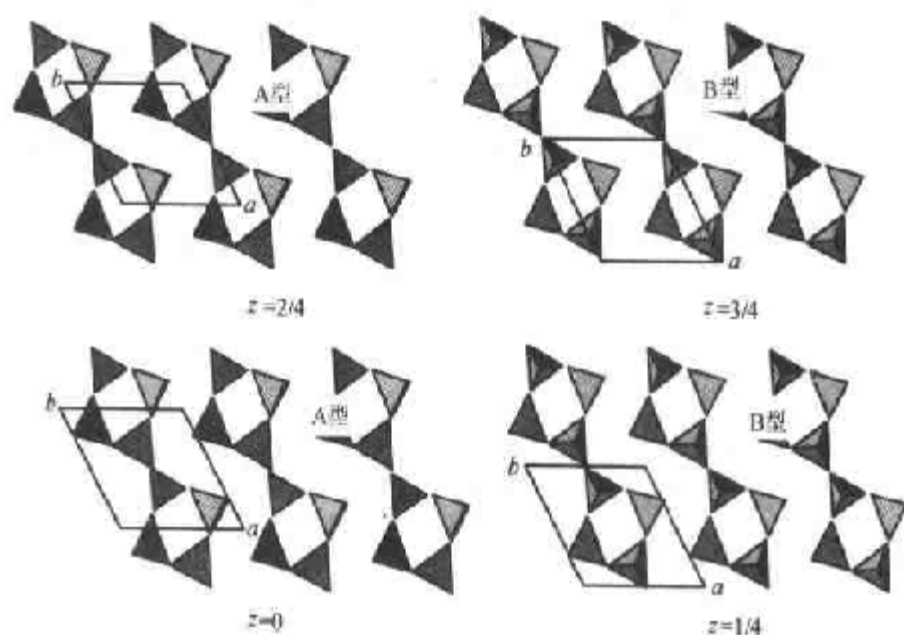
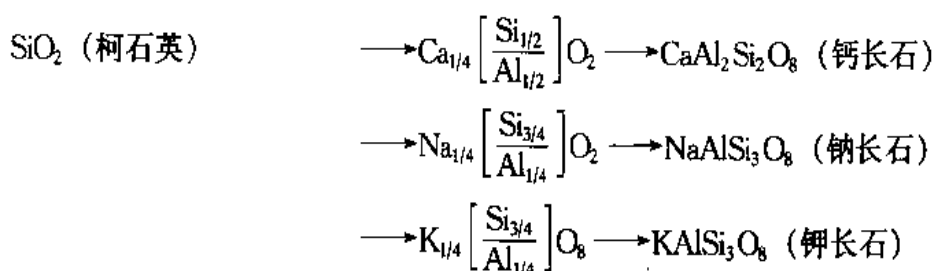


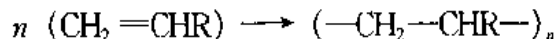
图 1-74 一个晶胞内氧化硅四面体沿  $c$  轴方向上不同层面结构示意图

## 五、高分子晶体

### (一) 高分子晶体的形成

有机分子如乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  和乙烯基有机化合物  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  ( $\text{R}$  为取代  $\text{H}$  的有机基团) 中的双键打开后, 两端各形成一个活性的自由基, 使很多这样的分子首尾相接形成一个大的分子。这一过程通常在催化剂的作用下发生, 可用下式表示:





这类分子的基本形态是以双键打开的有机分子为结构单元的线性连接，这些结构单元（链节）是大分子中线性重复的基本单位。通常这样的大分子有数千或上万个结构单元，具有极高的分子量，因此这类材料称为高分子材料或高聚物材料。与无机和金属材料不同，高分子材料是由很多独立分子组成的材料。某些长链大分子的结构单元是完全一致的（均聚），但另一些则是由两种以上的结构单元混合组成（共聚）。

高分子结构单元，即链节间通常是饱和共价键连接，称为一次键连接。而大分子和大分子之间或同一大分子不同链段（包含若干链节）之间不再涉及共价和电子交换的一次连接，仅有二次分子力（范德华力、伦敦力和色散力）的相互作用。这些二次分子力较弱，难使大分子形成有序的结晶结构。易见的大分子结构形态是无规线团和线团的交缠。只有在同一分子的不同链段（包含若干链节）或不同分子的某些链段间平行排列时，弱二次分子力能将这此链段（不是整个分子）排列成局部的结晶区域。可见一个结晶区域可能由同一大分子不同链段，亦或不同分子的某些链段组成。图 1-75 显示了两种典型的高分子结晶区域，图（a）纒束状晶区，是不同分子某些平行链段形成的结晶区；图（b）折叠链晶区，是由同一分子的不同链段折叠形成的结晶区。在这些结晶区之间，是无规线团和线团交缠的非晶区。

绝大多数情况下，高分子材料不具有 100% 的结晶态。聚苯乙烯不含任何结晶区域，属非结晶型高分子。低密度聚乙烯（LDPE）有少量的结晶区域。高密度聚乙烯的结晶度可达 50%。聚丙烯的结晶度可达 60%。尼龙 6/6 的结晶度则更高。具有一定结晶度的高分子属于结晶型高分子。只有在某些特殊场合，高密度聚乙烯在链段间二次力的作用下能形成高分子单晶，实现高分子链段完全有序排列。

## （二）高分子晶体的形态

高分子晶体属于分子晶体的类型。大分子包含若干链节的链段的规则排列比金属材料的原子排列和无机材料中小分子的排列复杂得多。理想的聚乙烯晶体的结构显示在图 1-76 中。平行排列的三支聚乙烯链段中找到斜方

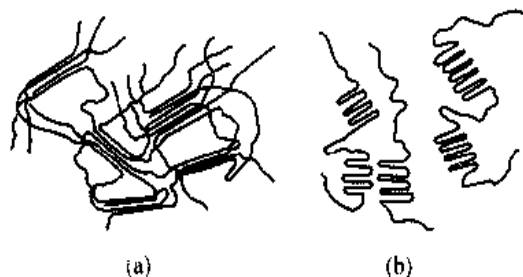


图 1-75 高分子材料结晶形态  
(a) 纒束状晶区；(b) 折叠链晶区

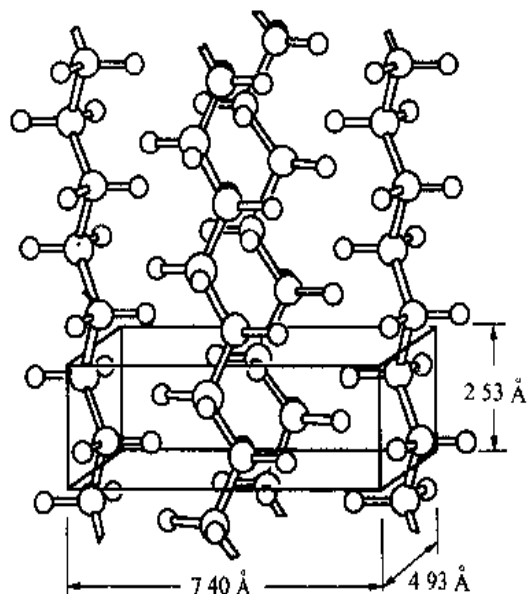
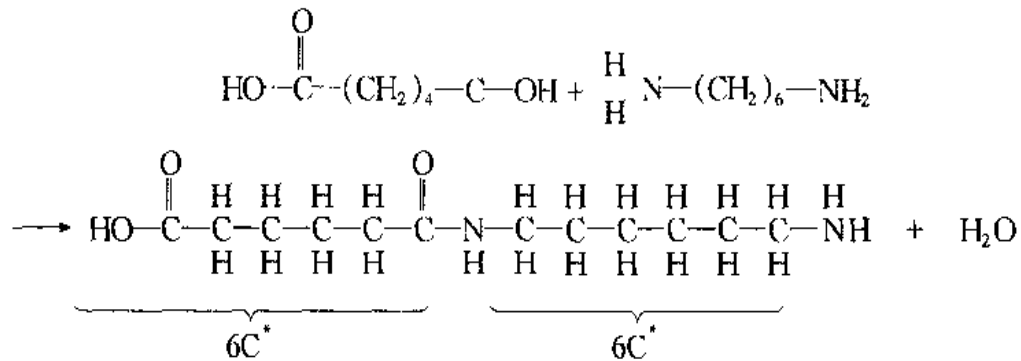


图 1-76 理想的聚乙烯晶体的结构



的晶胞，它是晶体三维延伸的最小周期。相邻两支链段间最近的原子排列是 C 共价键末端的质子，他们互相排斥使聚乙烯的结晶难以实现。只有 C 原子外的电子的色散和诱导作用方能实现结晶化，因此聚乙烯有低的结晶度。尼龙 6/6 则不同，它的晶化比起聚乙烯要容易的多。考察生成尼龙 6/6 的缩聚反应：



相邻链段间的  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$  和  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$  形成所谓氢桥的键。这些周期出现的氢桥有助于相邻两排链段平行排列，实现尼龙 6/6 的结晶。氢桥作用下的尼龙 6/6 晶体可由图 1-77 加以说明。

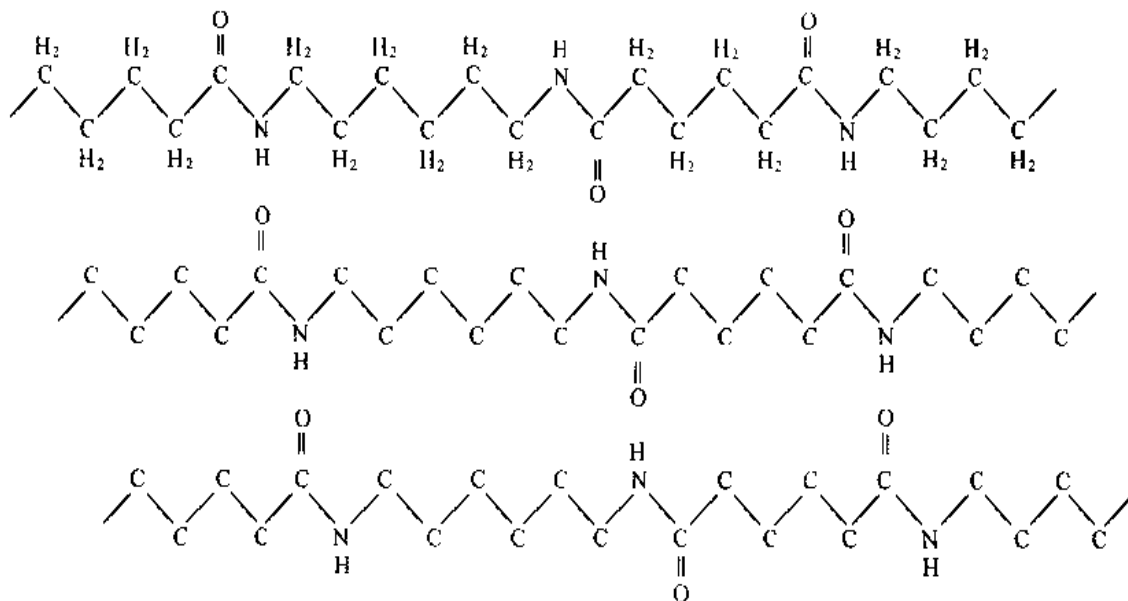


图 1-77 尼龙 6/6 晶体形成示意图

高分子的结晶发生在熔体冷却至熔点以下。与金属和无机材料不同，结晶高分子较多地具有球晶的形貌。图 1-78 是一张偏振光显微镜下聚乙烯球晶的照片。球的中心是形核区。晶体的长大从核心放射状向外。一个球晶由沿半径垂直方向的多层晶片组成。晶片内是缚束状晶区或折叠链晶区。晶片间是无定形的非晶区。

高分子晶体的描述亦用本章前面介绍的各种晶体参数。需要指出的是高分子晶体的对称性比金属和无机材料差，内含大量非晶区域。晶胞点阵参数和晶面指数的定义欠明确，同质

异构变化复杂，通常需用更多的测试手段去分析研究。

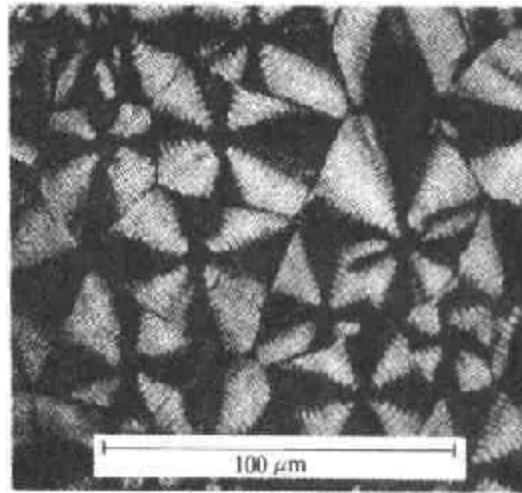


图 1-78 偏振光显微镜下聚乙烯球晶

### 习题与解答

1. 分别确定具有下述晶胞参数关系的晶胞可能属于哪些晶系：

(1)  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ; (2)  $a \neq b \neq c$ ; (3)  $b \neq c$ ; (4)  $\beta \neq 90^\circ$ ; (5)  $\alpha = \beta = 90^\circ$

解答：(1) 正交，四方，立方；(2) 三斜，单斜，正交；(3) 三斜，单斜，正交，四方；

(4) 三斜，单斜，菱方；(5) 正交，六方，四方，立方

2. 设图 1-11 是立方晶系，试标出 AF 方向的晶向指数，并写出该晶向所属晶向族中其他所有晶向指数。

解答： $[\bar{1}11]$ ,

$\langle 111 \rangle = [111], [1\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}11], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}1], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1]$

3. 一个正交晶系晶胞，在 X、Y、Z 三个晶轴上分别截  $a/2$ 、 $4b$  和  $2c/3$ ，连接这三个截点作一个平面，试确定该平面的晶面指数；写出该晶胞包含 (111) 晶面的晶面族中所有其他晶面。

解答：(816)

4. 分别确定立方晶系和正交晶系中  $\{110\}$  晶面族中的所有晶面。与立方晶系  $\{110\}$  晶面族对比，正交晶系不属于  $\{110\}$  晶面族而立方晶系中却包含在  $\{110\}$  晶面族中的那些面，在正交晶系中分别属于什么晶族，请分类确定。

解答：立方， $\{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) + (10\bar{1}) + (01\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}0) + (0\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}10) + (\bar{1}0\bar{1}) + (01\bar{1})$

正交， $\{110\} = (110) + (\bar{1}10) + (1\bar{1}0) + (\bar{1}\bar{1}0)$ ;

$\{101\} = (101) + (10\bar{1}) + (\bar{1}01) + (\bar{1}0\bar{1})$ ;

$\{011\} = (011) + (01\bar{1}) + (0\bar{1}1) + (0\bar{1}\bar{1})$

5. 在六方晶系中，有如图中画出的一个晶面，试标定它的晶面指数。

解答：(2110)

6. 设两个晶面 (152) 和 (034) 是属于六方晶系的正交坐标表述，试给出在描述六方晶胞中常用的四轴坐标下这两个晶面的晶面指数。若现在有两个晶面  $(\bar{1}2\bar{1}3)$ 、 $(2\bar{1}\bar{1}2)$ ，试确定这两个晶面在正交坐标下的晶面指数。

解答：(1 5 6 2)，(0 3  $\bar{3}$  4)， $(\bar{1}23)$ ， $(2\bar{1}2)$

7. 若上题中的所有晶面指数改为相应的晶向指数，请同样确定经转换后对应的各晶向指数。

解答： $[\bar{1}3\bar{2}2]$ ， $[\bar{1}2\bar{1}4]$ ， $[033]$ ， $[302]$

8. 以  $[203]$  晶向作为晶带轴，试确定以此为晶带轴的晶带中所有晶面的晶面指数表达通式  $(hkl)$ 。

解答： $(hk \frac{-2}{3}h)$

9. 试分别计算正交 P 格子  $[111]$  方向和正交 I 格子  $[110]$  及  $[100]$  方向的最小晶面间距。

解答： $d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{b}\right)^2 + \left(\frac{1}{c}\right)^2}}$ ； $d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{b}\right)^2}}$ ； $d = \frac{a}{2}$

10. 晶体的对称要素中：(1) 回转对称轴的总数为多少？分别是什么？  
(2) 回转-反演轴的总数为多少？分别是什么？  
(3) 滑动面的总数为多少？分别是什么？  
(4) 螺旋轴的总数为多少？分别是什么？  
(5) 全部对称要素总共有多少？

解答：(1) 5 个：1、2、3、4、6；

(2) 3 (5) 个： $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$  ( $\bar{1}=z$ 、 $\bar{2}=m$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$ )；

(3) 5 个： $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$ ；

(4) 11 个： $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$ ；

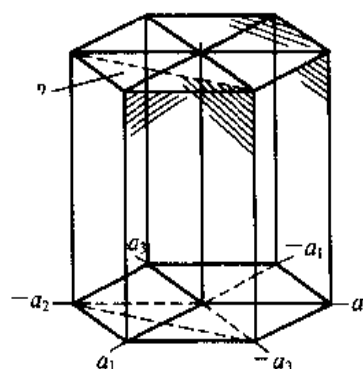
(5) 26 (28) 个

11. 试给出晶族、晶系、布拉菲格子、点群、单形和空间群的数目。

解答：3、7、14、32、47、230

12. 试解释点群  $(4/m \bar{3} 2/m)$  所表示的意义是什么？

解答：分别是：4 次回转轴且有对称面与之垂直；3 次回转-反演轴；2 次回转轴且有对称面与之垂直



习题 5 图

13. 电负性的意义是什么？通常，非金属元素与金属元素比较，哪一类元素的电负性高？用电负性区别非金属元素与金属元素时，电负性值大致以多少为界？

解答：意义，形成负离子倾向大小的量度，是分子中一个原子向它本身吸引电子的能力。通常非金属元素电负性高。大致分界为  $X=2$

14. 根据键型四面体，若实际晶体中键合情况可以分别用四面体的：(1) 顶点；(2) 棱上的一点；(3) 面上的一点；(4) 体内的一点表示，试分别说明各自晶体中的键型情况。

解答：实际晶体中含有，(1) 以顶点键型表示的纯键；(2) 与该棱连接的两个顶点键型表示的两种键；(3) 与该面相关的三个顶点键型代表的三种键；(4) 所有四种键

15. 原子间成键，一般与成键原子间的电负性差  $\Delta X$  有关，试给出形成金属键、非极性共价键、极性共价键、离子键的电负性差应该满足的条件。

解答： $\Delta X < 0.5$ ,  $\Delta X = |X_a - X_b| < 0.7$  (12% 离子性),  $0.7 \leq \Delta X < 1.7$ ,  $\Delta X \geq 1.7$

16. 如图 1-41 所示的体心立方（晶格常数为  $a$ ）中八面体间隙的最近邻、等距离的八面体间隙数是多少？并确定其距离是多少？在什么地方？

解答：4,  $a/2$ , 在间隙周围立方体的四条棱的中点上

17. 如图 1-40 所示的面心立方（晶格常数为  $a$ ）中八面体间隙的最近邻、等距离的八面体间隙数是多少？确定其距离是多少？在什么地方？

解答：12,  $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ , 在间隙周围立方体的十二条棱的中点上

18. 计算体心立方、面心立方的致密度。

解答：体心,  $K = \frac{2n}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4^3}{3\sqrt{3}}R^3} = 0.6802$ ; 面心,  $K = \frac{4n}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4^3}{2\sqrt{2}}R^3} = 0.7405$

19. 对于具有面心立方结构和体心立方结构的同质多晶性质的原子晶体，假定晶体的体积不变，根据面心立方结构的原子半径计算体心立方结构的原子半径。

解答： $(2\sqrt{2}R_{\text{面心}})^3 = 2 \times \left(\frac{4}{3}\sqrt{3}R_{\text{体心}}\right)^3 \rightarrow R_{\text{体心}} = 0.972R_{\text{面心}}$

20. 根据 CsCl 晶体结构。如果  $\text{Cs}^+$  离子半径为 0.17 nm,  $\text{Cl}^-$  离子半径为 0.181 nm, 计算晶胞的堆积系数。假设  $\text{Cs}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子沿立方对角线接触。

解答：68.2%

21. MgO 具有 NaCl 结构。根据  $\text{O}^{2-}$  离子半径为 0.14 nm 和  $\text{Mg}^{2+}$  半径为 0.072 nm, 计算 MgO 的堆积系数。

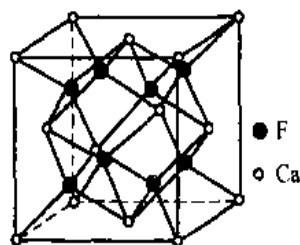
解答：68.5%

22.  $\text{Li}_2\text{O}$  的晶胞结构构成为： $\text{O}^{2-}$  呈面心立方堆积， $\text{Li}^+$  占据所有四面体空隙。计算：(1) 晶胞常数；(2) 堆积系数；(3) 若  $\text{O}^{2-}$  按密堆积结构，其空隙最大能容纳的正离子半径是多大？

解答:  $\frac{3}{4} \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left[\frac{2}{3} \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{2}}\right)^2 - \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^2}\right]^2} = 0.74 + 1.4$

(1)  $a = 4.94 \text{ \AA}$ ; (2) 0.494; (3) 在八面体间隙中为  $0.58 \text{ \AA}$

23.  $\text{ThO}_2$  具有  $\text{CaF}_2$  结构, 如图所示。  $\text{Th}^{4+}$  离子半径为  $0.1 \text{ nm}$ ,  $\text{O}^{2-}$  半径为  $0.14 \text{ nm}$ 。(1) 实际结构中的  $\text{Th}^{4+}$  离子配位数与预计配位数是否一致?(2) 结构满足泡林规则否?



习题 23 图

解答: (1)  $0.1/0.14 = 0.714 (< 0.732)$ , 所以预计应为六配位, 而实际为八配位

(2)  $\text{EBS} = 4/8 = 1/2$ , 所以每个 O 周围应有 4 个正离子配位, 与结构符合

24. 用泡林规则解决下列问题:

(1) 钛铁矿分子通式为  $\text{ABO}_3$ , 其中离子的化合价分别是  $\text{A}^{2+}$ ,  $\text{B}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$ 。已知  $\text{A}^{2+}$  和  $\text{B}^{4+}$  的  $\text{O}^{2-}$  配位均为 6, 试分析  $\text{O}^{2-}$  周围共有几个金属离子, 分别是几个  $\text{A}^{2+}$ , 几个  $\text{B}^{4+}$ ?

(2)  $\text{CaTiO}_3$  具有钙钛矿结构,  $\text{Ca}^{2+}$  按简单立方排列,  $\text{O}^{2-}$  位于该简单立方的六个面心,  $\text{Ti}^{4+}$  则在立方体心。请分别画出 (100), (200) 及 (111) 面上离子排列方式, 并标明离子类别。且回答只在上述三组面中哪个面上有不同离子相切排列?(离子半径:  $\text{O}^{2-} 1.37$ ,  $\text{Ca}^{2+} 1.00$ ,  $\text{Ti}^{4+} 0.61$ )

解答: 2 个  $\text{A}^{2+}$ , 2 个  $\text{B}^{4+}$ , (200) 面上有相切排列

25. 有三种硅酸盐矿物的结构式可以如下表示:

(1)  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$ ;

(2)  $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{OH})_4$ ;

(3)  $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ 。

试分别判定它们属哪一类硅酸盐矿物?

解答: 算出判据为 1, 故为层状结构; 判据为 2, 且结构式中有 6 个硅, 故为六元环状结构; 判据为 1.5, 故为双链结构硅酸盐

26. 试解释为什么在  $\text{BaTiO}_3$  ( $\text{ABX}_3$  钙钛矿型) 晶体结构中没有 X 的四面体空隙, X 的八面体空隙也只有正常最紧密排列的三分之一(根据结构图并结合泡林规则讨论)

解答: 由于该结构是由 A 正离子和 X 负离子共同密堆组成, 四面体空隙都是由 A 和 X 两种离子共同组成的, 据泡林规则, 正离子不可能填入由正离子组成的空隙; 同样, 八面体空隙中只有三分之一是由全部负离子 X 组成, 这部分八面体空隙中才能填入正离子 B



## 第二章 晶体的不完整性

第一章介绍了各种晶体的结构。晶体的内部原子、离子或分子等质点有规律的沿三度空间呈有序的、无限周期重复性的排列。晶体中质点的这种排列，造成了质点间势场也具有严格的周期性，这样的晶体是理想晶体，这样的晶体结构是理想晶体结构。但是在实际晶体中原子的排列不可能这样规则和完整，而是或多或少地存在着偏离理想结构的区域，出现了不完整性，通常把这种偏离完整性的区域称为晶体缺陷。譬如，在通常情况下陶瓷和金属都是由许多不同取向的晶粒聚集成所谓多晶体，各晶粒相互之间存在着晶界，晶界处原子的规则排列也必然破坏。这样从整体来看就破坏了点阵结构的完全有序的、周期重复性的排列，这些都导致了晶体的不完整性；即使近乎完整的单晶或晶粒，其中每每存在位错或微裂缝，何况物质的纯度不可能达到绝对纯。换句话说，晶体中总有杂质掺入，这些杂质原子在晶体内部结构中占的位置，就破坏了质点排列的周期性，造成和理想晶体的偏离。还有，晶体中的原子实际上并非固定不动，而是以各自的平衡位置为中心不停地作热振动。随着温度升高，原子热振动振幅和频率都将增大，由于各个原子的热振动能量不同且每个原子的热振动能量在不同的瞬间也不同，当某些原子振动的能量高到足以克服周围原子的束缚时，原子便可能脱离原来平衡位置，从而引起局部晶体结构的不完整性。凡是像以上种种偏离晶体构造中质点周期重复性排列的因素，严格地说，造成晶体点阵结构的周期势场畸变的一切因素，我们称它为晶体缺陷。

晶体中缺陷的存在，会严重影响着晶体性质。有些是决定性的，例如半导体的导电性质几乎完全是由外来的杂质原子和缺陷存在所决定。其他如许多离子晶体的颜色都是来自缺陷。晶体的发光差不多都和杂质的存在有关。此外，材料的强度，材料的烧结和固相的反应以及金属的塑性等等都和晶体中缺陷的存在有关。缺陷的产生与晶体的生成条件、晶体中原子的热运动、对晶体进行的加工过程、掺杂以及其他因素（如辐照）的作用等有关。在晶体中，缺陷并不是静止地、稳定不变地存在着，而是随着各种条件的改变而不断变动的，有些缺陷可以产生、发展、运动和交互作用，而且能合并和消失。

必须指出的是，晶体中虽有缺陷存在，从总的来看其结构仍然保持着规律性，仍可认为是接近完整的；即使在像金属中存在严重塑性变形的情况下，晶体中位置偏移很大的原子数目平均来说仍然只占非常小的一部分。因此，晶体缺陷仍可以用相当确切的几何图象来描述。



根据晶体缺陷的几何形态特征，可以将它们分成三大类：

(1) 点缺陷。其特点是在 X、Y、Z 三个方向上的尺寸都很小（相当于原子的尺寸），例如空位，间隙原子和杂质原子等。这种缺陷有时也称零维缺陷。

(2) 线缺陷。其特点是在两个方向上的尺寸很小，另一个方向上的尺寸相对很长，故也称一维缺陷，如位错。

(3) 面缺陷。其特点是在一个方向上的尺寸很小，另外两个方向上的尺寸很大，故也称二维缺陷，例如晶界、相界、孪晶界和堆垛层错等。

## 第一节 点 缺 陷

### 一、点缺陷的类型

理想晶体中的一些原子被外界原子所代替，或者在晶格间隙中掺入原子，或者留有原子空位，破坏了有规则的周期性排列，引起质点间势场的畸变。这样造成的晶体结构不完整，仅仅局限在原子位置，称作点缺陷。点缺陷主要有如下几类：(1) 热缺陷，主要是产生了空位和间隙原子；(2) 组成缺陷，即掺入了杂质离子；(3) 电子缺陷，电子的能量状态发生了变化；(4) 非化学计量结构缺陷，由化合物的非化学计量引起空位和间隙原子，常伴有电荷的转移。

#### (一) 热缺陷

当晶体的温度高于绝对零度时，位于点阵结点上的原子并非静止的，而是以其平衡位置为中心吸收热能而作热振动，离开结构中的理想位置。然而，这种移动距离相当小，这是由于在移开过程中，它又受到原子间吸引力的作用，促使这个原子恢复到原来位置。因此，原子最终的运动形式是围绕一个平衡位置的振动。显然，这个平衡位置和理想晶格的位置相当。温度愈高，平均热能越大，振动的振幅也增大。但是，我们知道，相应一定温度的热能是指原子的平均动能。实际中，晶体内各原子所占有的能量是按照麦克斯威尔—波兹曼能量分布律分配能量的，可以大于或小于原子的平均动能。也就是说，它是一个能量起伏的过程，也叫热起伏。显然，其中有某些原子的能量比原子的平均动能大，如果它的能量足够大，甚至可以脱离它的平衡位置，则在原来的位置上形成了一个空位。因此，温度高于绝对零度时，由于热运动，晶体中总有一些原子要离开它的平衡位置，造成缺陷。这种型式的缺陷称为热缺陷。

热缺陷有两种主要形态。一种是一些具有能量足够大的原子离开平衡位置后，挤到格于点的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位，称弗伦克尔缺陷，如图 2-1 (a)。另一种是固体表面层的原子，获得较大能量，但是它的能量还不足以使它蒸发出去，只是移

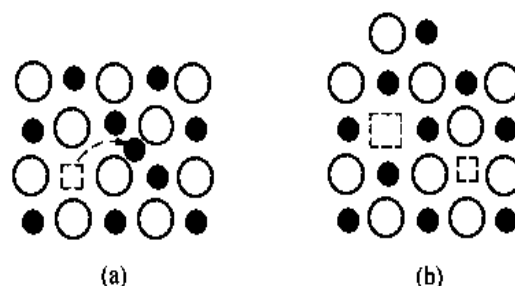


图 2-1

(a) 弗伦克尔缺陷；(b) 肖特基缺陷

到表面外新的位置上去，而留下原来位置形成空位。这样，晶格深处的原子，就依次填入，结果表面上的空位逐渐转移到内部去。这种型式的缺陷称肖特基缺陷，如图 2-1 (b) 所示。对于弗伦克尔缺陷，间隙原子和空格点是成对产生，晶体的体积不发生改变；而肖特基缺陷使晶体体积增加。

上述热缺陷是一种位置缺陷，也即原子或离子离开了自己原有的位置而处在其他位置上。位置缺陷除了以上两种外，还有其他形式的缺陷存在，例如间隙离子从晶格表面跑到内部去，这样的缺陷就只有间隙原子而无空位了。另外，也可能有几个空位同时合并在一起的缺陷。在晶体中，几种缺陷可以同时存在，但通常有一种是主要的。一般说，正负离子半径相差不大时，肖特基缺陷是主要的。两种离子半径相差大时弗伦克尔缺陷是主要的。

### (二) 组成缺陷

杂质原子或叫掺杂原子，其量一般少于 0.1%，进入晶体后，因杂质原子和本征原子的性质不同，故它不仅破坏了原子有规则的排列，而且使杂质离子周围的周期势场发生改变，从而形成缺陷。

杂质原子可分间隙杂质原子及置换杂质原子两种。前者是杂质原子跑到本征原子点阵间隙中，后者则是杂质原子替代了本征原子（如图 2-2）。

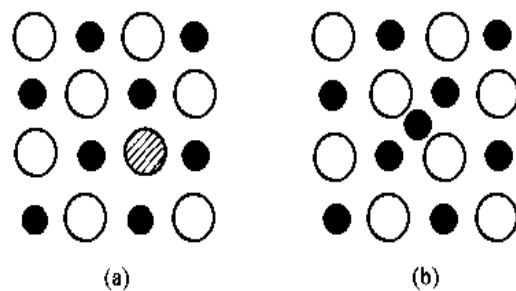


图 2-2

(a) 置换型杂质；(b) 间隙型杂质

### (三) 电荷缺陷

有些化合物由于热能作用或其他能量传递过程，使得其电子得到能量而被激发到高能状态，此时在电子原来所处的能量状态相当于留下了一个电子空穴，带正电荷。这样虽未破坏原子排列的周期性，但是由于孔穴及电子带正和负电荷，因此在它们附近形成了一个附加电场，引起周期势场的畸变，造成了晶体的不完整性，称电荷缺陷。

### (四) 非化学计量结构缺陷

一些易变价的化合物，在外界条件的影响下，很容易形成空位和间隙原子，造成组成上的非化学计量化，这主要是由于它能够比较容易地通过自身的变价（电荷转移）来平衡由组成的非化学计量化而引起的电荷不中性。这种由组成非化学计量造成的空位、间隙原子以及电荷转移引起了晶体内势场的畸变，使晶体的完整性遭到破坏，也即产生了缺陷。所以，由于化学组成明显地随着周围气氛、性质和压力大小的变化而变化，使组成偏离化学计量而引起的晶体的不完整性，即所谓的非化学计量缺陷。

点缺陷在实践中有重要意义。在材料工艺中，有大量的烧成、烧结和固相反应过程，这些过程是和原子在晶体内部或表面上的运动有关的，通常缺陷能加速这些过程。点缺陷的存在，有时可以通过改变电子的能量状态而对半导体的电学性能产生重要影响。此外，点缺陷存在，有时由于缺陷与光子发生作用，还可使某些晶体产生颜色。间隙离子能阻止晶格面相

互间的滑移，使晶体的强度增加。杂质原子还能使金属的腐蚀加速和延缓等。

## 二、点缺陷的反应与浓度平衡

### (一) 热缺陷

热缺陷是由于热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷的多少仅和晶体所处的温度有关。晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变，使晶体内能升高，增大了晶体的热力学不稳定性；另一方面，由于增大了原子排列的混乱程度，并改变了其周围原子的振动频率，又使晶体的熵值增大，而熵值越大，晶体就越稳定。由于存在着这两个互相矛盾的因素，晶体中的点缺陷在一定温度下必然有一平衡的数目。故在某一温度下，热缺陷的数目可以用热力学中自由焓的最小原理来进行计算，现举肖特基缺陷为例。

设构成完整的单质晶体的原子数为  $N$ ，在温度  $TK$  时形成  $n$  个孤立空位，而每个空位的形成能是  $\Delta E_v$ 。相应这个过程的自由焓变化为  $\Delta G$ ，热焓的变化为  $\Delta H$ ，熵的变化为  $\Delta S$ ，则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta E_v - T\Delta S \quad (2-1)$$

其中熵的变化分为两部分。一部分是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加而造成的，称组态熵或混和熵  $\Delta S_c$ 。根据统计热力学， $\Delta S_c = k_B \ln W$ 。式中  $k_B$  是波兹曼常数； $W$  是热力学几率，它是指  $n$  个空位在  $n+N$  个晶格位置中可区别的不同排列方式时的总数目。即

$$W = C_{n+N}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (2-2)$$

另一部分是振动熵  $\Delta S_v$ ，是由于缺陷产生后引起周围原子振动状态的改变而造成的，它和空位相邻的晶格原子的振动状态有关系。若每个原子振动具有相同频率  $\nu$ ，由于热缺陷存在，使和空位相邻原子的振动频率改变成  $\nu'$ ，每个空位相邻的原子数是  $Z$ ，则  $\Delta S_v = k_B Z \ln(\nu'/\nu)$ 。

$$\Delta G = n\Delta E_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (2-3)$$

当平衡时， $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 。当  $x \gg 1$ ，根据斯特令公式  $\ln x! = x \ln x - x$  或  $\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$ ，求出

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta E_v - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \quad (2-4)$$

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-5)$$

当  $n \ll N$ ，有

$$n = N \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2-6)$$

$\Delta G_f$  是空穴形成的自由焓，从该式可见，空穴随温度升高而呈指数增加。其他缺陷也可得出类似结果。

表示缺陷的符号，目前采用得最广泛的是克罗格-明克符号。通常以  $V_k^l$  表示空位， $M_k^l$  表示所讨论的原子（离子）， $e^l$  表示电子， $h^l$  表示空穴。其中下标  $k$  表示空位或原子所在的位置，一般以  $i$  表示处于间隙位，以某个原子的名称表示处在这一原子的位置；上标  $l$  表示所讨论原子或空位所带的电荷，一般以撇“'”表示负电荷，以点“·”表示正电荷，有时以“ $x$ ”表示中性，一“撇”或一“点”表示一价，二“撇”或二“点”表示二价，以此类推。因此，对应的有关缺陷可以用符号表示为：（1）原子空位—— $V_M$ ；（2）间隙原子—— $M_i$ ；（3）置换原子—— $M_{M2}$ ，这表示了  $M2$  位置上的原子被  $M$  所置换；（4）自由电子及电子空穴—— $e'$  和  $h^+$ ；（5）带电缺陷—— $V_M'$  和  $V_X^+$ ，分别为正离子  $M$  和负离子  $X$  带一价电荷的空位， $M_{M2}^+$  和  $M_{M2}'$  表示  $M$  置换  $M2$  后分别带一价正电荷和一价负电荷的情况；（6）错位缺陷—— $M_X$ ，指正离子  $M$  置换了  $X$  位的负离子，这种缺陷一般很少出现。

在处理缺陷时，可以把缺陷看作化学物质，也即晶体的缺陷在一定条件下会像化学反应似地发生反应，所以根据化学平衡的观点，缺陷的形成可以用类似的化学反应式来表示，也可以将质量作用定律的概念等用于缺陷反应。

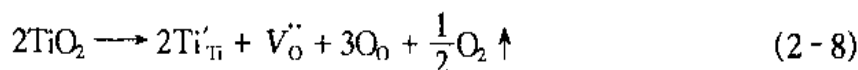
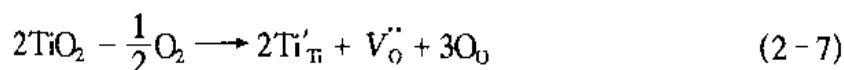
在写缺陷反应方程式时，必须遵守以下的基本原则：

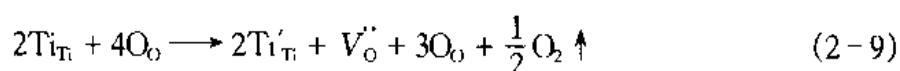
（1）位置关系。在化合物  $M_nX_n$  中， $M$  位置的数目必须永远与  $X$  位置的数目成一个正确的比例。例如在  $MgO$  中， $Mg:O=1:1$ ；在  $Al_2O_3$  中  $Al:O=2:3$ 。只要保持比例不变，每一种类型的位置总数可以改变。如果在实际晶体中， $M$  与  $X$  的比例，不符合位置的比例关系，表明存在缺陷。例如在  $TiO_2$  中， $Ti$  与  $O$  位置之比应为  $1:2$ ，而实际晶体中是氧不足，即  $TiO_{2-x}$ ，那么在晶体中就生成氧空位。

（2）位置增殖。当缺陷发生变化时，有可能引入  $M$  空位  $V_M$ ，也有可能把  $V_M$  消除。当引入空位或消除空位时，相当于增加或减少  $M$  的点阵位置数。但发生这种变化时，要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有： $V_M$ 、 $V_X$ 、 $M_M$ 、 $M_X$ 、 $X_M$ 、 $X_i$  等。不发生位置增殖的缺陷有： $e'$ 、 $h^+$ 、 $M_i$  等。例如晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内部留下空位时，增加了位置的数目；当表面原子迁移到晶体内部填补空位时，减少了位置的数目。

（3）质量平衡。和在化学方程中一样，缺陷方程的两边必须保持质量平衡。这里必须注意，缺陷符号的下标只是表示缺陷的位置，对质量平衡没有作用。

（4）电中性。晶体必须保持电中性，只有电中性的原子或分子才可以和被研究的晶体外的其他相进行交换。在晶体内部，中性粒子能产生两个或更多的带异号电荷的缺陷。电中性的条件要求缺陷反应两边具有相同数目的总有效电荷，但不必等于零。例如， $TiO_2$  中失去部分氧，生成  $TiO_{2-x}$  的反应可写为





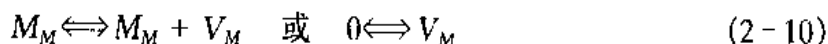
方程表示，氧气以电中性的氧分子的形式从  $\text{TiO}_2$  中逸出，同时，在晶体内产生带正电的氧空位和与其符号相反的带负电荷的  $\text{Ti}'_{\text{Ti}}$  来保持电中性，方程两边总有效电荷都等于零。

(5) 表面位置。表面位置不用特别表示。当一个  $M$  原子从晶体内部迁移到表面时， $M$  位置数增加。例如  $\text{MgO}$  中  $\text{Mg}$  离子从内部迁移到表面，在内部留下空位时， $\text{Mg}$  离子的位置数目增大。

这些规则在描述固溶体的生成，非化学计量化合物的反应中是很重要的。

下面具体讨论相关缺陷的缺陷平衡方程：

(1) 肖特基缺陷。设单质  $M$  形成完整晶体，用  $M_M$  表示在完整晶格的结点上的  $M$ ， $V_M$  表示晶体内结点  $M$  处是空位。形成肖特基缺陷时，晶体增加新结点，写成如下反应式



上式的两侧都有  $M_M$ ，可以取消之，用  $0$  代表完整晶体，角注的字母表示完整晶体上的位置，根据化学平衡原理，若空位浓度用  $[V_M]$  表示，则该式的平衡常数为

$$K_s = [V_M] \quad (2-11)$$

因为

$$\Delta G_f = -RT \ln K_s$$

故此

$$[V_M] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (2-12)$$

该式完全和式 (2-6) 相符，只要式 (2-6) 的  $N$  取  $1 \text{ mol}$  就可得出同样结果，这里  $\Delta G_f$  指摩尔自由焓。

若氧化物  $\text{MO}$  形成肖特基缺陷，例如  $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等，空位用  $V_M$  和  $V_O$  表示，则有



因此，肖特基缺陷的平衡常数是

$$K_s = [V_M''] [V_O''] \quad (2-14)$$

$$K_s^{1/2} = [V_M''] = [V_O''] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right) \quad (2-15)$$

此处  $\Delta G_s$  是肖特基缺陷的形成自由焓。

对  $\text{MgO}$ ，镁离子和氧离子必须离开各自的位置，迁移到表面或晶界上，反应如下



方程 (2-16) 左边表示离子都在正常的位置上，是没有缺陷的，反应之后，变成表面离子和内部的空位。因为从晶体内部迁移到表面上的镁离子和氧离子，是在表面生成一个新的离子层，这一层和原来的表面离子层并没有本质的差别，因此对肖特基缺陷反应方程 (2-16) 可以写成





根据式 (2-14) MgO 中肖特基缺陷平衡可以写成

$$K_S = [V_{\text{Mg}}''] [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (2-18)$$

(2) 弗伦克尔缺陷。弗伦克尔缺陷可以看作是正常格点离子和间隙位置反应生成间隙离子和空位的过程，弗伦克尔缺陷反应可以写成



平衡常数 
$$K_F = \frac{[V_M''] [M_i^{\bullet\bullet}]}{[M_M]} \quad (2-20)$$

若缺陷浓度低时，则  $M_M \gg [M_i^{\bullet\bullet}]$ ， $M_M \gg [V_M'']$ 。若摩尔数  $M_M$  接近于 1，式(2-20)变成

$$K_F = [V_M''] [M_i^{\bullet\bullet}] \quad (2-21)$$

与肖特基缺陷类似，弗伦克尔缺陷的平衡常数也可表示为

$$K_F^{1/2} = [V_M''] = [M_i^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-22)$$

式中  $\Delta G_F$  是弗伦克尔缺陷的形成自由焓。

在 AgBr 中，弗伦克尔缺陷的生成可写成



根据质量作用定律可知

$$K_F = \frac{[\text{Ag}_i^{\bullet}] [V_{\text{Ag}}']}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}] [V_i]} \quad (2-24)$$

令：N——在单位体积中正常格点总数；

$N_i$ ——在单位体积中可能的间隙位置总数；

$n_i$ ——在单位体积中平衡的间隙离子的数目；

$n_v$ ——在单位体积中平衡的空位的数目。

则式 (2-24) 可以写为

$$K_F = \frac{n_i n_v}{(N - n_v)(N_i - n_i)} \quad (2-25)$$

显然， $n_i = n_v$ 。如果缺陷的数目很小，那么  $n_i \ll N \approx N_i$ ，因而  $n_i^2 = N \cdot N_i K_F$ 。如果  $\Delta G_F$  为生成弗伦克尔缺陷的形成能，且反应过程中体积不变，则有

$$n_i = \sqrt{N \cdot N_i K_F} \approx N \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (2-26)$$

此式表示了弗伦克尔缺陷的浓度与缺陷生成能及温度的关系。

## (二) 组成缺陷和电子缺陷

杂质原子进入晶体后，破坏了原子有规则的排列，使杂质周围的周期势场发生改变，从



而形成缺陷。对不同的晶体，不同的条件，杂质的掺入可以在晶体中形成不同类型的缺陷。

例如，对硅晶体而言，当五价磷原子代替四价硅原子的晶格中，形成 n 型半导体，它比硅晶体形成所需的共价键多了一个电子。在低温时，此额外电子保持在磷的附近，在热运动下，该电子易激发到导带中去。热能引起 P 原子离子化时，其反应如下



此处  $e$  表示形成电荷缺陷，它的浓度设为  $[e']$ 。留下磷原子带有有效正电荷。这个缺陷反应的平衡常数是

$$K_e = \frac{[P_s^{\bullet}][e']}{[P_s]} \quad (2-28)$$

当三价硼原子代替晶格中硅原子，形成 p 型半导体。它比形成晶体共价键少一个电子，缺陷反应是

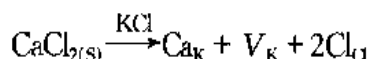


此处  $h^{\bullet}$  是指在价带上形成电荷缺陷的空穴， $[h^{\bullet}]$  是它的浓度，则此缺陷反应的平衡常数是

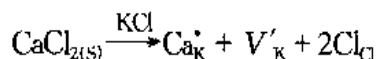
$$K_h = \frac{[B_s'][h^{\bullet}]}{[B_s]} \quad (2-30)$$

另外，在体系掺杂时，通过缺陷反应方程可以对缺陷形成进行分析，但最终还需通过实际判别才能确认。

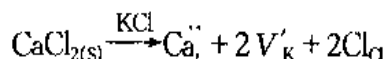
如  $CaCl_2$  在 KCl 中的溶解过程。考虑当引入一个  $CaCl_2$  分子到 KCl 中时，同时带进两个 Cl 原子和一个 Ca 原子。考虑置换杂质的情况，Cl 原子处在 Cl 的位置上，一个 Ca 原子处在 K 位置上。但作为基体的 KCl 中，K:Cl=1:1，因此，根据位置关系，一个 K 位置是空的，当作原子取代时有



其中  $\rightarrow$  号上面的 KCl 表示为溶剂，溶质  $CaCl_2$  进入 KCl 晶格。式中  $Ca_K$ 、 $V_K$  都是不带电的。实际上， $CaCl_2$  和 KCl 都是强离子性的材料，考虑到离子化，溶解过程可表示为



在离子晶体中，每种缺陷如果看作化学物质来处理，那么材料中的缺陷及其浓度就是带电的缺陷，但总有效电荷等于零，保持了晶体的电中性。上面两个过程都符合上述原则，再一种可能是 Ca 进入间隙位置，Cl 仍然在 Cl 位置，为了保持电中性和位置关系，产生两个 K 空位



上述三种过程都符合缺陷反应方程的规则。究竟那一种是实际上存在的，则需根据固溶体生成的条件及实际加以判别。

### (三) 非化学计量缺陷与色心

在普通化学中，定比定律认为，化合物中的不同原子的数量要保持固定的比例。但在实际的化合物中，有一些化合物，它们并不符合定比定律，负离子与正离子的比例，并不是一个简单的固定的比例关系，这些化合物称为非化学计量化合物。这是一种由于在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷。有些非化学计量缺陷能够形成“色心”，所谓色心是由于电子补偿而引起的一种缺陷。这种晶格缺陷，可分为四种类型：

#### 1. 负离子缺位，金属离子过剩

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  就会产生这种缺陷。分子式可以写为  $\text{TiO}_{2-x}$ ， $\text{ZrO}_{2-x}$ ，从化学计量的观点，在这种化合物中，正离子与负离子的比例是 1:2，但由于氧离子不足，在晶体中存在氧空位，使得金属离子与化学式量比较起来显得过剩。从化学的观点来看，缺氧的  $\text{TiO}_2$  可以看作是四价钛和三价钛氧化物的固体溶液，即  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  在  $\text{TiO}_2$  中的固溶体。也可以把它看作是为了保持电中性，部分  $\text{Ti}^{4+}$  降价为  $\text{Ti}^{3+}$ 。

必须注意的是，这种离子变价的现象总是和电子相联系的，也就是说， $\text{Ti}^{4+}$  是由于得到电子而变成  $\text{Ti}^{3+}$  的。但这个电子并不是固定在一个特定的钛离子上，而是容易从一个位置迁移到另一个位置。更确切地理解，可把它看作是在负离子空位的周围，束缚了过剩电子，以保持电中性。 $\text{TiO}_{2-x}$  晶体中，空位和周围离子的关系如图 2-3 所示。如前所述，氧空位是带电的，在氧空位上带有两个电子，这两个电子不同于一般的自由电子，它们是被空位束缚在空位周围的准自由电子。这种电子如果与附近的  $\text{Ti}^{4+}$  离子相联系， $\text{Ti}^{4+}$  就变成  $\text{Ti}^{3+}$ 。但这些电子并不属于某一个具体固定的  $\text{Ti}^{4+}$  离子，在电场的作用下，它可以从这个  $\text{Ti}^{4+}$  离子迁移到邻近的另一个  $\text{Ti}^{4+}$  上，而形成电子导电。所以具有这种缺陷的材料，是一种 n 型半导体。

一些晶体，如果用 X 射线， $\gamma$  射线，中子或电子辐照，往往会产生颜色。例如，金刚石用电子轰击，产生蓝色；石英在反应堆中用中子辐照以后，产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格，并产生各种类型的点缺陷的缘故，这种晶格缺陷，也就是所谓的色心。色心产生的原因是在一定条件下，为了在产生缺陷的区域保持电中性，过剩电子或过剩正电荷（电子空穴）被束缚在缺陷的位置上，和原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样，在点缺陷上的电荷，也具有这样的一组能级，这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而，在缺陷位置上也就吸收一定波长的光。这样，材料就出现某种颜色。在许多情况下，把这种经过辐照而变色的晶体加热，能使缺陷扩散掉，使辐照破坏得到修复，晶体失去颜色。

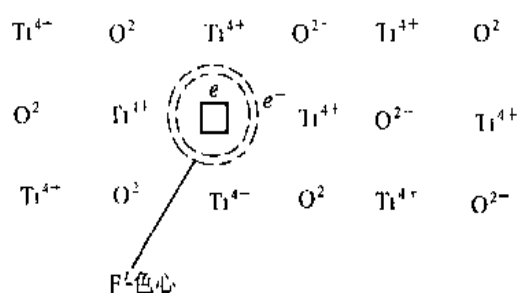


图 2-3  $\text{TiO}_{2-x}$  结构缺陷示意图

一个经详细研究的色心是F-色心(F-centre),当卤素碱金属晶体在碱金属的蒸汽中加热,然后快速淬火时,就产生F-色心,例如,NaCl在Na汽中加热,得到黄棕色。当NaCl晶体被加热时,Na扩散到晶体的内部,以一种过剩的Na离子浓度存在,但同时并没有过剩的Cl-离子存在,因此,过剩的Na离子将伴随一个相应数目的氯离子空位。为了保持电中性,从Na来的一个价电子被吸引到负离子空位上,并在那里被捕获。因此F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的,也即捕获了电子的负离子空位。

F-色心如图2-4所示,它是一个陷落电子中心(a trapped-electron center),也可以用反应式表示为



前面曾提到,负离子空位带正电荷,对于氯离子空位是带一个正电荷,现在它又捕获了一个电子。因此,F-色心的构造很像一个氢原子。

根据上述的 $\text{TiO}_{2-x}$ 结构缺陷(图2-3),在氧空位上捕获两个电子,成为一种色心,这种色心称为 $F'$ -色心,表示在这种色心上有两个准自由电子。色心上的电子能吸收一定波长的光,使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。这种存在氧空位的氧化钛是一种n型半导体,不能作为介质材料使用。 $\text{TiO}_2$ 的

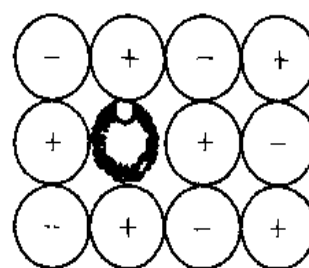


图2-4 F-色心

非化学计量范围比较大,可以从 $\text{TiO}$ 到 $\text{TiO}_2$ 连续变化。对于 $\text{TiO}_2$ 失去氧变成 $\text{TiO}_{2-x}$ 的过程,反应式如式(2-7)、式(2-8)、式(2-9)所示,其中式(2-9)可等价



根据质量作用定律,平衡时

$$K = \frac{[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[\text{O}_0]} \quad (2-33)$$

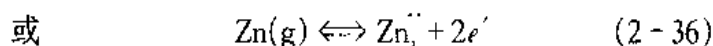
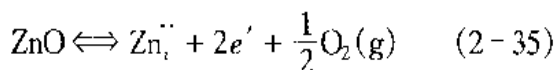
如果注意到晶体中氧离子的浓度基本不变,而过剩电子的浓度比氧空位大两倍,则可简化为

$$[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}} \quad (2-34)$$

这说明氧空位的浓度和氧分压的 $1/6$ 次方成反比。所以 $\text{TiO}_2$ 的非化学计量对氧压力是敏感的,在烧结含有 $\text{TiO}_2$ 的陶瓷时,要注意氧的压力。

## 2. 间隙正离子,金属离子过剩

具有这种缺陷的结构如图2-5中a所示。 $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ 和 $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$ 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置,它是带正电的,为了保持电中性,等价的电子被束缚在间隙位置金属离子的周围,以保持电中性。这也是一种色心。例如 $\text{ZnO}$ 在锌蒸汽中加热,颜色会逐渐加深变化,就是形成这种缺陷的缘故。缺陷反应可以表示如下



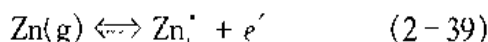
按质量作用定律

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}][e']^2}{[P_{\text{Zn}}]} \quad (2-37)$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为

$$[\text{Zn}_i^{\cdot\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{3}} \quad (2-38)$$

如果锌离子化程度不足, 可以有



得  $[\text{Zn}_i^{\cdot}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}} \quad (2-40)$

从上述理论关系分析可见, 控制不同的锌蒸汽压可以获得不同的缺陷形式, 究竟属于什么样的缺陷模型, 要经过实验才能确定。由于电导率与自由电子的浓度成比例关系, 因此, ZnO 的电导率也和带电的间隙锌的浓度成正比。通过测定 ZnO 的电导率与氧分压的关系, 可以导出单电荷间隙锌的模型, 且与实验相符。因为锌蒸汽与氧压的关系为



$$K = \frac{[\text{ZnO}]}{[\text{Zn}_i^{\cdot}][e'][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-43)$$

$$[e'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{4}} \quad (2-44)$$

实验中测得的 ZnO 在 650 °C 时的电导率与氧分压的关系满足式 (2-44)。

### 3. 间隙负离子, 负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 2-5 中 b 所示。目前只发现  $\text{UO}_{2+x}$  具有这样的缺陷。可以看作  $\text{U}_3\text{O}_8$  在  $\text{UO}_2$  中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时, 为了保持电中性, 结构中引入电子空穴, 相应的正离子升价。电子空穴在电场下会运动。因此, 这种材料是 p 型半导体。对于  $\text{UO}_{2+x}$  中的缺陷反应可以表示为



根据式 (2-45) 可得

$$[\text{O}_i'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-46)$$

随着氧压力的增大, 间隙氧浓度增大, 这种类型的缺陷化合物是 p 型半导体。

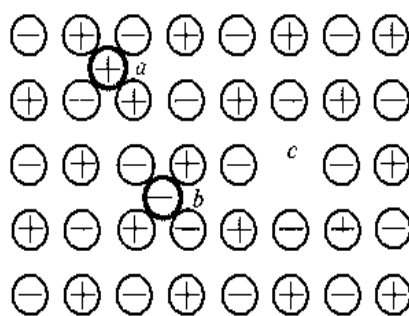
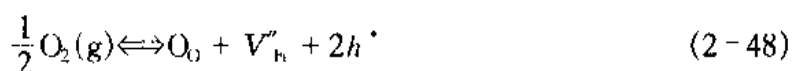
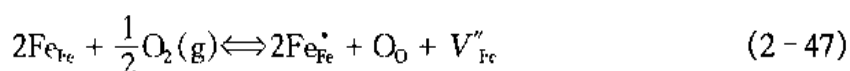


图 2-5 间隙正离子、间隙负离子、正离子空位结构示意图

#### 4. 正离子空位, 负离子过剩

图 2-5 中 c 为这种缺陷的示意图。由于存在正离子空位, 为了保持电中性, 在正离子空位的周围捕获电子空穴。因此, 它也是 p 型半导体。Cu<sub>2</sub>O、FeO 属于这种类型的缺陷。以 FeO 为例, 可以写成 Fe<sub>1-x</sub>O, 在 FeO 中, 由于 V<sub>Fe</sub><sup>''</sup> 存在, O<sup>2-</sup> 离子过剩, 每缺少一个 Fe<sup>2+</sup>, 就出现一个 V<sub>Fe</sub><sup>''</sup>, 为了保持电中性, 要有两个 Fe<sup>2+</sup> 转变成 Fe<sup>3+</sup> 来保持电中性。从化学观点看, Fe<sub>1-x</sub>O 可以看作 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 FeO 中的固溶体, 为了保持电中性, 三个 Fe<sup>2+</sup> 被两个 Fe<sup>3+</sup> 和一个空位所代替, 可写成 Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup> V<sub>Fe</sub><sup>''</sup> O<sub>3</sub>, 用它来代替 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。从缺陷的生成反应可以看出缺陷浓度也和气氛有关



从方程 (2-48) 中可见, 铁离子空位本身带负电, 为了保持电中性, 两个电子空穴被吸引到这空位的周围, 形成一种 V-色心。

根据质量作用定律

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{V}_{\text{Fe}}^{\prime\prime}][h^{\bullet}]^2}{[\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}} \quad (2-49)$$

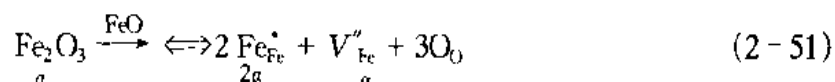
由此可得

$$[h^{\bullet}] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}} \quad (2-50)$$

随着氧压力的增大, 电子空穴的浓度增大, 电导率也相应增大。

从上述讨论中, 可以看到, 非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外, 这种缺陷的浓度也与温度有关, 这从平衡常数 K 与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看问题, 世界上所有的化合物, 都是非化学计量的, 只是非化学计量的程度不同而已, 例如, MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 都有一个很狭小范围的非化学计量缺陷, 但在一般情况下, 都把它们看作稳定的化学计量化合物。

在热缺陷一节中, 介绍了热缺陷及其缺陷浓度的计算方法。同样, 非化学计量化合物一般也都包含有空位或间隙离子等缺陷, 利用缺陷反应方程, 除了可以对非化学计量化合物的反应过程和反应机制进行研究外, 还可以像传统化学反应方程那样, 对非化学计量化合物中所含缺陷物质的浓度进行计算。例如对非化学计量化合物 Fe<sub>x</sub>O, 可以认为是一定量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶入到 FeO 中, 那么有缺陷反应式如下



式中 α 表示溶入到 FeO 中的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔数。以此, 该非化学计量化合物的组成可表示为: Fe<sub>2α</sub><sup>3+</sup> Fe<sub>(1-2α-α)</sub><sup>2+</sup> O, 若测得该非化学计量化合物中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> = β, 则有



$$\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha}=\beta; \quad \alpha=\frac{\beta}{2+3\beta}$$

所以

$$x=2\alpha+(1-2\alpha-\alpha)=1-\alpha=\frac{2+2\beta}{2+3\beta}$$

再考虑到每摩尔  $\text{Fe}_x\text{O}$  中的正常格点数，也即铁与氧实际所占总格点数  $N$  为

$$N=1+x=\frac{4+5\beta}{2+3\beta} \quad (2-52)$$

而铁空位所占格点数为

$$\langle V_{\text{Fe}}' \rangle = \alpha = \frac{\beta}{2+3\beta} \quad (2-53)$$

忽略热缺陷引起缺陷浓度并考虑空位格点为正常格点的极少部分，可以得出空位的浓度为

$$\frac{\langle V_{\text{Fe}}' \rangle}{N} = \frac{\beta}{2+3\beta} \cdot \frac{2+3\beta}{4+5\beta} = \frac{\beta}{4+5\beta} \quad (2-54)$$

## 第二节 位 错

晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动产生的应力作用，或由于晶体受到打击、切削、研磨等机械应力的作用，使晶体内部质点排列变形，原子行列间相互滑移，而不再符合理想晶格的有秩序的排列，由此形成的缺陷称位错。位错是原子的一种特殊组态，是一种具有特殊结构的晶格缺陷，因为它在一个方向上尺寸较长，所以被称为线状缺陷。位错的假说是在 30 年代为了解释金属的塑性变形而提出来的，50 年代得到证实。位错的存在对晶体的生长、相变、扩散、形变、断裂以及其他许多物理化学性质都有重要影响，了解位错的结构及性质，对研究和了解金属尤为重要，对了解陶瓷等多晶体中晶界的性质和烧结机理，也是不可缺少的。

### 一、位错的结构类型

位错最重要、最基本的形态有刃型位错和螺型位错两种，也有介于它们之间的混合型位错，这些可归结为平移位错；另外还有旋转位错，旋转位错的弹性能很高，只能产生于非常特殊的情况。

#### (一) 刃型位错

位错相当于局部滑移区的边界，如晶体的某一区域受到压缩作用后，造成质点滑移，滑移面和未滑移面的交界处有一条交界线，在这条线上的原子配位就和其他原子不同了。位错上部原子间距密，下部疏，原子间距离出现疏密不均匀现象。图 2-6 表示一块单晶体，其中  $ABDC$  为滑移面， $ABFE$  为已滑移区， $ABFE$  上边的晶体相对下边向左移动一个原子间距，

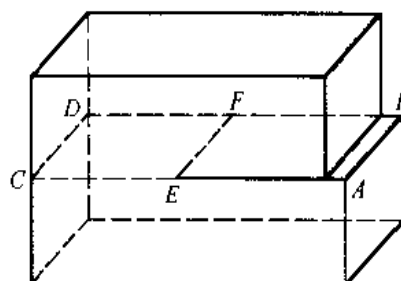


图 2-6 含有刃型位错的晶体



$EFDC$  为未滑移区,  $EF$  是已滑移区和未滑移区的边界, 在现有情况下它与滑移方向垂直。

为了弄清  $EF$  线周围的原子排列状态, 想象地把晶体放大到能看见其中的原子, 如图 2-7 所示。图中右下侧表示滑移面上已经发生滑移的部分, 上下相对移动一个原子间距, 而左半晶体尚未滑移, 结果在晶体内部出现了一个多余的半原子面, 多余半原子面与滑移面的交线即滑移区边界  $EF$ 。显然沿着  $EF$  线原子失掉了正常的相邻关系, 因而是一种晶格缺陷。由于它位于多余半原子面边缘, 好像刀刃, 所以称为刃型位错。图 2-8 中画出了包含位错线并与滑移面垂直的一组原子面, 通过它可以进一步看清与刃型位错相联系的多余半原子面。习惯上把多余半原子面在滑移面上边的刃型位错称为正刃型位错, 反之称为负刃型位错。

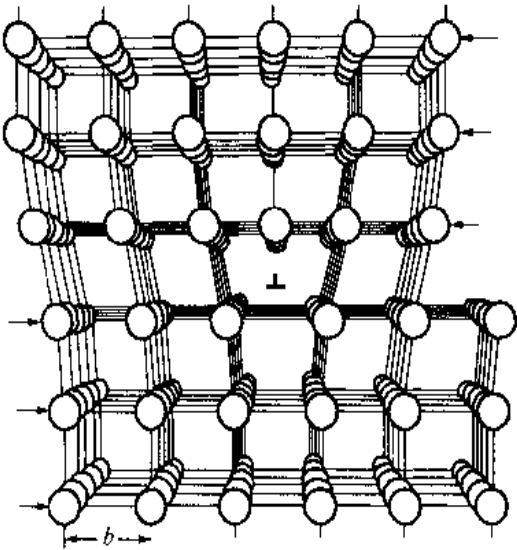


图 2-7 刃型位错的原了组态

刃型位错在晶体中引起畸变。在多余半原子面这一边, 原子间距缩小, 受到压缩变形; 在另一边原子间距增大, 受到膨胀变形。位错两侧的晶面稍有倾斜, 形成剪切变形。畸变在位错中心处最大, 随着距离的增大逐渐减小。一般把原子错排严重到失掉正常相邻关系的区域称为位错核心, 从微观看, 这是一个细长的管形区域; 而其他地方, 除了弹性畸变外, 原子排列接近于完整晶体, 仍然可视为晶体的好区。

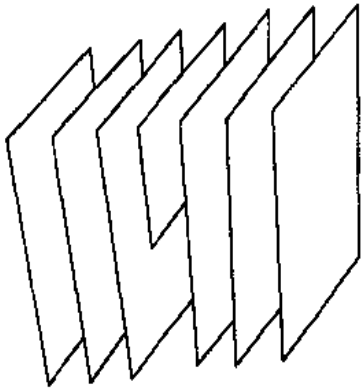


图 2-8 与刃型位错相联系的多余半原子面

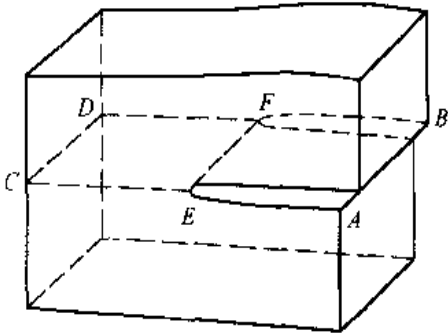


图 2-9 含有螺型位错的晶体

### (二) 螺型位错

参看图 2-9 并仿照上面的讨论, 晶体在滑移面的一部分  $ABFE$  上相对滑移一个原子间距, 在另一部分  $CDFE$  上没有滑移。不同的是, 这一次局部滑移区边界  $EF$  与滑移方向平

行。

为了分析  $EF$  线附近的原子排列，取出滑移面上下相邻的两个晶面，并且投影到与它们平行的平面上，如图 2-10 所示。图中小圆圈代表上层晶面的原子，小黑点代表下层晶面的原子。不难看出  $EF$  线周围的原子也失掉了正常的相邻关系，它们围绕着  $EF$  线连成了一个螺旋线，而被  $EF$  线所贯穿的一组原来是平行的晶面则变成了一个以  $EF$  为轴的螺旋面（图 2-11）。鉴于原子排列的这种特点，此种晶格缺陷被称为螺型位错。根据旋进方向，螺型位错分为左旋的与右旋的，图 2-9 中的螺型位错是右旋的。螺型位错只引起剪切畸变，而不引起体积的膨胀和收缩。同样，随着距离的增大，畸变逐渐减小。

从图 2-9 可以看到，在晶体表面上，与螺型位错露头点  $E$  连接着一个台阶  $EA$ ，这是螺型位错固有的特点。如果沿着  $EA$  向晶体表面添加原子，台阶将绕  $E$  点转动，每转一周，晶体表面增加一层原子，但台阶本身永远不会被填平。从气相或溶液生长晶体，如果按照完整晶体的方式，即每长满一层晶面之后，要等到在它上面形成二维核心后方能继续生长新的一层晶面（图 2-12）。根据理论上的分析，为了得到可观察的生长速度所需要的过饱和度应该达到 50%；实际上，在仅有 1% 过饱和度的情况下晶体就能以显著的速度长大，这个现象可以用螺型位错来解释。由于在螺型位错露头处有一个表面台阶，它能够起晶体生长前沿

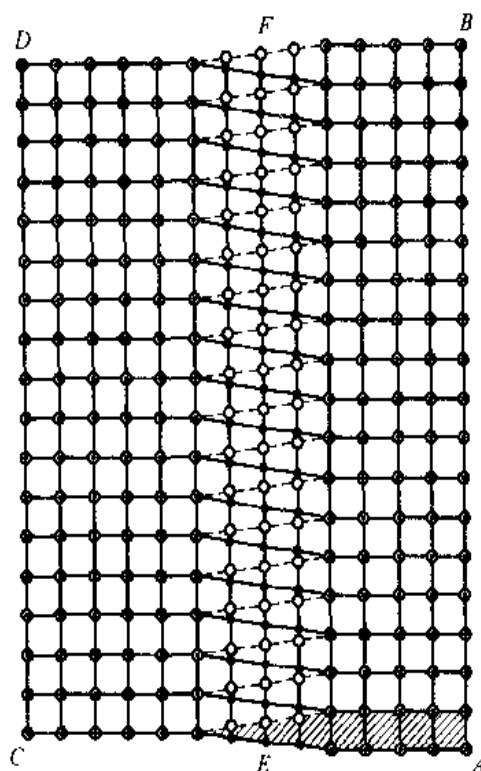


图 2-10 螺型位错的原子组态

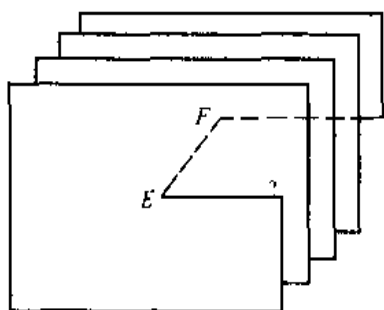


图 2-11 被螺型位错所贯穿的一组晶面

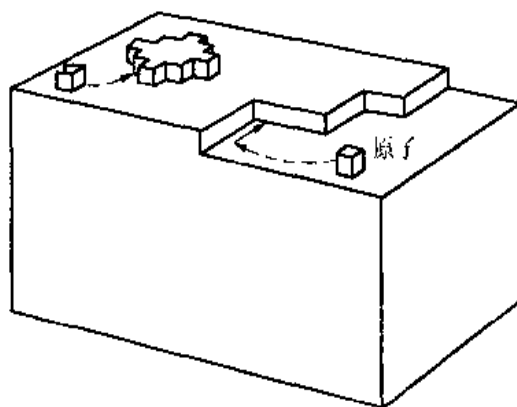


图 2-12 完整晶体的生长

的作用，而且随着晶体长大，这个台阶永不消失，这就免除了每生长一层晶面之后重新产生二维核心的必要性，因此，大大降低了晶体生长所需的过饱和度。在均匀介质中，台阶上各点接受原子的机会相同，前进的线速度相同，然而角速度却是近位错端大于远位错端，于是台阶最后变成如图 2-13 的蜷线形状，并称为生长蜷线。在很多天然和人工生长的晶体表面都发现了生长蜷线，蜷线台阶的高度恰好等于晶面间距或其整数倍，说明它们的确是螺型位错露头引起的。

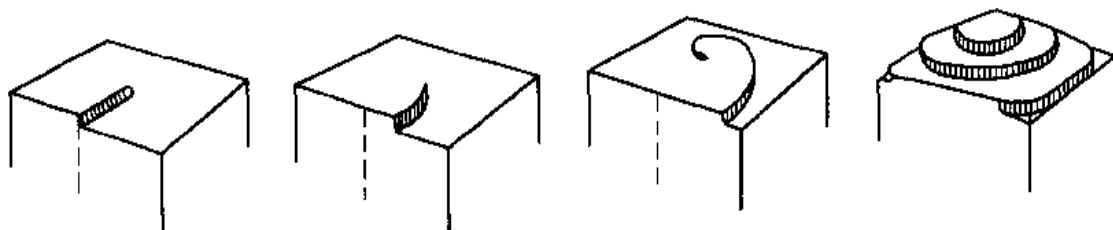


图 2-13 螺型位错露头处生长蜷线的形成

### (三) 混合型位错

前面讨论的两种位错都是直线形的，而且它们与局部相对滑移方向的夹角，一个垂直，一个平行，这都是特殊情况，现在考虑滑移面上曲线形状的位错。设想图 2-14 所示晶体中滑移面  $ABDC$  上的  $AEF$  部分发生了局部滑移，滑移区的边界  $EF$  是一曲线。采取与螺型位错相同的方法分析  $EF$  线附近的原子排列，即取出与滑移面相邻的两个原子面，并把它们投影到平行的平面上，如图 2-15 所示。从图 2-15 可以看出，在  $E$  处，由于曲线与滑移方向平行，原子排列与图 2-10 相同，是纯螺型位错；在  $F$  处，由于曲线与滑移方向垂直，原子排列与图 2-7 相同，是纯刃型位错，不过现在是垂直于滑移面而不是沿着位错线观看。图中  $F$  端附近有三列小圆圈与两列小黑点相配合，中间一列小圆圈即相当于多余半原子面边缘。在  $EF$  上的其他各点，曲线与滑移方向既不平行也不垂直，原子排列介于螺型位错与刃型位错之间，所以称为混合型位错。

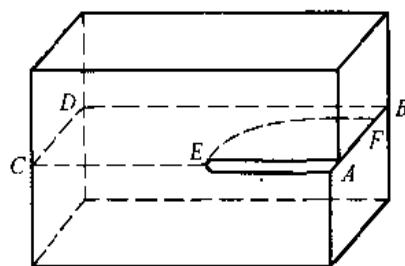


图 2-14 含有混合型位错的晶体

### (四) 柏格斯 (Burgers) 回路即位错的结构特征

取含有位错的实际晶体，从好区中任一原子出发，围绕位错作一闭合回路，回路的每一步都连接相邻的同类原子，并且始终保持在晶体的好区，这个回路称为柏格斯 (Burgers) 回路，如图 2-16 (a) 所示。然后在完整晶体中作一个对应的参考回路，即在相同的方向上走同样多的步数，结果这次回路不能闭合。为了使参考回路也闭合，要从它的终点到始点补加一个矢量  $b$ ，如图 2-16 (b) 所示。矢量  $b$  集中地反映了两个晶体的差别，体现了实际

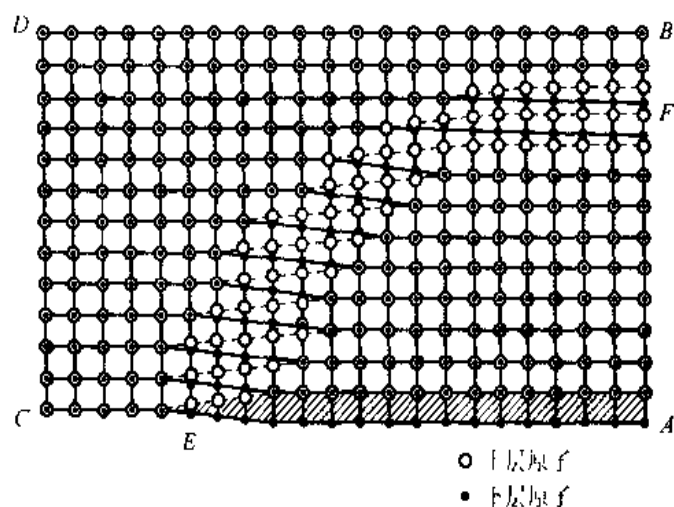


图 2-15 混合位错的原子组态

晶体中所含位错的特征，被称为该位错的柏格斯矢量。

用同样的方法可以确定螺型位错的柏格斯矢量，如图 2-17 所示。

位错的柏格斯矢量通常用其沿晶体主轴的分量来表示，例如图 2-16 中刃型位错的矢量可表示为  $0, a, 0$ ，或者写为  $a [010]$ ，其中  $a$  为点阵常数。同理，图 2-17 中螺型位错的矢量为  $a [100]$ 。将这两个位错的矢量相对比，可得到一个重要的结果，即刃型位错与其柏格斯矢量互相垂直，而螺型位错与其柏格斯矢量互相平行。不难证明，混合型位错和它的柏格斯矢量既不垂直也不平行。柏格斯矢量的大小称为位错的强度，图 2-16 与图 2-17 中两个位错的强度都是  $a$ 。

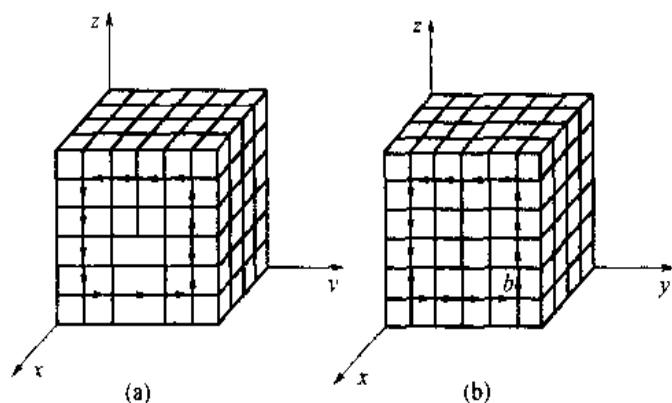


图 2-16 以回路方法确定刃型位错的柏格斯矢量

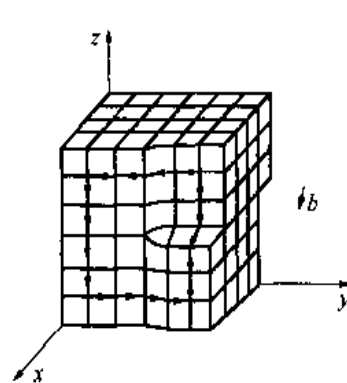


图 2-17 以回路方法确定螺型位错的柏格斯矢量

对于一个特定的位错，其柏格斯矢量的方向是确定的，但是矢量的指向却取决于怎样选择柏格斯回路的正方向。为了避免混乱，一般遵循回路的正向与位错线正向组成右手螺旋关系的惯例。在作回路之前首先规定位错线的正向，一般取从纸背到纸面为位错正向。显然，

如果位错线正向改变，其柏格斯矢量的指向也要随着改变。

可以直接看出，只要柏格斯回路保持在晶体的好区而不切割位错，那么无论其位置怎样移动，形状怎样变化，它所对应的柏格斯矢量是不变的，因为在此条件下回路中沿正  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向增加多少步，沿负  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向也必然增加多少步。利用柏格斯回路的这一特性，只要令其沿着位错线运动或者随着位错一起运动，就可以推出下列三个重要结论。

(1) 一个位错，沿其长度各处柏格斯矢量相同；位错在晶体中运动或者改变方向，其矢量不变，换句话说，一个位错只具有唯一的柏格斯矢量。因此，一个位错的形态可以在刃型、螺型和混合型之间变化，只要看位错线与柏格斯矢量交成什么样的角度。

(2) 位错线不能在晶体内部中断。因而它们只能或者连接晶体表面，或者形成封闭位错环，或者连接于其他位错。

(3) 当位错与其他位错相联，指向节点（即位错线交点）的诸位错的柏格斯矢量之和，必然等于离开节点的诸位错的柏格斯矢量之和。这可以利用图 2-18 来证明。图中位错线  $L_1$  的正向指向节点，位错线  $L_2$  和  $L_3$  的正向离开节点。分别绕  $L_1$ 、 $L_2$  和  $L_3$  作三个柏格斯回路  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ ，确定它们的柏格斯矢量为  $b_1$ 、 $b_2$  和  $b_3$ 。以虚线  $AB$ 、 $CD$  连接三个回路，构成一个大复合回路。可以这样来看这个复合回路：从  $A$  开始，转  $C_3$  一周，经  $AB$ ，沿  $C_2$  由  $B$  至

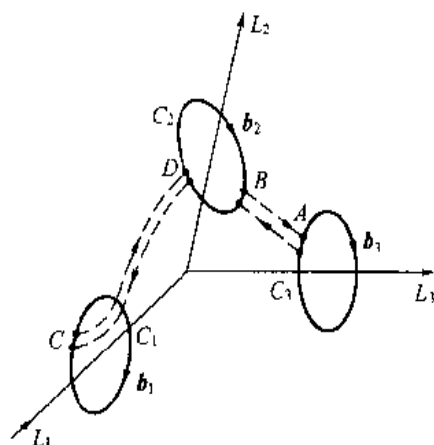


图 2-18 位错的节点

$D$ ，经  $DC$ ，沿反向转  $C_1$  一周，经  $CD$ ，沿  $C_2$  由  $D$  到  $B$ ，经  $BA$  回到起点  $A$ 。在此过程中， $AB$ 、 $CD$  两段均往返各走一次，自行抵消，所以复合回路之柏格斯矢量应决定于三个小回路所对应之柏格斯矢量。其次，因为  $C_2$ 、 $C_3$  两回路是沿正向通过，而  $C_1$  是逆正向通过，所以复合回路之柏格斯矢量为  $b_2 + b_3 - b_1$ 。另一方面，复合回路可以在不切割任何位错的情况下，逐渐改变形状，缩小乃至消失，即其对应的柏格斯矢量应为零。两方面相结合，得到

$$b_2 + b_3 - b_1 = 0 \quad (2-55)$$

正是所要证明的。如果取所有位错线的正向都指向节点，即把  $L_2$  和  $L_3$  反向，结果  $b_2$  与  $b_3$  也改变符号，于是式 (2-55) 变成更简单的形式

$$\sum_i b_i = 0 \quad (2-56)$$

上述三点构成了位错柏格斯矢量的守恒性。

总括起来可以说，柏格斯矢量的出现是由于位错的存在，一个位错只有唯一的柏格斯矢量，矢量的大小及方向完全决定于位错本身，而与回路之大小及形状无关，位错运动或其形态发生变化时，其矢量不变。可见，柏格斯矢量是位错的最根本的特征。



柏格斯矢量的重要意义还在于它给了我们一种描述位错的抽象方法，通过柏格斯矢量有可能更完全、更简明地反映位错的性质。

### (五) 位错密度

晶体中位错的量通常用位错密度表示，在单位体积晶体中所包含的位错线的总长度称为位错密度  $\rho$ ，即

$$\rho = \frac{S}{V} \quad (2-57)$$

式中  $V$  是晶体的体积， $S$  为该晶体中位错线的总长度， $\rho$  的单位为  $\text{cm}/\text{cm}^3$  或  $1/\text{cm}^2$ 。

在有些情况下，为了简便起见可以把位错线当作直线，而且是接近平行地从晶体试样的一面延伸到另一面。这样，位错密度就等于穿过单位截面积的位错线数目，即

$$\rho = \frac{n \times l}{l \times A} = \frac{n}{A} \quad (2-58)$$

式中  $l$  为每根位错线的长度（假定是晶体的厚度）， $n$  为在面积  $A$  中所见到的位错数目。显然，按此求得的位错密度将小于按式（2-57）求得值，因为大多数位错线并不垂直于截面。

在充分退火的金属晶体内，位错密度一般为  $10^5 \sim 10^8/\text{cm}^2$ ；但经仔细控制其生长过程的纯金属单晶，位错密度可低于  $10^3/\text{cm}^2$ ；而经过剧烈冷变形的金属，位错密度可增至  $10^{10} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$ 。

## 二、位错的应力场

定量地分析位错在晶体中引起的畸变的分布及其能量，这是研究位错与位错，位错与其他晶体缺陷之间的相互作用进而说明晶体的力学性能所不可缺少的。讨论位错时，一般把晶体分作两个区域：在位错中心附近，因为畸变严重，必须直接考虑晶体结构和原子间的相互作用；在远离位错中心的更广大的地区，由于畸变较小，可以简化成为连续弹性介质，用线弹性理论进行处理，把相当于位错的畸变以弹性应力场和应变能的形式表达出来。事实上，弹性力学早在晶体位错被提出之前就已经研究过弹性体中这种类型的畸变，现在只要把结果借用过来就可以了。晶体的弹性是有方向性的，但是因为在各向异性条件下推导应力场公式复杂得多，并且对许多计算结果影响不大，所以通常都采用形式比较简单的各向同性近似。

### (一) 位错的应力场

#### 1. 应力分量

物体中任意一点的应力状态均可用九个应力分量描述。图 2-19 分别用直角坐标和圆柱坐标说明这九个应力分量的表达方式，其中  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  ( $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz}$ ) 为正应力分量， $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{yx}$ 、 $\tau_{xz}$ 、 $\tau_{zx}$ 、 $\tau_{yz}$ 、 $\tau_{zy}$  ( $\tau_{r\theta}$ 、 $\tau_{\theta r}$ 、 $\tau_{\theta z}$ 、 $\tau_{z\theta}$ 、 $\tau_{rz}$ 、 $\tau_{rz}$ ) 为切应力分量。下角标中第一个符号表示应力作用面的外法线方向，第二个符号表示应力的指向。

在平衡条件下， $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ 、 $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ 、 $\tau_{zx} = \tau_{xz}$  ( $\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}$ 、 $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}$ 、 $\tau_{rz} = \tau_{rz}$ )，实际只用



六个应力分量就可以充分表达一个点的应力状态。与这六个应力分量相应的应变分量是  $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{yy}$ 、 $\epsilon_{zz}$  ( $\epsilon_{rr}$ 、 $\epsilon_{\theta\theta}$ 、 $\epsilon_{zz}$ ) 和  $\gamma_{xy}$ 、 $\gamma_{yx}$ 、 $\gamma_{xz}$  ( $\gamma_{r\theta}$ 、 $\gamma_{\theta z}$ 、 $\gamma_{rz}$ )。

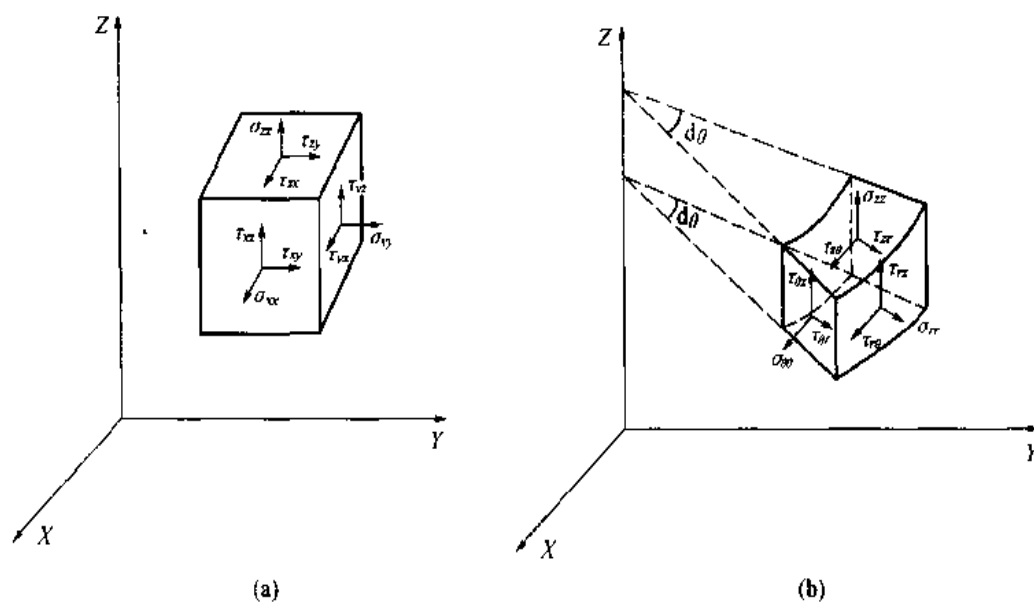


图 2-19 物体中一点 (图中放大为六面体) 的应力分量  
(a) 直角坐标; (b) 圆柱坐标

## 2. 刃型位错

设想有一内半径为  $r_c$ 、外半径为  $R$  的无限长的空心弹性圆柱，圆柱轴与  $z$  轴重合。将它沿径向切开至中心，将切面两侧沿  $x$  轴相对移动一个距离  $b$ ，然后再粘合起来如图 2-20 所示。显然，经过这样处理，弹性圆柱的畸变状态与含有一个正刃型位错的晶体相似，其位错线沿  $z$  轴，而柏格斯矢量沿  $x$  轴。可通过它求出刃型位错的应力场。在这里，圆柱中心被挖空是因为这里应变太大，已经超出线弹性力学所能处理的范围之故。

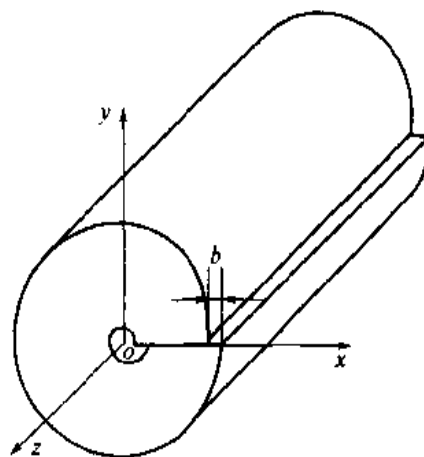


图 2-20 刃型位错的连续介质模型

以  $u$ 、 $v$ 、 $w$  表示沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的位移分量，由于  $w=0$ ， $\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = 0$ ，所以这是一个平面应变问题。需要解的应力分量只有  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz} =$

$\nu (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$  及  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ ，其他应力分量为零。如果采用圆柱坐标，要解的应力分量为  $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz} = \nu (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})$  及  $\sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r}$ 。应力符号的第一个下标表示应力作用面的外法线，第二个下标表示应力的指向； $\nu$  为泊松比。

经过具体推导, 得到上述刃型位错应力场的解, 在直角坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \end{aligned} \right\} \quad (2-59)$$

在圆柱坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} &= \sigma_{\theta r} = D \frac{\cos\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) \end{aligned} \right\} \quad (2-60)$$

式中  $D = \mu b / 2\pi (1 - \nu)$ ,  $\mu$  为切变模量。

需要说明, 式 (2-59) 和式 (2-60) 给出的应力分量是一种简化形式, 它们不满足圆柱体内外表面应力为零的边界条件。但考虑在离位错中心和晶体表面较远的区域, 公式是适用的。

### 3. 螺型位错

依照处理刃型位错的方法, 将图 2-21 中的弹性圆柱切开至中心, 然后将切面两侧沿  $z$  轴相对移动  $b$ , 再粘合起来, 就得到沿  $z$  轴的螺型位错的连续弹性介质模型。

这里的位移条件为  $u = v = 0$ ,  $\frac{\partial w}{\partial z} = 0$ 。解出的应力分量在直角坐标中为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \sigma_{xy} &= \sigma_{yx} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-61)$$

在圆柱坐标中为

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{1}{r} \quad (2-62)$$

其他应力分量均为零。

螺型位错应力场的特点是只有切应力分量, 没有正应力分量; 应力分量与  $\theta$  无关, 是轴对称的; 应力的大小也与  $r$  成反比。这些性质与螺型位错的结构特点也是符合的。

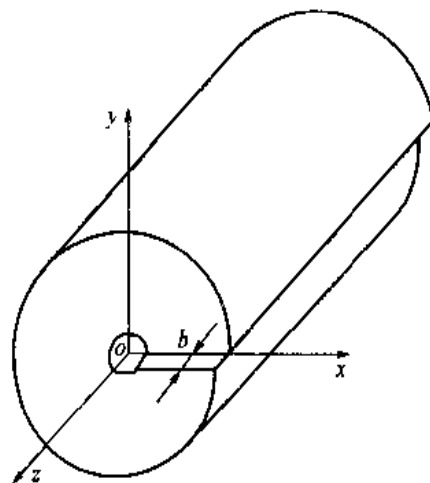


图 2-21 螺型位错的连续介质模型

由于  $\sigma_r = \sigma_{\theta} = \sigma_z = 0$ ，内外柱面上应力为零的边界条件得到满足，但是  $\sigma_{\theta}$  在圆柱端面上要产生一个力矩，平衡这个力矩的附加应力  $\sigma'_{\theta}$  由附加形变产生；但在离表面较远的地方，与  $\sigma_{\theta}$  相比，它也小得可以忽略不计。根据计算，当晶体外半径很小时，端面应力  $\sigma_{\theta}$  引起的附加扭转变形高达每厘米数十度，并且已在沿轴线含有一个螺型位错的晶须上得到证实。但是大块晶体中的螺型位错所引起的附加扭转变形是很有限的。

## (二) 位错的应变能与线张力

位错在晶体中引起畸变，因而具有能量。与处理位错畸变相对应，位错的能量也可以分作两部分，一是位错核心的能量，一是核心以外的能量，后者一般称为应变能。下面首先计算位错的应变能。

由弹性力学可知，应变能密度  $= \frac{1}{2} \text{应力} \times \text{应变}$ 。所以若已知弹性体中应力或应变的分布，就可以用在整个体积上对应变能密度积分来求总应变能： $\frac{1}{2} \int_V (\text{应力} \times \text{应变}) dV$ 。但是计算位错的应变能还可以通过比较简便的方法，这就是利用在连续介质模型中制造一个位错时所作的功，位错形成后，此功就转变为位错的应变能。

以刃型位错为例，圆柱体（图 2-20）沿  $xoz$  面剖至中心后，在两剖面上加切应力  $\sigma'_{yx}$ ，使它们沿  $x$  轴方向相对移动。 $\sigma'_{yx}$  的起始值为零，然后逐渐增大，这是因为它必须克服弹性体中随变形而增长起来的内应力。最后，当两剖面相对位移达到  $b$ （即刃型位错的强度）时， $\sigma'_{yx}$  恰好增大到等于刃型位错的应力分量  $\sigma_{yx}$ 。其次，考虑到  $\sigma_{yx}$  在剖面上不是常数，而是  $x$  的函数，所以先在距位错线  $x$  处取一面积元，令其沿  $z$  轴的长度为 1，沿  $x$  轴的长度为  $dx$ ，在这个面积元上  $\sigma_{yx}$  可以看作常数。于是，变形过程中外力在此面积元上所作的功应为  $\frac{1}{2} b \sigma_{yx} dx$ 。系数  $\frac{1}{2}$  是因为应力  $\sigma'_{yx}$  开始为零，最后才达到  $\sigma_{yx}$  之故。将此式在  $r_c$  到  $R$  的范围内对  $x$  积分，便得到单位长度圆柱体剖面上的总功，亦即单位长度刃型位错的位错线应变能  $E_e$  为

$$E_e = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R b \sigma_{yx} dx \quad (2-63)$$

把刃型位错应力分量  $\sigma_{yx}$  代入式 (2-63)，并且注意到当  $y=0$  时，有  $\sigma_{yx} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x}$ ，于是式 (2-63) 变为

$$E_e = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (2-64)$$

同样可以求出单位长度螺型位错的应变能  $E_s$  为

$$E_s = \frac{1}{2} \int_{r_c}^R b \sigma_{\theta z} dr = \frac{\mu b^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_c}\right) \quad (2-65)$$

分析混合型位错时，常常把它看作是在同一位置重叠起来的一个刃型位错与一个螺型位错之和，或者说，混合型位错可以想象地分解为一个刃型位错分量和一个螺型位错分量，如图2-22所示。当然它们的柏格斯矢量必须满足守恒关系，即

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_e + \mathbf{b}_s \quad (2-66)$$

其中  $\mathbf{b}_e$  与  $\mathbf{b}_s$  分别为刃型分量与螺型分量之柏格斯矢量。

由于  $\mathbf{b}_e$  与  $\mathbf{b}_s$  互相垂直，所以

$$\left. \begin{aligned} b_s &= b \cos \theta \\ b_e &= b \sin \theta \end{aligned} \right\} \quad (2-67)$$

$\theta$  为混合型位错与其柏格斯矢量的夹角。

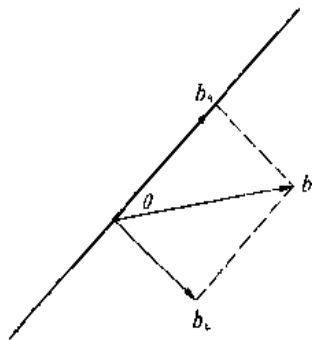


图 2-22 混合型位错的分解示意图

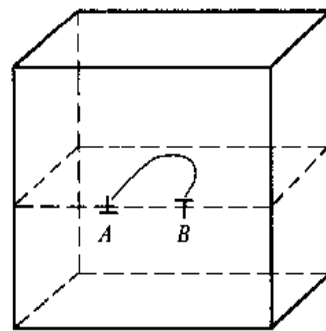


图 2-23 晶体中的一段弯曲位错

计算直线混合型位错的应变能，就是采取把它分解成分量的办法。由于互相平行的刃型位错和螺型位错之间没有相同的应力分量，它们之间没有相互作用能，所以分别算出两个位错分量的应变能再叠加起来，就得到混合位错的应变能

$$\frac{\mu (b \sin \theta)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) + \frac{\mu (b \cos \theta)^2}{4\pi} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \left( \frac{R}{r_c} \right) (1 - \nu \cos^2 \theta) \quad (2-68)$$

式 (2-64)、式 (2-65)、式 (2-68) 指出位错的应变能与  $b^2$  成正比。由于  $\nu$  约为 0.3，所以刃型位错的应变能比螺型位错约大 50%。

估计实际晶体中位错应变能的数值，首先要确定  $R$  和  $r_c$ 。对于一般的金属晶体，位错应力场的范围应该受到亚晶界的限制，因而可以取  $R$  大约为  $10^{-4}$  cm，即一般亚晶的尺寸。至于  $r_c$ ，根据点阵模型的估计，数量级为  $10^{-8}$  cm。因此，按照式 (2-68)，单位长度位错的应变能约为  $\mu b^2$ 。对于铜晶体， $\mu = 4 \times 10^{11}$  dyn/cm<sup>2</sup>， $b = 2.5 \times 10^{-8}$  cm，于是得到位错的应变能约为  $2.5 \times 10^{-4}$  erg/cm 或者 4 eV/原子间距。

位错的全部能量还要包括  $r_c$  以内的核心能，经点阵模型估计，位错核心能量约等于其应变能的 1/10。与铜晶体中一个空位的形成能约 1 eV 比较，可见位错的能量是很大的。

位错的应变能、核心能都使自由能增加。虽然位错也增大晶体的熵，从而使自由能降低，但是对比起来，熵的增加小到可以忽略不计的程度，所以位错的自由能基本上决定于其

应变能，直到晶体熔点仍具有正值。因此，它是热力学不稳定的晶格缺陷。

因为位错能量与其长度成正比，所以它有尽量缩短其长度的趋势。与液体的表面张力相似，这种趋势可以用位错的线张力  $T$  来描述。位错线张力的定义为位错线长度增加一个单位时，晶体能量的增加。因此，根据前面的讨论，对于直线形的位错， $T$  应该大约等于  $\mu b^2$ ；如果位错线是弯曲的，如图 2-23，在  $A$  处是正刃型位错， $B$  处是负刃型位错，它们的应力场符号相反，在远处会部分抵消，这时当位错长度发生单位变化时，系统能量的变化将小于  $\mu b^2$ 。所以，在作粗略估计的时候，常取位错的线张力  $T$  为

$$T = \frac{1}{2} \mu b^2 \quad (2-69)$$

### (三) 位错核心

连续介质模型避开了位错核心，因为那里原子错排严重，不能再简化为连续弹性体。解决位错核心问题需要借助于点阵模型，直接考虑晶体结构和原子间相互作用力。一种引用较广的点阵模型是所谓的派-纳 (Peierls - Nabarro) 模型。派 - 纳模型假设晶体由被滑移面隔开的两个半块晶体组成。在两半晶体的衔接处直接考虑原子间的相互作用，但是两个半晶体内部仍然简化成为连续弹性介质，因此，实际上它还不是完全的点阵模型。

设想两半晶体在接合之前先沿滑移面相对错开半个原子间距 (即  $b/2$ )，然后沿侧方向适当压缩上半块晶体，拉伸下半块晶体，使它们靠  $A$ 、 $B$  两个面上原子间的相互作用合并到一起的时候形成一个如图 2-24 所示的刃型位错。滑移面两侧原子在  $x$  轴方向上的最终位置决定于两种因素之间的平衡，一方面是  $A$  面与  $B$  面上的原子由于原子之间的相互作用力图上下对齐，另一方面是简化成连续弹性介质的两半块晶体对变形的反抗。

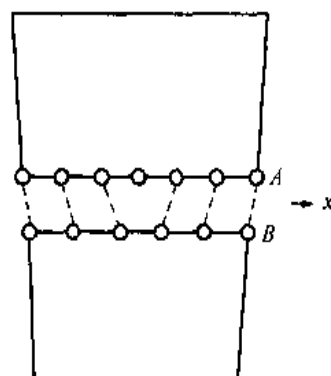


图 2-24 刃型位错的派-纳模型

由于存在位错，滑移面上下的原子不能对齐，它们在水平方向上的偏离称为错排。从图 2-24 可见，在位错中心错排值最大，为  $b/2$ 。随着与位错中心距离的增大，错排值逐渐减小。如果晶体无限大，那么在无限远处错排值将下降为零。错排值沿滑移面的分布可以示意地表示如图 2-25。其中纵坐标  $|\phi|$  为错排的绝对值，横坐标  $\tau$  为距离。为了对错排随距离的增大而下降的速度有一个定量的估计，把  $|\phi| \geq b/4$  的区域定义为位错宽度  $w$ 。位错宽度标志着位错畸变集中的程度。可以认为，在派-纳模型中位错核心是通过位错宽度的形式表现出来的。根据具体计算，位错宽度的大小约为几个原子间距。对于一种给定的晶体，由于密排面的间隔大，相邻晶面上原子对齐的作用力较弱，所以密排面上的位错具有较大的宽度。如果晶体的结合键具有明显的方向性，原子间对齐的作用力强，位错宽度会因之缩小，共价键晶体就是这样。

在派-纳模型中位错的能量也由两部分组成：一是贮存于上下两半晶体中的弹性应变

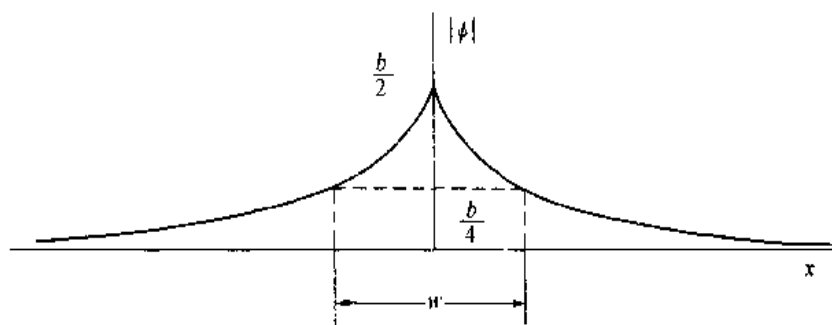


图 2-25 错排值沿滑移面的分布

能；另一是滑移面两侧原子间的相互作用能或者称为错排能，因为它是滑移面两岸原子没有对齐引起的。前者主要分布于位错核心之外，后者基本上集中于位错核心范围之内。所以错排能即相当于位错核心能，据估计，它大约为位错弹性应变能的 1/10。

### 三、位错的运动

位错最重要的性质之一是它可以在晶体中运动。刃型位错的运动可有两种方式，一种是位错线沿着滑移面的移动，称为位错的滑移；另一种是位错线垂直于滑移面的移动，称为位错的攀移。对螺型位错来说，它只作滑移而不存在攀移。

#### (一) 位错的滑移

##### 1 刃型位错

图 2-26 (a) 表示含有一个正刃型位错的晶体点阵。图中实线表示位错（半原子面 PQ）原来的位置，虚线表示位错移动一个原子间距（如 P'Q'）后的位置。可见，位错虽然移动了一个原子间距，但位错附近的原子却只有很小的移动。故这样的位错运动只需加一个

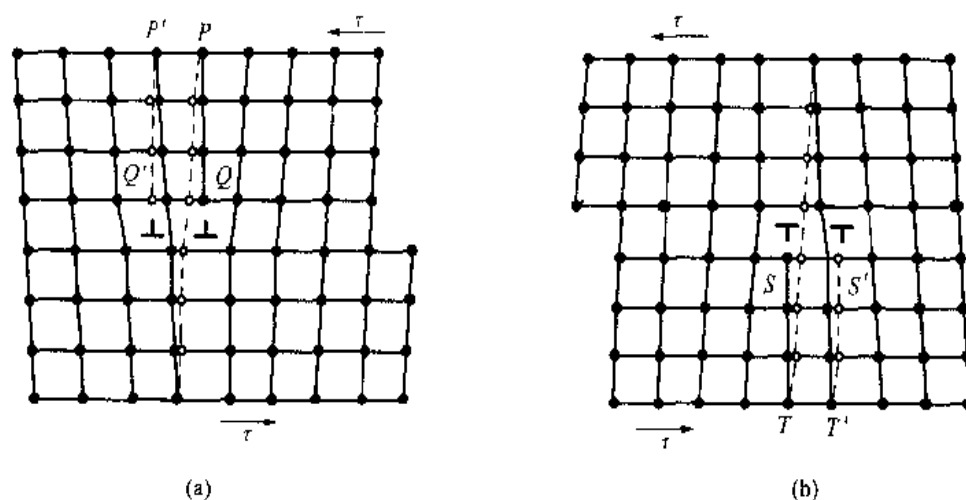


图 2-26 刃型位错的滑移  
(a) 正刃型位错, (b) 负刃型位错



很小的切应力就可以实现。图 2-26 (b) 表明，对于晶体中的负刃型位错，在同样的切应力（方向不变）作用下，负位错的移动方向与正位错相反（在图中为向右移动）。但应注意，这两者的移动方向虽然相反，当它们分别从晶体的一端移到晶体的另一端时，所造成的晶体滑移是完全相同的。

当一个刃型位错沿滑移面滑过整个晶体，就会在晶体表面产生宽度为一个柏格斯矢量  $b$  的台阶，即造成了晶体的塑性变形，如图 2-27 所示。图 2-27 (a) 为原始状态的晶体及所加切应力方向；(b)、(c) 图为正刃型位错滑移的中间阶段，可以看到位错线  $AB$  逐渐向后移动；(d) 图为位错移到晶体边缘后形成的台阶。应当注意，在滑移时，刃型位错的移动方向一定是与位错线相垂直，即与其柏格斯矢量相一致。因此，刃型位错的滑移面应是由位错线与其柏格斯矢量所构成的平面。

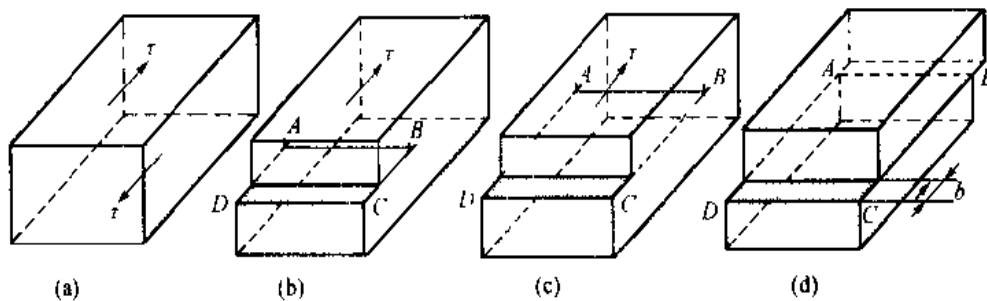


图 2-27 刃型位错的滑移过程

(a) 原始状态的晶体；(b) (c) 位错滑移中间阶段；(d) 位错移出晶体表面形成一个台阶

图 2-27 还表明，位错线沿着滑移面移动时，它所扫过的区域  $ABCD$  是已滑移区，而位错线未扫过的区域为未滑移区。故随着位错的移动，已滑移区逐渐扩大，未滑移区逐渐缩小，此两个区域由位错线划分开来。因此，也可以把位错定义为：晶体中已滑移区和未滑移区的分界。

## 2 螺型位错

螺型位错沿滑移面的移动情况如图 2-28，设图面平行于滑移面，图中小圆圈表示滑移面以下的原子，小黑点表示滑移面以上的原子。由图可见，螺型位错使晶体右半部沿滑移面上下相对地移动了一个原子间距。这种位移随着螺型位错向左移动而逐渐扩展到晶体左部分的原子列。位错线向左移动一个原子间距（从图中第 6 原子列移到第 7 列），则晶体因滑移而产生的台阶亦扩大了一个原子间距。和刃型位错一样，由于原子的移动量很小，所以使螺型位错移动所需的力也是很小的。

晶体因螺型位错移动而产生的滑移过程如图 2-29。显然，此过程与刃型位错的情况不同，在切应力作用下，螺型位错的移动方向是与其柏格斯矢量相垂直，即与切应力及晶体滑移的方向相垂直。但当螺型位错移过整个晶体后，在晶体表面形成的滑移台阶宽度也等于柏格斯矢量  $b$ ，图 2-29 (d)。故其滑移的结果与刃型位错是完全一样的。对于螺型位错，由

于位错线与柏格斯矢量平行，所以它不像刃型位错那样具有确定的滑移面，而可在通过位错线的任何原子上滑移。

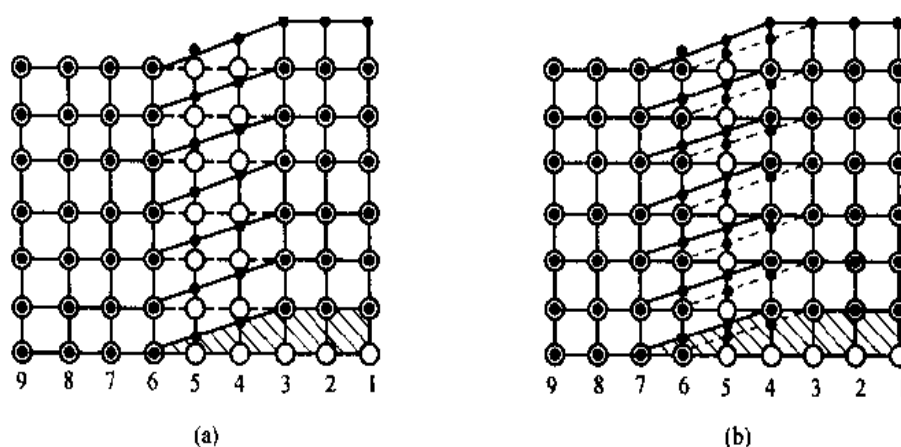


图 2-28 螺型位错的移动  
(a) 原始位置；(b) 位错向左移动了一个原子间距

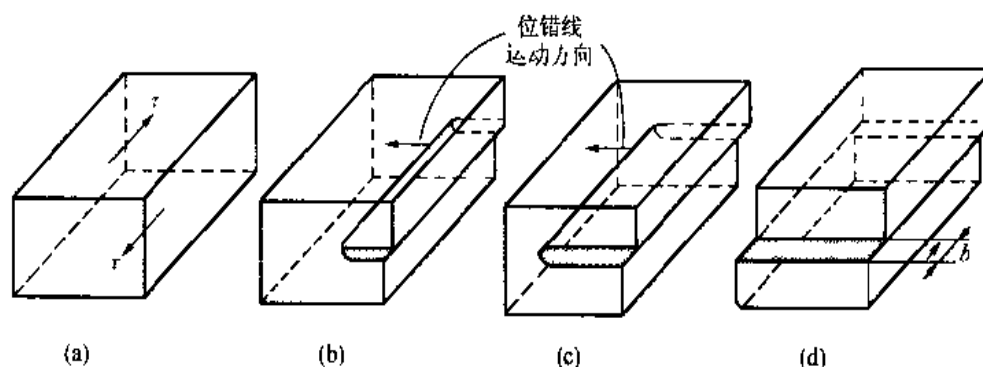


图 2-29 螺型位错的滑移过程  
(a) 原始状态晶体；(b)、(c) 滑移的中间阶段；(d) 位错移出晶体表面形成一个台阶

### 3. 混合型位错

设位错在晶体中形成圆环形，位于滑移面上，如图 2-30 (a) 所示。此位错的柏格斯矢量为  $b$ ，则位错线上除了 A、B、C、D 四点之外，其余部分皆属混合型位错。其中 A、B 两处与柏格斯矢量垂直是刃型位错；C、D 两处与柏格斯矢量平行故是螺型位错。若沿其柏格斯矢量方向对晶体加上外切应力  $\tau$ ，则位错线将发生移动，在此图中已表示出位错线的移动方向是按法线方向向外扩展，如箭头所示；这样，当位错移动到达晶体边缘以后，就造成晶体上半部相对于下半部滑移了一个柏格斯矢量  $b$ ，如图 2-30 (b) 所示。上述情况可从位错环的顶视图（图 2-31）来解释：按位错线的方向与柏格斯矢量的关系可知，由于 A 处的位错线方向与 B 处相反，如果 A 为正刃型位错，则 B 必为负刃型位错；同样，C 处与 D

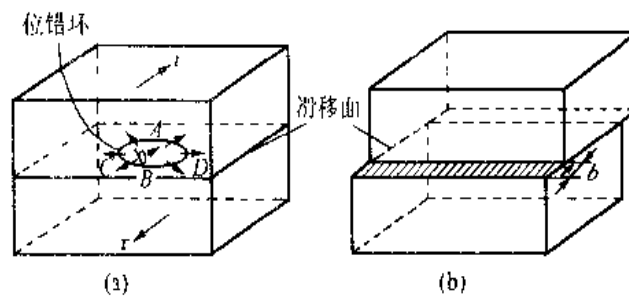


图 2-30 位错环的滑移

(a) 位错环; (b) 位错环运动后产生的滑移

处的方向亦相反, 故  $C$  为左旋螺型位错,  $D$  为右旋螺型位错。如前所述, 在同样的切应力作用下, 负刃型位错线的运动方向与正刃型位错线运动方向相反, 则刃型位错  $A$  向后移动的话, 刃型位错  $B$  就应向前移动。同样, 右旋螺型位错  $C$  向左移动的话, 左旋螺型位错  $D$  就向右移动。这样, 各位错线分别向外扩展, 一直到达晶体边缘。虽然各位错线的移动方向不同, 但它们所造成的晶体滑移却是由其柏格斯矢量  $b$  所决定的, 故位错环扩展的结果使晶体沿滑移面产生了一个  $b$  的滑移。

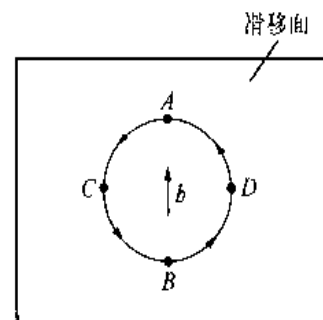


图 2-31 位错环顶视图

#### 4 位错滑移的驱动力

晶体受到外力作用时, 其中的位错要运动或趋于运动, 通过位错的运动产生塑性形变。位错是一种原子组态, 并非物质实体, 实际上力是作用于晶体中的原子, 但是为了研究问题方便, 设想位错受到了一种力, 在它的作用下, 位错发生运动, 所以把它称为位错运动的驱动力。

根据前面的分析, 滑移面上滑移区域的扩大要求位错作滑移运动。可是, 为此需要有适当的能够推动滑移面两侧的晶体沿着滑移方向相对移动的外加应力作用于晶体, 如果没有这样的外力, 晶体将不发生滑移, 位错也不会运动。更具体的来看, 即使晶体受到某种外加力的作用, 但是倘若在外加应力中没有沿滑移面的切应力, 或者有作用于滑移面的切应力但是沿某特定的滑移方向没有切应力分量, 那么沿此方向仍将没有滑移, 同时, 柏格斯矢量与此方向平行的所有位错将不运动。因此, 仅当有切应力作用在一个位错的滑移面上, 并且平行于它的柏格斯矢量方向的时候, 这个位错才会运动或者趋于运动。应用位错受力的概念, 只有这时位错才受到滑移驱动力的作用。从效果来看, 构成此驱动力的原因不必一定是外力, 晶体内部质点、界面或其他位错引起的应力如果满足同样的条件也能导致位错运动, 也就是说, 决定位错是否运动的是位错所处的应力场的性质, 与此应力场是从何而来没有关系。

为了定量地处理位错受力的概念, 令  $\tau$  代表符合上述条件的切应力, 令  $F_l$  代表作用在

单位长度位错线上位于滑移面上并且与位错线垂直的力，即位错所受的滑移力。这里不考虑沿位错线切向的力，因为位错线上的任何一点总是在垂直于位错线的方向上运动，所以切向力是没有意义的。其次，设想有柏格斯矢量为  $b$  的一小段位错  $dl$  在应力场  $\tau$  的作用下在滑移面上移动距离  $ds$ ，亦即它扫过了一个面积  $dl ds$  (图 2-32)。根据位错滑移与晶体变形的分析，这时  $dl ds$  面积两侧的晶体沿着位错柏格斯矢量的方向相对移动  $b$ ，于是可以算出切应力  $\tau$  在这个过程中所作的功为  $\tau dl ds b$ 。另一方面，在假定位错受滑移驱动力作用的情况下， $F_l$  所作的功为  $F_l dl ds$ 。这两个功实质上描述的是同一过程，因此它们相等，即

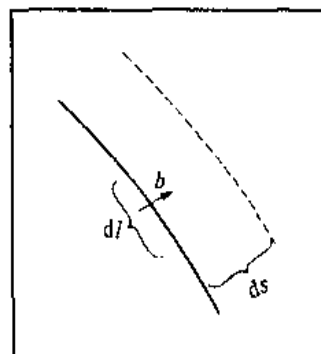


图 2-32 计算位错所受滑移力示意图

$$F_l dl ds = \tau dl ds b \quad (2-70)$$

从而有

$$F_l = \tau b \quad (2-71)$$

式 (2-70)、式 (2-71) 说明位错滑移驱动力  $F_l$  决定于单位长度位错线滑移单位距离时所作的功，它的大小等于作用在滑移面上而且沿柏格斯矢量的切应力分量与位错强度的乘积。

当晶体受到符合条件的切应力作用时，显然位错将沿如下的方向运动，即在因此而发生的变形中，切应力  $\tau$  作正功。因而  $F_l$  指向的确定应该使得当位错沿  $F_l$  的方向运动时， $\tau$  作正功。

位错滑移力  $F_l$  的作用是引起滑移，克服障碍和产生速度。事实上，并不是任何大小的切应力都能使晶体开始塑性形变，当有一定大小的滑移驱动力作用到位错上时，它是否能动还要看存在着什么样的阻力。晶体中的各种缺陷对位错运动均能构成阻碍。然而，即使在除掉所讨论的将要运动的位错之外没有任何其他晶格缺陷的情况下，此位错也不可避免地需要克服滑移面两侧原子之间的相互作用力，这是由晶体结合力本身所造成的一项最基本的阻力。前面已经谈到，由于位错附近原子排列破坏了正常的规则性，因而具有核心能，在派-纳模型中表现为错排能。现在，当位错沿滑移面运动时，其核心的原子组态要发生周期性的变化，因而位错核心的能量，即错排能，也要周期性地变化，如图 2-33 所示。在没有外力时，位错两侧原子的排列呈对称状态，如图 2-26 (a) 中的状态“Q”，这时位错的错排能最小，即处在图 2-33 的能谷中。当位错从位置“Q”移动到位置“Q'”，即相邻的一个等同位置时，两侧原子排列要经过不对称状态，在图 2-33 中则相当于要越过一个能峰，这意味着位错运动要遇到一种阻力。此阻力来源于晶格结构的周期性，所以称为点阵阻力。

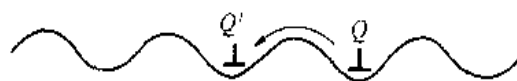


图 2-33 位错滑移时核心能量的变化

应用派-纳模型，曾经定量地计算了为克服点阵阻力推动位错前进所必须的滑移力和相

应的切应力，后者就是一般所说的派－纳应力。

$$\tau_p = \frac{2\mu}{(1-\nu)} \exp(-2\pi w/b) \quad (2-72)$$

其中  $w$  为位错宽度， $b$  为位错强度。式 (2-72) 反映了很重要的规律。首先，位错强度越小，派－纳力越小，所以柏格斯矢量小的位错容易滑移。其次，位错宽度越大，派－纳力越小。这可以说明为什么位错容易沿密排面滑移，同时也回答了为什么金属具有良好的塑性而共价晶体和离子晶体有些却呈脆性。因为根据前面的讨论，正是在密排而上位错宽度较大；至于离子晶体和共价晶体的脆性则是由于它们具有方向性强得多的结合键，故位错宽度小，点阵阻力大，以致位错滑移困难。

晶体中的各种缺陷，如点缺陷、其他位错、晶粒间界、第二相质点等等都能妨碍位错滑移，特别在金属材料中，利用这些因素合理地给位错设置障碍物，是实现材料强化的基本手段。

## (二) 位错攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可垂直于滑移面发生攀移（半原子面向上或向下移动）。图 2-34 表示刃型位错的攀移，图 2-34 (b) 为原先的位错位置；如果半原子面向上移动称为正攀移，图 2-34 (a) 表示向上移动了一个原子间距；相反，半原子面向下移动称为负攀移，图 2-34 (c) 为向下移动了一个原子间距。显然，位错发生正攀移时需失去其最下面的一排原子，这可通过空位扩散到半原子层下端或者半原子层下端的原子扩散到别处来实现。反之，当原子扩散到半原子层下端或者空位扩散到别处去时就可产生负攀移。与滑移不同，位错攀移时伴随着物质的迁移，需要扩散才能实现。因此，位错攀移时需要热激活，也就是比滑移需要更大的能量。通常称攀移为“非守恒运动”，而滑移则称为“守恒运动”。位错攀移的这种机制不可避免地要在位错线或多余半原子面边缘产生曲折，如图 2-35 所示，它们称为位错的割阶。割阶是原子附着或脱离多余半原子面而可能性最大的地方。例如，图中 B 处的原子与多余半原子面的联结较其他原子为弱，所以容易离开；而在

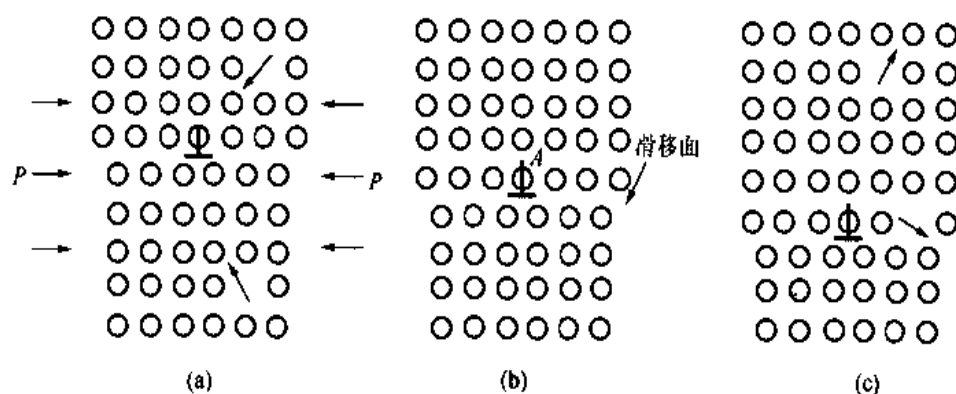


图 2-34 刃型位错的攀移

(a) 正攀移；(b) 未攀移时的位错；(c) 负攀移



A 处, 外来原子则比较容易留住, 因为这里可以在两个方向与多余半原子面键合。此外, 作用于攀移面的正应力有助于位错的攀移过程 [从图 2-34 (a) 可见, 压应力能促进正攀移]; 而晶体中的过饱和空位也有利于攀移的进行。因此经淬火或冷加工后的金属在加热时, 位错的攀移起重要的作用。

由于位错的攀移需通过扩散来实现, 低温时攀移是比较困难的, 而在较高温度下攀移就较易实现。在一定温度下, 晶体中的点缺陷有一定的平衡浓度, 单位时间内, 跳到位错线上的原子数与离开位错线的原子数相等, 因而位错实际上并不攀移。假如晶体中有了过剩的点缺陷, 譬如空位, 这时单位时间内跳到位错上的空位数就要超过离开位错的空位数, 从而产生位错攀移的驱动力, 这种力称为化学力。假设在某一温度下, 晶体中空位的平衡浓度为  $C_0$ , 而实际浓度为  $C$ , 则空位的化学势, 即与一个空位消失于位错相关的自由能变化为

$$\mu_v = \frac{\partial F}{\partial n} = kT \ln \frac{C}{C_0} \quad (2-73)$$

单位长度位错攀移单位距离时牵涉到的空位数为  $1/b^2$ , 相应的自由能变化就被定义为单位长度位错线所受的化学攀移力, 即

$$F_c = \frac{1}{b^2} kT \ln \frac{C}{C_0} \quad (2-74)$$

另一方面, 正刃型位错向上攀移, 多余半原子面缩小, 引起局部体积收缩; 反之, 向下攀移引起局部体积膨胀。在这个过程中, 如果有垂直于多余半原子面的弹性应力分量, 它就要做功。假设垂直于多余半原子面的应力分量为  $\sigma$  (图 2-36), 当单位长度位错线移动  $dy$  时,  $\sigma$  所作的功为  $-b\sigma dy$ 。与前面的位错滑移驱动力一样, 可以定义单位长度位错线所受的弹性攀移驱动力为

$$F_c = -\frac{b\sigma dy}{dy} = -\sigma b \quad (2-75)$$

其中  $b$  为位错强度,  $\sigma$  为与柏格斯矢量方向平行的正应力分量。负号表示如果  $\sigma$  为拉应力, 则  $F_c$  指向下; 如果  $\sigma$  为压应力, 则  $F_c$  指向上。

假若晶体中同时存在满足上述条件的应力和过饱和点缺陷, 位错所受的攀移驱动力就是  $F_c$  和  $F_v$  二者之和。

位错攀移速度受到割阶浓度、割阶移动速度以及空位扩散速度的制约。

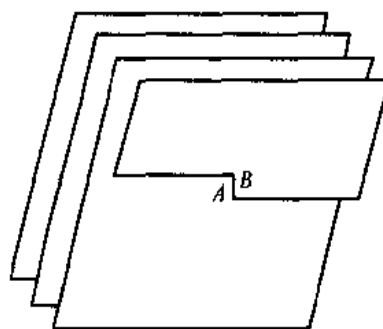


图 2-35 位错割阶

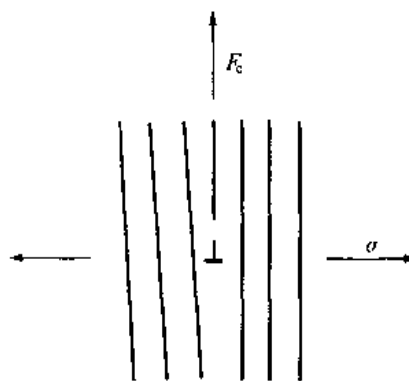


图 2-36 位错所受的弹性攀移力



#### 四、位错与缺陷的相互作用

晶体中若同时含有多种缺陷，它们之间要发生相互作用，甚至相互转化。

##### (一) 位错之间的相互作用

##### 1. 位错间的弹性相互作用

晶体中位错的弹性应力场之间要发生干涉和相互作用，并将影响到位错的分布和运动。

如图 2-37，为一对平行于  $z$  轴的同号螺型位错。分别在坐标原点和  $(r, \theta)$  处，它们的柏格斯矢量分别为  $b_1$  和  $b_2$ 。位错  $b_1$  在  $(r, \theta)$  处的应力场为

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\mu b_1}{2\pi r} \quad (2-76)$$

对于位错  $b_2$ ，此应力分量作用在它的滑移面上并且平行于它的柏格斯矢量，即满足产生滑移力的条件，按照关于滑移力的计算，位错  $b_2$  受力为

$$F_r = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi r} \quad (2-77)$$

加于位错  $b_2$  的这个力，要求它沿着两位错连线方向向外运动，力的大小随两位错间距的增大而降低。同理可证，位错  $b_1$  也要受到位错  $b_2$  加给它的力，大小相等，方向相反。如果两个位错一为左旋，一为右旋，它们之间的作用力仍可用式 (2-77) 表达，但要改变符号。所以，两个平行的螺型位错之间的相互作用是中心力，同号相斥，异号相吸，大小与位错间距成反比，和两条带电导线的相互作用相似。

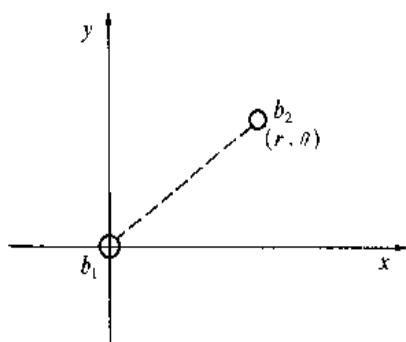


图 2-37 平行螺型位错的相互作用

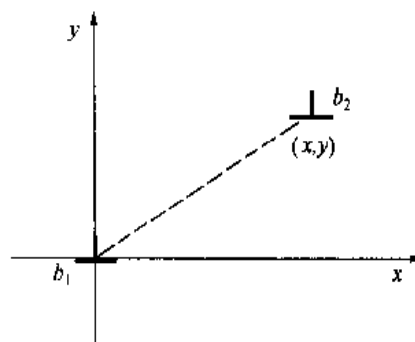


图 2-38 平行滑移面上两刃型位错的相互作用

如图 2-38，为平行滑移面上的两个沿着  $z$  轴的同号平行刃型位错。它们的柏格斯矢量分别为  $b_1$  及  $b_2$ 。位错  $b_2$  所在之处有位错  $b_1$  的应力场 [式 (2-59)]，根据式 (2-71) 和式 (2-75)，应力分量  $\sigma_{xy}$  使位错  $b_2$  受到滑移力，应力分量  $\sigma_{xx}$  使位错  $b_2$  受到攀移力，它们分别为

$$F_x = \sigma_{xy} b_2 = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2-78)$$

$$F_y = -\sigma_x b_2 = \frac{\mu b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (2-79)$$

对得到的结果进行分析可知,  $F_y$  与  $y$  同号。即当位错  $b_2$  在位错  $b_1$  滑移面上边时, 受到的攀移力  $F_y$  指向上; 当它位于滑移面下边时, 受到的攀移力指向下, 所以沿  $y$  轴方向两位错是互相排斥的。滑移力  $F_x$  的变化比较复杂, 当  $x^2 > y^2$ ,  $F_x$  指向外, 所以两位错沿  $x$  轴方向互相排斥; 当  $x^2 < y^2$ ,  $F_x$  指向内, 所以两位错沿  $x$  轴方向互相吸引, 如图 2-39 所示。在  $x=0$  及  $x=\pm y$  处,  $F_x$  虽然都等于零, 但是这两种位置不同。 $x=0$  为稳定平衡位置, 因为当位错  $b_2$  稍许偏离这个位置, 它所受的力是使它返回原处;  $x=\pm y$  是不稳定平衡位置, 因为当位错  $b_2$  稍许偏离这个位置时, 它所受的力是使它继续离开得更远。所以, 第二个位错取  $x=0$  的位置, 或者说具有相同符号的刃型位错沿着与它们柏格斯矢量相垂直的方向排列起来是稳定的。

后面将要看到, 这样排列起来的位错构成了一种晶粒间界。假若两个刃型位错的符号相反, 它们之间作用力的方向也要改变, 于是  $x=0$  变成不稳定平衡位置,  $x=\pm y$  成为稳定平衡位置。符号相反的两个位错依靠弹性相互作用在  $45^\circ$  方向上彼此束缚在一起, 构成通常所谓的位错偶极子。

当两个互相平行的位错, 一个是纯螺型的, 另一个是纯刃型的, 由于螺型位错的应力场既没有可以使刃型位错受力的应力分量, 刃型位错的应力场也没有可以使螺型位错受力的应力分量, 所以这两个位错之间便没有相互作用。

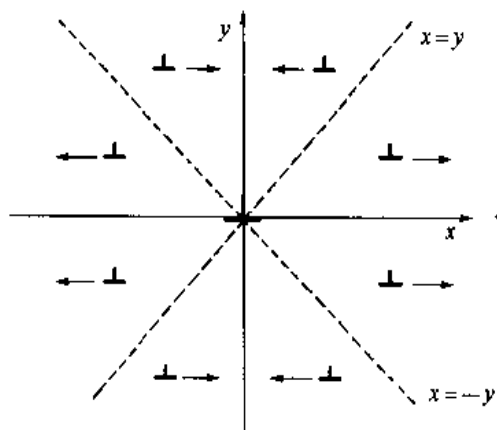


图 2-39 两刃型位错在  $x$  轴方向的相互作用

对于具有任意柏格斯矢量的两个平行的直线位错, 可以把每个位错都分解为刃型分量和螺型分量, 然后依次计算两个螺型分量和两个刃型分量之间的相互作用, 并且叠加起来, 就得到两个任意位错之间的相互作用。所得结果可以近似地归纳为: 若柏格斯矢量夹角  $< \pi/2$ , 则两位错互相排斥; 若柏格斯矢量夹角  $> \pi/2$ , 则两位错互相吸引。

## 2. 位错塞积

晶体塑性形变时往往发生这样的情况, 即在一个滑移面上有许多位错被迫堆积在某种障碍物前 (如图 2-40), 形成位错群的塞积。这些位错由于来自同一位错源, 所以具有相同的柏格斯矢量。晶粒间界是很容易想到的障碍物, 有时障碍物可以由塑性形变过程中位错的相互作用产生。

从理论上分析位错塞积群的平衡分布, 发现塞积群在垂直于位错线方向的长度, 对于刃型位错为  $N\mu b/\pi\tau(1-\nu)$ , 对于螺型位错为  $N\mu b/\pi\tau$ , 其中  $N$  为塞积群中的位错总数,  $\tau$  为外

加切应力（实际上应为减掉晶格阻力之后的有效切应力）。可见塞积群的长度正比于  $N$ ，反比于  $\tau$ 。

位错塞积群的一个重要效应是在它的前端引起应力集中。为了说明这个问题，需要考察一下塞积群中诸位错所受的作用力。首先，每个位错都要受到由外加切应力所产生的滑移力  $F_1 = \tau b$  的作用，这个力把位错推向障碍物，

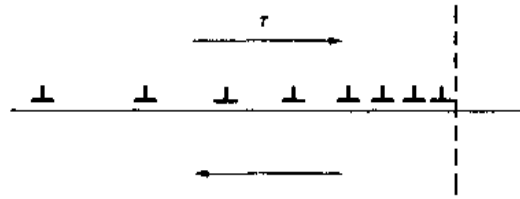


图 2-40 位错塞积

使它们在障碍物前尽量靠紧。其次，是位错之间的相互排斥力，这里，每个位错都要受到所有其他位错的排斥，而每一对位错之间的排斥力都可以用式 (2-78) 求得，排斥力的作用要求位错群沿着滑移面尽量散开。再次，是障碍物的阻力，这个力一般是短程的，仅作用在塞积群前端的位错上。图 2-40 是位错群在这三种力的作用下达达到平衡时的分布状态。因为塞积群的领先位错不仅受外加应力的作用，而且同时受所有其他位错的作用，以致在领先位错与障碍物之间因位错挤压而增长起来的局部应力  $\tau'$  达到很高的数值。直接从位错之间的相互作用求  $\tau'$  会很复杂，但是利用虚功原理却可以方便地解出  $\tau'$  来。为此，近似地假定障碍物只与领先位错有作用，然后设想整个塞积群向前移动微小距离  $\delta x$ ，在此过程中在沿位错线方向上的单位宽度内外力做功为  $n\tau b\delta x$ （其中  $n$  为塞积位错数），而领先位错反抗障碍物所作的功为  $\tau' b\delta x$ 。按照虚功原理，在平衡状态下这两个功应该相等，即  $n\tau b\delta x = \tau' b\delta x$ ，从而得到领先位错前的切应力为

$$\tau' = n\tau \quad (2-80)$$

此式表明，当有  $n$  个位错被外加切应力  $\tau$  推向障碍物时，在塞积群的前端将产生  $n$  倍于外力的应力集中。晶粒边界前位错塞积引起的应力集中效应能够使相邻晶粒屈服，也可能在晶界处引起裂缝。

### 3. 位错反应

位错之间的相互转化称为位错反应。最简单的情况是一个位错分解为两个位错，或者两个位错合并为一个位错。譬如，柏格斯矢量为  $2b$  的位错会通过位错反应



分解成两个矢量为  $b$  的位错。

位错反应能否进行，决定于是否满足下列两个条件：

(1) 反应前的柏格斯矢量和等于反应后的柏格斯矢量和，即

$$\sum b_{\text{前}} = \sum b_{\text{后}} \quad (2-82)$$

这是柏格斯矢量守恒性所要求的。

(2) 反应后各位错的总能量小于反应前各位错的总能量，这是热力学定律所要求的。由于位错能量正比于  $b^2$ ，所以这个条件可以表达为

$$\sum b_{前}^2 = \sum b_{后}^2 \quad (2-83)$$

在上面所举的例子中，反应前后位错满足柏格斯矢量守恒的条件，而能量相当于从  $4b^2$  变为  $2b^2$ 。所以，以  $2b$  为柏格斯矢量的位错是不稳定的，它要自发地分解为两个柏格斯矢量为  $b$  的位错。在其他结构的晶体中将会看到更多位错反应的例子。

#### 4. 位错交割

对于在滑移面上运动的位错来说，穿过此滑移面的其他位错称为林位错。林位错会阻碍位错的运动，但是若应力足够大，滑动的位错将切过林位错继续前进。位错互相切割的过程称为位错交割。

图 2-41 表示两个刃型位错的相互交割。 $P_A$  面中不动的刃型位错的柏格斯矢量为  $b_A$ ； $P_B$  面中的刃型位错自上向下滑移，其柏格斯矢量为  $b_B$ 。当位错  $b_B$  扫过后， $P_B$  面两侧的晶体相对移动  $b_B$ ，位错  $b_A$  随着晶体一起被切为两部分，它们的相对位移  $PP'$  方向和大小都取决于  $b_B$ 。由于位错的连续性，即位错不能在晶体内部中断， $PP'$  必然是一小段位错；又由于柏格斯矢量的守恒性，它的柏格斯矢量必然也是  $b_A$ 。这一小段位错  $PP'$  称为位错割阶。产生割阶需要供给能量，所以交割过程对位错运动是一种阻碍。粗略估计，割阶能量的数量级为  $\mu b^3/10$ ，对于一般金属约等于十分之几电子伏特。

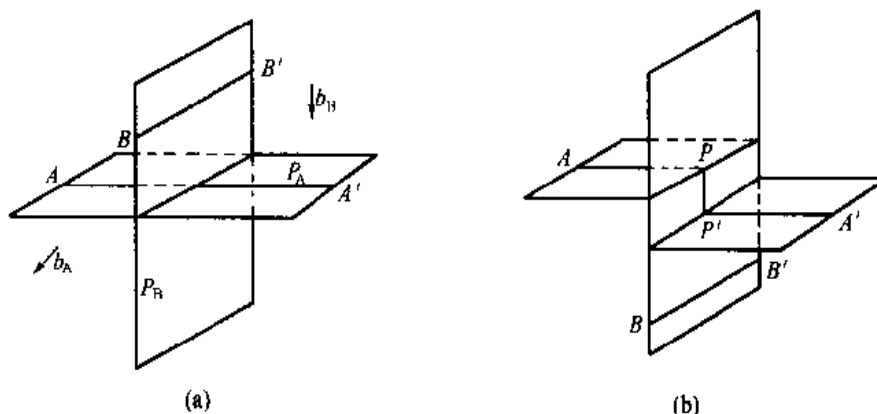


图 2-41 两个刃型位错交割

其次，考虑一个刃型位错与一个螺型位错的交割（图 2-42）。图中螺型位错的柏格斯矢量为  $b_C$ ，按照螺型位错的特点，被它贯穿的一组晶面连成了一个螺旋面。另一个位错的柏格斯矢量为  $b_D$ ，它是一个刃型位错，其滑移面恰好是螺型位错  $b_C$  的螺旋面。当位错  $b_D$  切过螺型位错后，变成了分别位于两层晶面上的两段位错，它们之间的连线  $QQ'$  同理也是一个位错割阶。割阶的大小及方向等于螺型位错的矢量  $b_C$ ，而它自己的柏格斯矢量则是  $b_D$ ，因此这是一小段刃型位错，它的滑移面如图中阴影线所示。割阶  $QQ'$  随位错  $b_D$  一起前进的运动也是滑移。

一般情况下，两个位错交割时，每个位错上都要产生一小段位错，它们的柏格斯矢量与

携带它们的位错相同，它们的大小与方向决定于另一位错的柏格斯矢量。当交割产生的小段位错不在所属位错的滑移面上时，则成为位错割阶；如果小段位错位于所属位错的滑移面上，则相当于位错扭折。

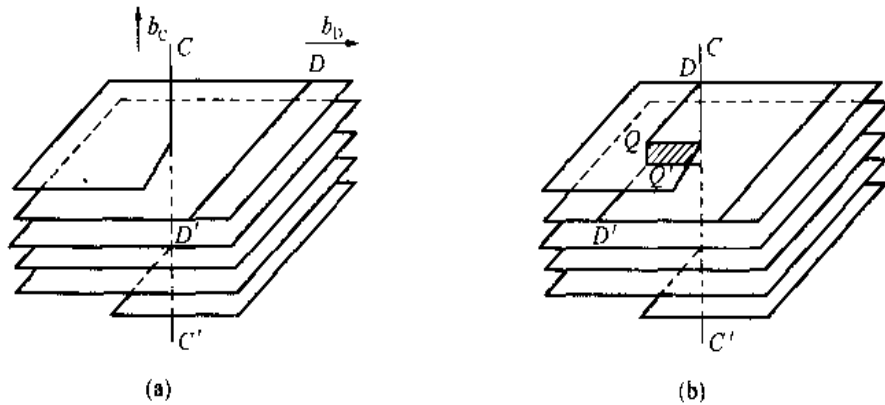


图 2-42 刃型位错与螺型位错交割

## (二) 位错与点缺陷的相互作用

所有的点缺陷如空位、间隙原子或溶质原子都能以多种方式与位错相互作用。其中之一是由于点缺陷在晶体中引起弹性畸变，因而受到位错应力场的作用，也即在它们之间发生弹性相互作用。例如，按照刃型位错应力场的特点，正刃型位错滑移面上边晶胞的体积较正常晶胞小一些，而滑移面下边的晶胞较正常晶胞大一些。因此，滑移面上边的晶胞将吸引比基体原子小的置换式溶质原子和空位，滑移面下边的晶胞将吸引间隙原子和比基体原子大的置换式溶质原子。

下面以置换式溶质原子为例来定量地分析这个问题。

首先，把晶体简化为连续弹性介质，如图 2-43，在其中挖一球形孔洞，半径为  $r_0$ ，相当于从晶体中拿掉一个基体原子，然后，在此孔洞中填入一个半径为  $r_0(1+\epsilon)$  的小球，相当于将一个体积与基体原子不同的溶质原子放入晶体中的空位。 $\epsilon$  称为错配度，表示溶质原子与基体原子大小的差别。在此过程中，外力反抗位错应力场所作之功（或者说位错应力场所作的负功）就是位错与溶质原子的交互作用能。由于小球在周围介质中引起的位移垂直于球面，位错应力场中只有正应力分量  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  做功，它们的平均值为

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (2-84)$$

在位移  $\epsilon a$  的过程中，位错应力场所作的功为  $4\pi\sigma\epsilon r_0^3 = \sigma\Delta V$ ， $\Delta V = 4\pi\epsilon r_0^3$  为溶质原子与基体原子的体积差。从而，位错与溶质原子的相互作用能  $U$  为

$$U = -\frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})\Delta V \quad (2-85)$$

把刃型位错的应力场公式 (2-59) 代入式 (2-85)，得到



$$U = A \frac{\sin\theta}{r}; \quad A = \frac{\mu b}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \Delta V \quad (2-86)$$

其中  $r$  与  $\theta$  为溶质原子的坐标位置 (图 2-43)。

式 (2-86) 表明: 当  $\Delta V > 0$ , 在  $0 < \theta < \pi$  处,  $U$  为正; 在  $\pi < \theta < 2\pi$  处,  $U$  为负。当  $\Delta V < 0$  时则相反。平衡状态要求相互作用能最小, 所以, 比基体原子大的置换式溶质原子和间隙原子将被位错的压缩区排斥, 被位错的膨胀区吸引; 而比基体原子小的置换式溶质原子和空位的移动趋向恰好相反。这正是在本节开始时所预计的。

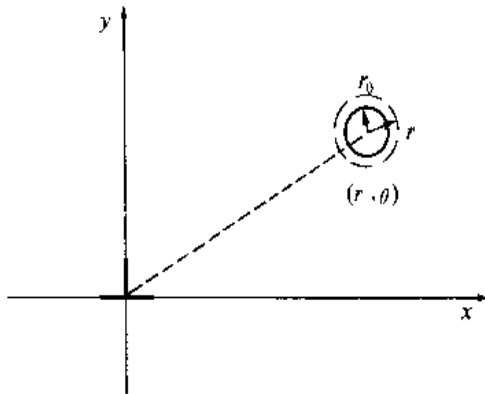


图 2-43 位错与溶质原子的相互作用

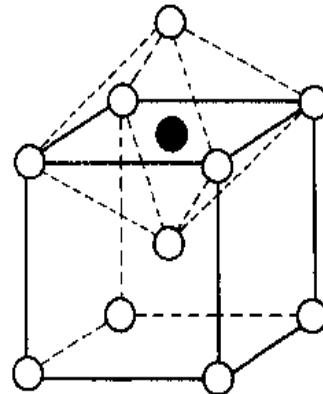


图 2-44 体心立方晶格中的间隙式溶质原子

由于溶质原子与位错有相互作用, 若温度和时间允许, 它们将向位错附近聚集, 形成所谓的柯垂耳 (Cottrell) 气团, 使位错的运动受到限制。因为在这种情况下推动位错运动, 或者首先挣脱气团的束缚, 或者拖着气团一起前进, 无论如何都要作更多的功。

按照上面的计算, 螺型位错与溶质原子将不发生弹性相互作用, 这是由于螺型位错的应力场仅有切应力分量, 而溶质原子产生的畸变又被假定为球形对称的结果。实际上, 有时溶质原子引起的畸变与球形对称相差很远。例如体心立方铁晶格中的碳或氮原子, 它们的适宜间隙位置是立方体的面心, 当它们处在这样的位置时, 在  $\langle 100 \rangle$  方向相接邻的基体原子距离近, 在  $\langle 110 \rangle$  方向相接邻的基体原子距离远, 所以产生四方性的畸变 (图 2-44)。其应力场不但有正应力分量, 同时有切应力分量, 于是它们不仅与刃型位错有相互作用, 同时也与螺型位错发生相互作用。基于这种效应, 位错周围的溶质原子在沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  的三种面心位置上发生择优分布, 或者叫作应力感生有序, 从而使系统能量降低。溶质原子与位错的这种相互作用有时称为史诺克 (Snoek) 气团。

刃型位错附近晶格的局部膨胀和压缩引起自由电子的再分布, 在膨胀一侧电子浓度偏高, 在压缩一侧电子浓度偏低, 结果使得膨胀区荷负电, 压缩区荷正电, 整个位错成为一个线状的电偶极子。因此, 对于价数与基体不同的溶质原子将表现出电学相互作用, 不过, 与弹性相互作用比较起来, 这种作用很小。此外, 在位错与溶质原子之间还会发生所谓的化学相互作用。

根据波尔兹曼统计，在平衡状态，位错周围溶质原子的浓度可以表示为

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2-87)$$

其中  $C_0$  为晶体中溶质原子的平均浓度， $U$  为位错与溶质原子的相互作用能。当富集的溶质原子浓度超过溶解度极限时，它们将形成沉淀物质点在位错线上析出来。

空位与间隙原子不仅受到位错应力场的排斥和吸引，如在关于位错攀移一节中所述，它们还能够消失于位错中心或从这里产生，同时伴随着位错的攀移。空位、间隙原子和位错在一定条件下还可以互相转化。例如过饱和度太高的空位往往沿着一定晶面凝聚成片状的形式从晶体中析出来，如图 2-45 (a) 所示；当这样的空位片长得足够大之后将失去稳定，其两对面崩塌并合，于是空位片的周界就转化成一个位错环，如图 2-45 (b) 所示。在淬火或辐照后的晶体中经常发现这样的位错环。在晶界附近，因为过饱和空位可流入晶界并在那里消亡，所以不易形成位错环。当塑性形变使得在滑移面上出现很多位错的时候，有可能相邻滑移面上的异号刃型位错遇到一起，这时它们将互相抵消，变成一系列空位或填隙原子，如图 2-46 所示。再如当两个螺型位错相切割时会产生刃型的位错割阶，带有刃型割阶的螺型位错继续滑移时，它的割阶将被迫攀移，结果在割阶走过的地方产生一串空位或者间隙原子，如图 2-47 所示。显然，这时螺型位错的运动要受到割阶的严重牵制。

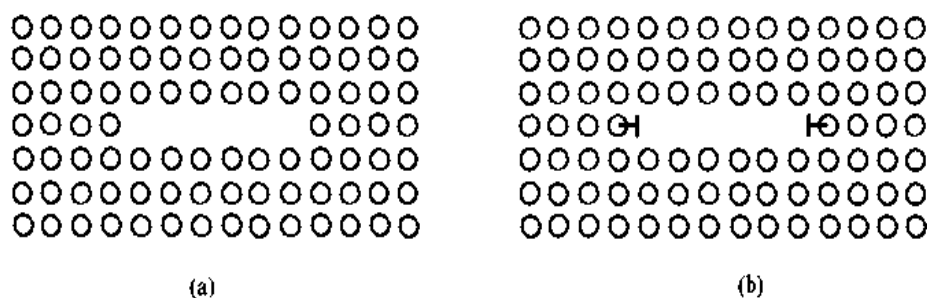


图 2-45 空位片转化成位错环

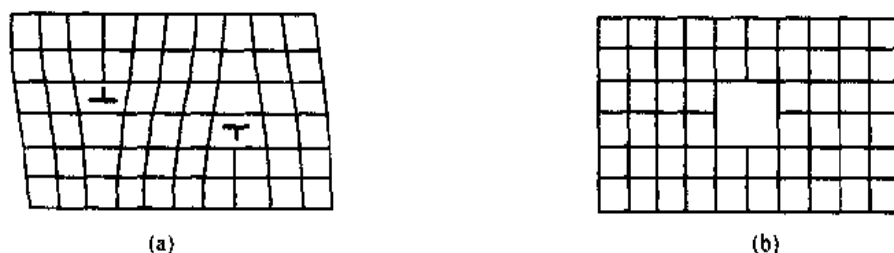


图 2-46 一对异号刃型位错转化成一列空位

## 五、位错源与位错增殖

尽管位错是热力学不稳定的缺陷，但它们却经常存在于晶体之中，特别是金属晶体，位

错密度一般很高。

### (一) 位错的来源

在讨论位错结构时曾经谈到, 螺型位错会在晶体表面露头处造成一个永不消失的台阶, 可以充当晶体的生长前沿, 因此, 结晶核心中如有位错, 它的长大速度要比完整晶体快

根据理论上的计算, 由于位错的能量很大, 除非晶体受到的应力接近理论切变强度, 位错是不能靠热激活产生的。因此, 位错不会在晶体中均匀形核, 它只能在一些具备了条件的特殊地方产生。

如前所述, 过饱和空位可以凝聚成空位片, 空位片崩塌时便转化成位错环 (如图 2-45), 这是产生位错的一种重要途径。从熔体中生长出来的晶体, 在高温时空位浓度可达  $10^{18}/\text{cm}^3$  个以上, 而室温的平衡空位浓度很小。如果空位全部聚成半径为  $10^{-5}\text{cm}$  的圆片, 它们崩塌后将形成  $10^{12}/\text{cm}^3$  个位错环, 相当于位错密度  $6 \times 10^7 \text{ cm}/\text{cm}^3$ 。实际上不会全部空位都转变成位错环, 因为表面、晶粒间界和已有的位错也起着空位消亡的作用, 空位的一部分不免要流入这些地方。

结晶时若杂质分凝或成分偏析显著, 最后凝固的晶体成分不同于先前凝固的晶体, 从而点阵常数也要有所不同。作为点阵常数逐渐变化的结果, 在过渡区可能形成一系列刃型位错。同样, 从表面向晶体中扩散另一种元素时, 也会因为与原子大小不同相关的内应力形成位错。晶体中的沉淀物或夹杂物若在周围基体中产生较大的应力 (例如相变应力或因膨胀系数不同在温度变化时产生的热应力), 也会导致位错的产生。

结晶过程中正在生长的两部分晶体相遇, 如果它们的位向有轻微差别, 在结合处将形成位错。图 2-48 示意地表示相对有一倾转角的两块晶体, 在长大到相互接触时, 在它们中间形成一系列刃型位错。以这种方式产生位错的典型例子是熔体中的树枝状结晶。如果因机械扰动、温度梯度或成分偏析引起的应力, 使枝晶发生转动或弯曲, 便会通过上述机制在晶体中形成位错和位错网。类似的情况也发生于以外延法在衬底上沉积多晶薄膜的过程中, 倘若最初的外延结晶核心在衬底上位置不正, 它们长大相遇时就会形成位错。

当晶体受到力的作用, 局部地区会产生应力集中, 如在裂缝尖端、夹杂物界

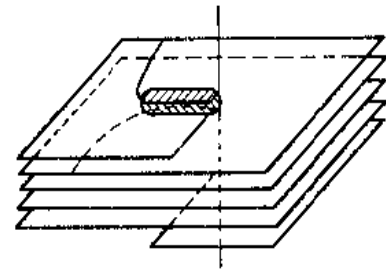


图 2-47 带割阶螺型位错的运动

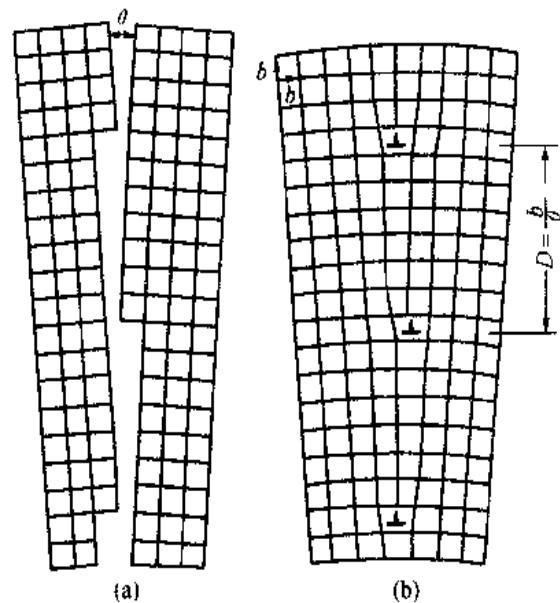


图 2-48 不同取向两晶体相遇时形成的位错

面、表面损伤附近等，倘若应力集中程度达到理论切变强度水平，便有可能在这里直接产生位错。

## (二) 位错的增殖

在充分退火的一般金属晶体中，位错密度约为  $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 。塑性形变时，大量位错滑出晶体，在表面形成滑移线，但同时位错密度却增加到  $10^{11} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$  的数量级。可见，在塑性形变过程中位错以某种机制增殖了。

一种已经实验证实的位错增殖机构称为弗兰克-瑞德 (Frank-Read) 源。设想晶体中某滑移面上有一段刃型位错  $AB$ ，它的两端被位错网节点钉住，如图 2-49 所示。当外加切应力满足必要的条件时，位错线  $AB$  将受到滑移力的作用而发生滑移运动。在应力场均匀的情况下，沿位错线各处的滑移力  $F_t = \tau b$  大小都相等，位错线本应平行向前滑移，但是由于位错  $AB$  的两端被固定住，不能运动，势必在运动的同时发生弯曲，结果位错线变成曲线形状，如图 2-50 (b) 所示。位错所受的力  $F_t$  总是处处与位错线本身垂直，即使位错弯曲之后也还是这样，所以在它的继续作用下，位错的每一微元线段都要沿它的法线方向向外运动，经历像图 2-50 (c) ~ (d) 的样子。当位错线再向前走出一段距离，图 2-50 (d)

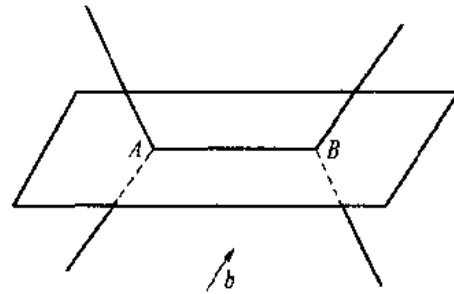


图 2-49 弗兰克-瑞德源的结构

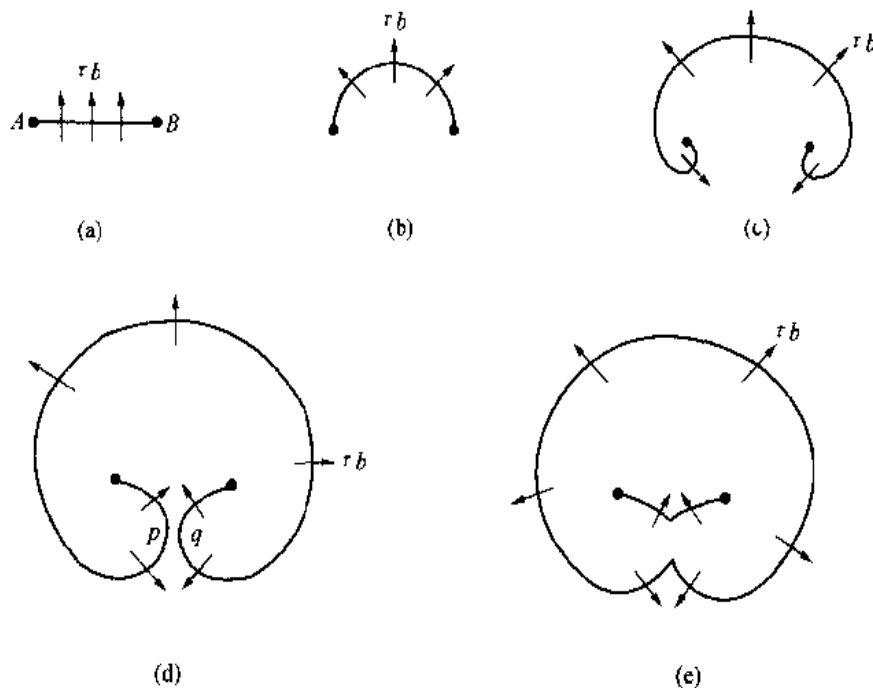


图 2-50 弗兰克-瑞德源的动作过程

的  $p$ 、 $q$  两点就碰到一起了。从位错的柏格斯矢量来看, 可知  $p$ 、 $q$  两点处应该一是左旋螺型位错, 一是右旋螺型位错, 所以当它们遇到一起的时候, 便要互相抵消。于是, 原来的整个一条位错线现在被分成两部分, 如图 2-50 (e) 所示。此后, 外面的位错环在  $F_t$  的作用下不断扩大, 直至到达晶体表面, 而内部的另一段位错将在线张力和  $F_t$  的共同作用下回到原始状态。过程到此并没有结束, 因为应力还继续加在晶体上, 事实上在产生了一个位错环之后的位错  $AB$  还将在  $F_t$  的作用下继续不断地重复上述动作, 这样, 图 2-49 所示的结构就会放出大量位错环, 造成位错的增殖。

由于位错滑移之后, 在它扫过面积两侧的晶体要发生一个  $b$  的相对滑移, 故当一个位错扫过整个滑移面, 到达晶体表面的时候, 整个滑移面的两侧就沿着位错柏格斯矢量的方向相对滑移一个  $b$ , 并在晶体表面产生一个高度为  $b$  的台阶。弗兰克-瑞德源提供了一个可以在应力作用下放出大量位错环的机构, 如果它放出了 1000 个位错环, 并且都滑移到晶体表面, 那么滑移面两侧的晶体就要相对滑移 1000 个  $b$ , 晶体表面就会出现  $1000b$  高的台阶, 造成晶体的宏观变形和可见的滑移线。

开动弗兰克-瑞德源需要施加应力。考虑一段弧形位错在滑移力与线张力共同作用下的平衡, 即设想滑移面上的一段微元位错线  $ab$  在滑移力  $F_t$  及线张力  $T$  的共同作用下达到平衡。平衡时位错线  $ab$  的张角为  $\delta\theta$ , 曲率半径为  $R$  (图 2-51)。按静力学, 这时应有

$$2T \sin \frac{\delta\theta}{2} = F_t R \delta\theta \quad (2-88)$$

考虑到  $\delta\theta$  很小, 该式可简化为

$$2T \frac{\delta\theta}{2} = F_t R \delta\theta$$

或

$$F_t = \frac{T}{R} \quad (2-89)$$

把  $F_t = \tau b$  及  $T = \frac{1}{2} \mu b^2$  代入式 (2-89), 得到

$$\tau = \frac{\mu b}{2R} \quad (2-90)$$

此式表明, 当位错弧线达到平衡时, 外加应力与弧线的曲率半径成反比, 即位错曲率半径越小, 要求与之相平衡的切应力越大。

分析图 2-50 中弗兰克-瑞德源的位错线  $AB$ , 当它弯曲之后, 需要一定大小的切应力与之平衡, 曲率越大, 相平衡的切应力也越大。图 2-50 (b) 表示位错线弯成了半圆形,

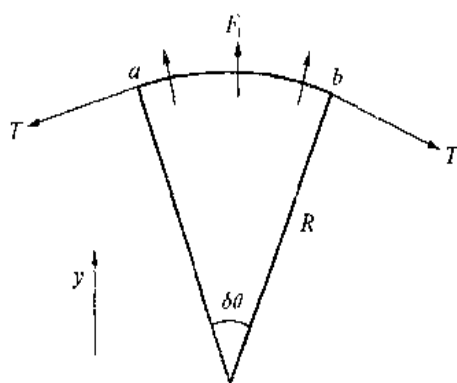


图 2-51 一段弧形位错的平衡



与在此之前和在此之后的各种状态比较，此时曲率最大，所以需要最大的切应力。可见，一个弗兰克-瑞德源受到适当切应力的作用时，就开始运动和弯曲。起初，为了弯曲能继续进行，所需的应力越来越大，直到位错弯成半圆形，相应的应力达到最大值；此后，位错再向外膨胀，曲率重又减小，所需的应力也减小。因此，为了使弗兰克-瑞德源开动并放出位错的力决定于状态 (b)，也即是与半圆形位错相平衡的切应力就是使弗兰克-瑞德源开动的临界应力。引用式 (2-90) 可得到此临界应力为

$$\tau_c = \frac{\mu b}{2R} = \frac{\mu b}{l} \quad (2-91)$$

其中  $l$  是位错线  $AB$  的长度。如果取  $10^{-4}\text{cm}$  作为  $l$ ，同时取  $b$  为  $10^{-8}\text{cm}$ ，则式 (2-91) 给出  $\tau_c$  大约为  $10^{-4}\mu\text{m}$ ，这 and 实际晶体的屈服强度接近。

弗兰克-瑞德源的位错增殖机构实质上是由一段可滑移位错和两个被钉扎的端点构成的。两个被钉扎的端点不一定必须是位错网的节点，其他障碍物也可以起钉扎位错的作用。例如螺型位错交叉滑移就可以自行提供这样的钉扎点。在图 2-52 中，一个螺型位错开始在  $P_2$  面中滑移，可能由于遇到某种障碍或局部应力状态的变化，位错的一段交叉滑移到  $Q$  面，并且在绕过障碍之后又回到与  $P_2$  面相平行的  $P_1$  面，这时留在  $Q$  面上的两段位错是刃型的，不能随  $P_1$ 、 $P_2$  面上的位错一起前进，结果  $P_1$ 、 $P_2$  面上的位错就会以图 2-50 所描述的方式增殖位错，这种情况通常被称为位错的双交滑移增殖机构。

有时一个可滑动位错只有一端被固定，这种位错在切应力的作用下将形成蜷线并绕固定点转动，当它转动的圈数足够多时，同样可以产生大量滑移的效果，所以这种结构也称为单点源。

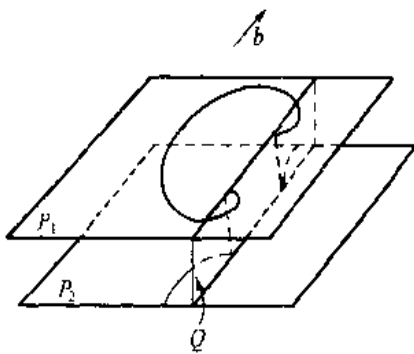


图 2-52 双交滑移位错增殖机构

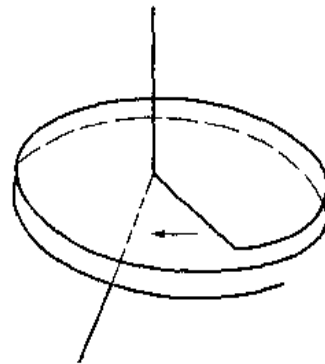


图 2-53 孪晶形成的位错机制

如果牵制位错端点的是一个螺型位错或具有螺型分量的位错，那么位错的扫动面将不是一个平面，而是一个螺旋面。位错每旋转一周便上升到相邻的一个原子面 (图 2-53)，同时在每一个原子面上产生相当于扫动位错柏格斯矢量的滑移，这种机制被用来作为形变孪晶形成过程的一种解释。

### 第三节 表面、界面结构及不完整性

处于晶体表面和界面上的质点，其境遇与晶体内部结构是不相同的，表面和界面通常是包含了几个原子层厚的区域，故把它看作是一类晶体缺陷，即面缺陷。物体的表面与界面行为，对固体材料的物理、化学等性质有着重要的影响。

#### 一、晶体的表面

##### (一) 表面力场

晶体中每个质点周围都存在着一个力场。由于晶体内部质点排列是有序和周期重复的，故每个质点力场是对称的。但在固体表面，质点排列的周期重复性中断，使处于表面边界上的质点力场对称性破坏，表现出剩余的键力，这就是固体表面力。依性质不同，表面力可分为化学力和分子引力两部分。

##### 1. 化学力

它本质上是静电力。主要来自表面质点的不饱和价键，并可以用表面能的数值来估计。对于离子晶体，表面主要取决于晶格能和极化作用。如，有几种碱金属卤化物的表面能与晶格能成正比，而与分子体积成反比。

##### 2. 分子引力

也称范德华力。一般是指固体表面与被吸附质点（例如气体分子）之间相互作用力。它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的原因，并与液体的内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切相关。分子间引力主要来源于三种不同效应：

(1) 定向作用。主要发生在极性分子（离子）之间。每个极性分子（离子）都有一个恒定电矩（ $\mu$ ）。相邻两个极化电矩因极性不同而相互作用的力称定向作用力。这种力本质上也是静电力，可以从经典静电学求得两极性分子间的定向作用的平均位能  $E_0$  为

$$E_0 = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{r^6 kT} \quad (2-92)$$

即在一定温度下，定向作用力与分子极化电矩（ $\mu$ ）的四次方成正比；与分子间距离（ $r$ ）的七次方成反比。而温度增高将使定向作用力减小。式中  $k$  为波兹曼常数。

(2) 诱导作用。主要发生在极性分子与非极性分子之间。诱导是指在极性分子作用下非极性分子被极化诱导出一个暂时的极化电矩，随后与原来的极性分子产生定向作用。显然，诱导作用将随极性分子的电矩（ $\mu$ ）和非极性分子的极化率（ $\alpha$ ）的增大而加剧；随分子间距离（ $r$ ）增大而减弱。用经典静电学方法可求得诱导作用引起的位能  $E_i$  为

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (2-93)$$

(3) 分散作用。主要发生在非极性分子之间。非极性分子（离子）是指其核外电子云呈球形对称而不显示永久的偶极矩。也就是指电子在核外周围出现几率相等面在某一时间内极化电矩平均值为零。但是就电子在绕核运动的某一瞬间，在空间各个位置上，电子分布并

非严格相同的，这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间极化电矩之间以及它对相邻分子的诱导作用都会引起相互作用效应，这称为分散作用或色散力。应用量子力学的微扰理论可以近似地求出分散作用引起的位能  $E_D$  为

$$E_D = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} h\nu_0 \quad (2-94)$$

式中  $\nu_0$  是分子内的振动频率； $h$  为普朗克常数。

应该指出，对不同物质，上述三种作用并非均等的。例如对于非极性分子，定向作用和诱导作用很小，可以忽略，主要是分散作用。此外从式 (2-92)、式 (2-93)、式 (2-94) 可见，三种作用力均与分子间距离的七次方成反比，说明分子间引力的作用范围极小，一般约为  $3 \sim 5 \text{ \AA}$  以内。由于当两分子过分靠近而引起的电子层间斥力约等于  $\frac{B}{r^{13}}$ 。可见与上述分子引力相比，这种斥力随距离的递减速率要大  $10^6$  倍，故范德华力通常只表现出引力作用。

## (二) 晶体表面状态

由于固体表面质点的境遇不同于内部，在表面力作用下使表面层结构也不同于内部。

表面力的存在使固体表面处于较高能量状态，但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量，这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变，这种过程可示意如图 2-54。众所周知，液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能；而晶体由于质点不能自由流动，只能借助离子极化或位移来实现，这就造成了表面层与内部的结构差异。对于不同结构的物质，其表面力的大小和影响不同，因而表面结构状态也会不同。

威尔 (Weyl) 等人基于结晶化学原理，研究了晶体表面结构，认为晶体质点间的相互作用，键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体，表面力的作用影响如图 2-55 所示。处于表面层的负离子 ( $X^-$ ) 只受

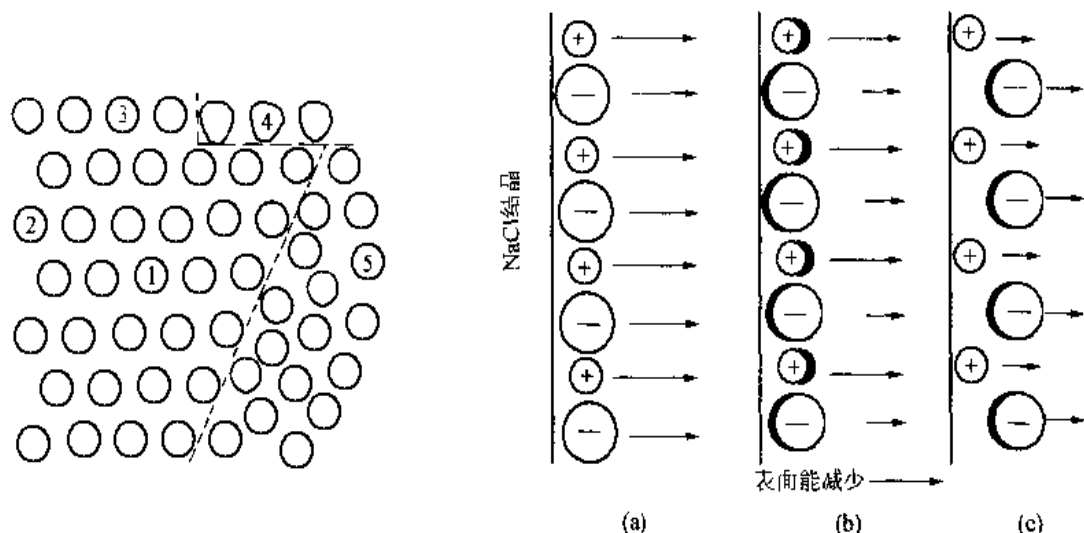


图 2-54 晶体表面与内部质点排列示意图

1—正常排列的质点；2、3—表面的质点；  
4—变形的质点；5—不规则排列的质点

图 2-55 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

到上下和内侧正离子 ( $M^+$ ) 的作用, 而外侧是不饱和的。电子云将被拉向内侧的正离子一方而变形, 使该负离子诱导成偶极子, 如图 2-55 (b), 这样就降低了晶体表面的负电场。接着, 表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定, 为此, 表面的负离子被推向外侧; 正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层, 如图 2-55 (c)。与此同时, 表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性, 结果固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图 2-56 是维尔威 (Verwey) 以氯化钠晶体为例所作的计算结果。可以看到, 在 NaCl 晶体表面, 最外层和次层质点面网之间  $Na^+$  的距离为  $2.66 \text{ \AA}$ , 而 Cl 间距离为  $2.86 \text{ \AA}$ , 因而形成一个厚度为  $0.20 \text{ \AA}$  的表面双电层。此外, 在真空中分解  $MgCO_3$  所制得的  $MgO$  粒子呈现相互排斥的现象也可作为一个例证。可以预期, 对于其他由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物, 特别是金属氧化物如  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$  等也会有相应效应, 也就是说, 在这些氧化物的表面, 可能大部分由氧离子组成, 正离子则被氧离子所屏蔽, 而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。由表 2-1 所示数据可见, 所列的化合物中,  $PbI_2$  表面能最小 ( $130 \text{ erg/cm}^2$ ),  $CaF_2$  最大 ( $2500 \text{ erg/cm}^2$ )。这正因为  $Pb^{2+}$  与  $I^-$  都具有大的极化性能所致。当用极化性能较小的  $Ca^{2+}$  和  $F^-$  依次置换  $PbI_2$  中的  $Pb^{2+}$  和  $I^-$  离子时, 相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料到相应的表面双电层厚度将减小。

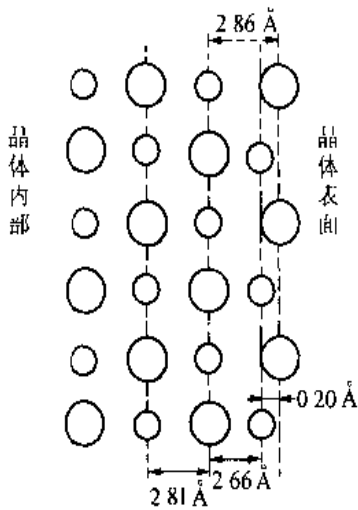


图 2-56 NaCl 表面的双电层

表 2-1 某些晶体中离子极化性能与表面能的关系

化 合 物	表 面 能 ( $\text{erg/cm}^2$ )	硬 度
$PbI_2$	130	很 小
$Ag_2CrO_4$	575	2
$PbF_2$	900	2
$BaSO_4$	1250	2.5~3.5
$SrSO_4$	1400	3~3.5
$CaF_2$	2500	4

图 2-56 表明, NaCl 晶体表面最外层与次层, 以及次层和第三层之间的离子间距 (即晶面间距) 是不相等的, 说明由于上述极化和重排作用引起表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变; 而随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化, 依次向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部深入而递减。本森 (Benson) 等人计算了 NaCl (100) 面的离子极化递变情况, 如图 2-57 所示。图中位移大于零表示离子垂直于晶

面向外侧移动，负号反之。箭头的大小和方向示意表示相应的离子极化电矩。可见在靠近晶体表面约 5 个离子层的范围内，正负离子都有不同程度的变形和位移。负离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 总趋于向外位移；正离子 ( $\text{Na}^+$ ) 则依第一层向内，第二层向外交替地位移。与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内部方向交替地增强和减弱；离子间距离交替地缩短和变长。因此与晶体内部相比，表面层离子排列的有序程度降低了，键强数值分散了。不难理解，对于一个无限晶格的理想晶体，应该具有一个或几个取决于晶格取向的确定键强数值。然而在接近晶体表面的若干原子层内，由于化学成分、配位数和有序程度的变化，则其键强数值变得分散，分布在一个甚宽的数值范围。这种影响可以用键强  $B$  对导数  $dN/dB$  ( $N$  为键数目) 作图，所得的分布曲线示于图 2-58。对于理想晶体 (或大晶体)，曲线是很陡峭的，而对于表面层部分 (或微细粉体)，曲线则变得十分平坦。

晶体表面，由于每个原子只是部分地被其他原子包围着，尽管这种现象一般只涉及几个原子层，但它们的能量将比规则排列的晶体内部高。这几层能量高的原子层组成的表面的单位面积自由能的增加称为表面能  $\gamma$  ( $\text{J}/\text{m}^2$ )。表面能也可以理解为产生单位表面所作的功

$$\gamma = \frac{dW}{dS} \quad (2-95)$$

式中  $dW$  为产生  $dS$  表面所作的功。表面能也可以单位长度上的表面张力 ( $\text{N}/\text{m}$ ) 来表示。

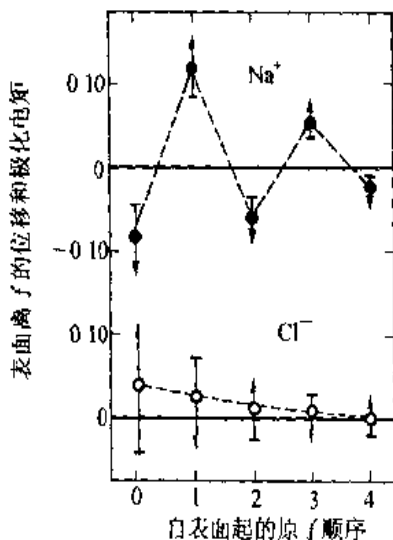


图 2-57 NaCl (100) 面的离子位移

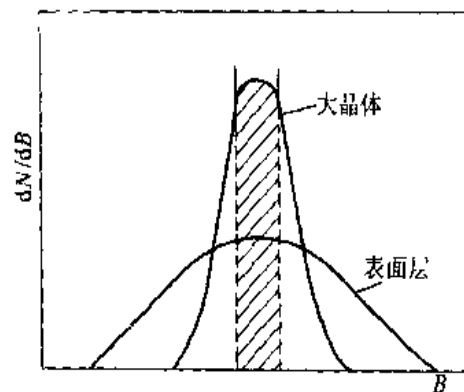


图 2-58 键强分布曲线

上述晶体表面结构的概念，可以较方便地用以阐明许多与表面有关的性质，如烧结性、表面活性和润湿性等等。同时可以应用低能电子衍射 (LEED) 等实验方法，直接测得晶体表面的超细结构。

### (三) 晶体表面的不均匀性

图 2-59 是一个具有面心立方结构的晶体的表面构造，从中可见各个晶面上的原子密度存在着很大的差别，这也就是不同结晶而具有不同的吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性



的原因。

完美晶格结构的晶体表面，一般可以分成两种类型：一类是紧密堆积的表面；另一类是不紧密堆积的表面，即台阶式的表面。如果表面平坦，没有波折，这样的表面就称为紧密堆积的表面。在这种表面中，所有的原子距离该表面的平行平面的距离都相等，如果不是这样，就成为台阶形表面。

通常，晶体暴露在外的表面是一类低表面能的晶面。如果表面和这些面成一定的角度，为了尽量以表面能低的晶面为表面，这时的表面成台阶状。所以，实际情况中，晶体表面的台阶几乎是不可避免的，图 2-60 说明了这种情况。

晶体台阶是表面上的一个或几个额外的半原子面，台阶的平面是低表面能晶面，台阶密度取决于表面和低能面的交角。表面上存在一种缺陷是难免的，它是由位错在表面的露头造成的，也会产生不同形式的台阶。晶体生长过程中，从气相等来的原子会沉积到台阶上，因为在这样一些位置上所形成的键要牢得多；另外，在台阶平面上吸收或放出原子也可构成表面的吸附原子（如  $C$  位和  $D$  位）或空位（如  $E$  位和  $F$  位）。晶体的这种表面结构，以微观尺度衡量，表面是粗糙的，也即表面的几何结构是不均匀的。另一方面，表面上台阶的扭折或曲折位置最活泼，活性高，在这种位置上，一个吸附质能同时与许多基质原子成键，如图  $A'B'$  位置所示；位错在表面露头的地方，晶体结构极度混乱，可以产生一些很活泼的表面原子，因此，晶体最容易从这些位置上开始生长。在晶体表面不同区域上，原子的活性或吸附杂质等性能不同，由此可以造成晶体表面有关性能也会出现不均匀。也即像吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性等在表面不同区域上可以是不相同的。

## 二、晶界

金属材料 and 无机非金属材料如陶瓷等，一般都是多晶体，由许多晶粒组成，属于同一固相，但位相不相同的晶粒之间的界面称为晶界，它是一种内界面。

### （一）晶界几何

图 2-61 表示两个点阵位相彼此相差  $\theta$  角度，当这两个点阵汇合到一起时，它们之间形

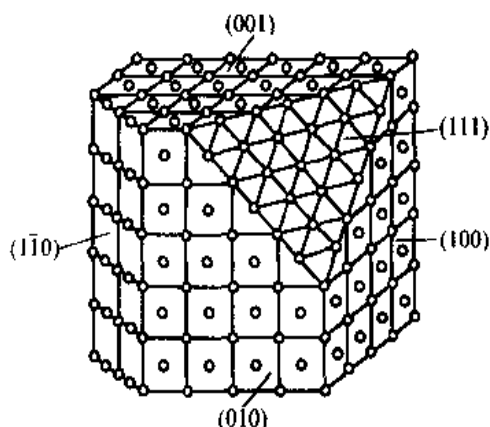


图 2-59 面心立方晶格的低指数面

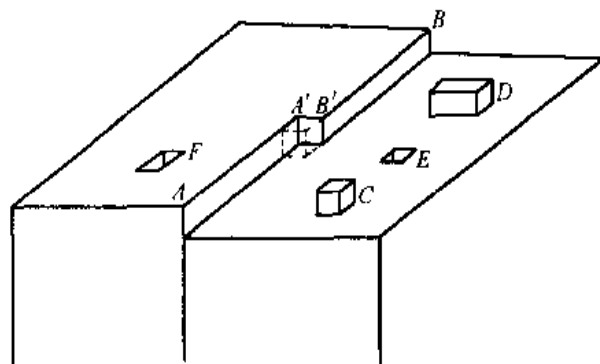


图 2-60 一个低指数晶面表面具有扭折  $A'B'$  的台阶  $AB$ ，单和双吸附原子  $C$  和  $D$ ，单和双空位  $E$  和  $F$

成了晶界。图 2-61 (b) 表示形成晶界可以有 I、II 两种方式，由晶界与某一点阵平面之间的夹角来决定。可见，单是点阵之间的夹角  $\theta$  还不足以确定二维晶体晶界的位置。为了完全确定晶界的位置，必须说明：(1) 一个点阵相对于另一点阵的位向  $\theta$ ；(2) 晶界相对于一个点阵的位向  $\varphi$ 。因此，二维点阵的晶界有两个自由度。

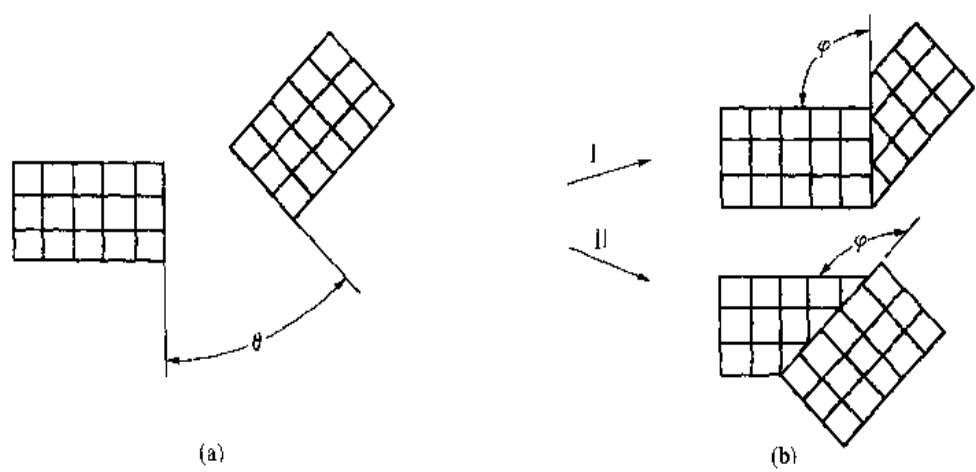


图 2-61 二维点阵中的晶界

为了表示三维晶体之间的晶界，必须确定晶粒彼此之间的位向和晶界相对于其中某一晶粒的位向。图 2-62 表示三维点阵的晶界。假设沿  $X-Z$  面把晶体切开，然后使右半晶体绕  $Z$  轴转一角度，则在两晶粒之间产生了位向差，如图 2-62 (a) 所示，这是最简单的情况。通常，右半晶体可以分别绕  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  各轴发生转动，因此，为了确定两晶粒之间的位向必须给定三个角度。再进一步讨论当两晶粒之间的位向固定后其晶界的位置。以图 2-62 (b) 的情况为例，其晶界于  $X-Z$  面。该界面既可绕  $X$  轴转也可绕  $Z$  轴转以改变位向，但绕  $Y$  轴转时却不能改变位向。因此，要确定两晶粒之间晶界的位向必须确定两个角度。由此得出结论，一般晶界具有五个自由度，三个自由度确定一个晶粒相对于另一晶粒的位向，还有两

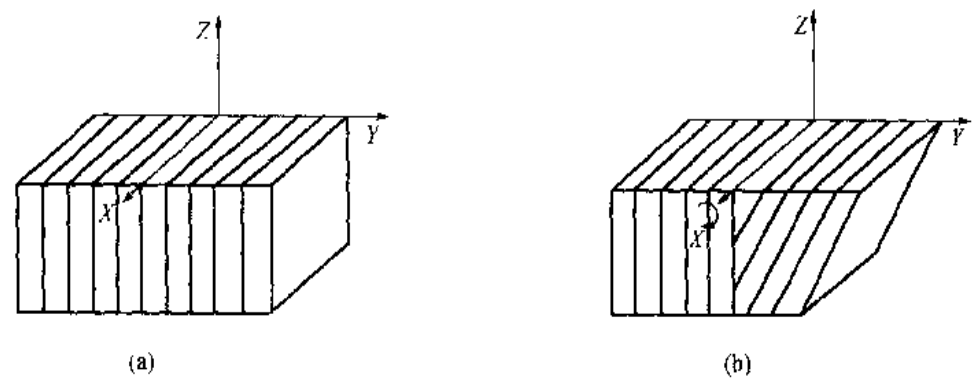


图 2-62 三维点阵中的晶界

个自由度则确定晶界相对于其中某一晶粒的位向。

根据相邻晶粒之间位向差 ( $\theta$ ) 的不同, 晶界可以分为两类:

- (1) 小角度晶界——两相邻晶粒的位向差约小于  $10^\circ$ ;
- (2) 大角度晶界——两晶粒间的位向差较大, 一般大于  $10^\circ$  以上。

在多晶体金属材料中, 各晶粒之间的晶界通常属于大角度晶界, 其位向差大都在  $30^\circ \sim 40^\circ$  范围; 在有些情况下, 晶粒内会出现亚晶界, 这是一种小角度晶界, 其位向差很小, 往往不超过  $2^\circ$ 。小角度晶界与大角度晶界的差异不单是位向差程度不同, 它们的结构和性质也不相同。小角度晶界基本上由位错组成; 大角度晶界的结构十分复杂, 目前还不十分清楚。

## (二) 小角度晶界

最简单的晶界是对称倾侧晶界 (如图 2-63), 它是由一系列相隔一定距离的刃型位错垂直排列而构成。其两侧的晶体有位向差  $\theta$ , 相当于晶界两边的晶体绕平行于位错线的轴各自旋转了一个方向相反的  $\frac{\theta}{2}$  角而成的 (如图 2-64), 所以称为对称倾侧晶界。这种晶界只有一个变量  $\theta$ , 是一个自由度晶界。晶界中位错的间距  $D$  (图 2-63) 可按下式求得

$$D = \frac{b}{2\sin \frac{\theta}{2}} \quad (2-96)$$

式中  $b$  为柏格斯矢量。当  $\theta$  值很小时, 有

$$\frac{b}{D} \approx \theta \quad (2-97)$$

假如  $\theta = 1^\circ$ ,  $b = 0.25 \text{ nm}$ , 则位错间距为  $14 \text{ nm}$ 。当  $\theta = 10^\circ$  时, 位错间距离仅  $1.4 \text{ nm}$ , 即只有 5 个原子间距, 此时位错密度太大, 说明此模型不很适用。实验已经证明倾侧晶界的

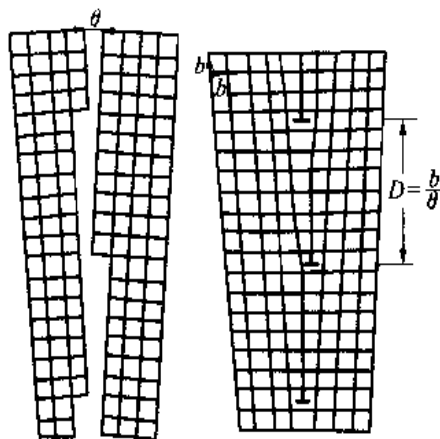


图 2-63 倾侧晶界

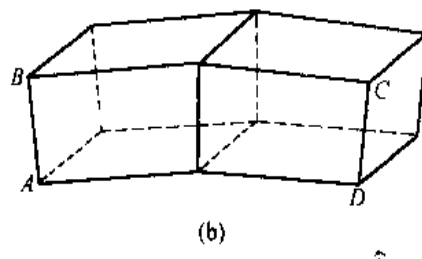
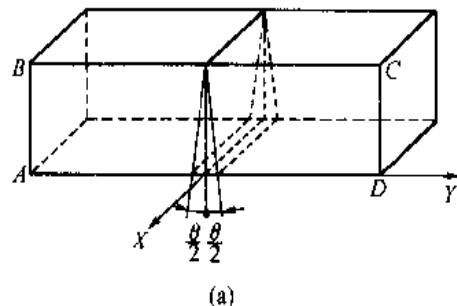


图 2-64 对称倾侧晶界的形成

(a) 倾侧前; (b) 倾侧后

存在, 许多研究者应用缀饰法和电子显微镜薄膜透射方法, 观测到了这类晶界。

如果倾侧晶界的界面绕  $X$  轴转了一个角度  $\varphi$ , 如图 2-65 所示, 两晶粒之间的倾侧角度为  $\theta$ ,  $\theta$  角仍然很小, 但是, 界面相对于两晶粒是不对称的, 所以称为不对称倾侧晶界。它有  $\varphi$  和  $\theta$  两个自由度, 在这种情况下, 只靠垂直的同号刃型位错 (柏格斯矢量为  $b$ ) 排列就不够了, 还要加入另一组其柏格斯矢量  $b$  与  $b$  垂直的位错。两组位错各自之间的距离分别为

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi} \quad (2-98)$$

$$D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \sin \varphi} \quad (2-99)$$

这两组位错的数量取决于  $\theta$  角及  $\varphi$  角。

小角度晶界的另一种类型为扭转晶界。图 2-66 (a) 表示将一个晶体沿中间平面切开, 然后使右半晶体绕  $Y$  轴转过  $\theta$  角, 再与左半晶体会合在一起, 形成图 2-66 (b) 所示的晶界。界面与旋转轴垂直, 所以是一个自由度

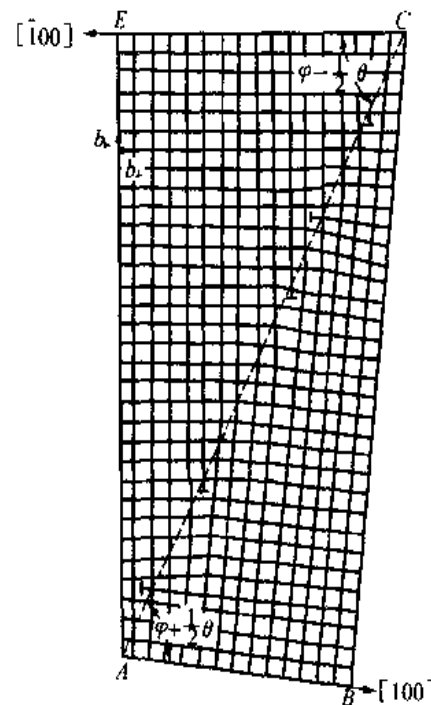


图 2-65 简立方点阵的不对称倾侧晶界

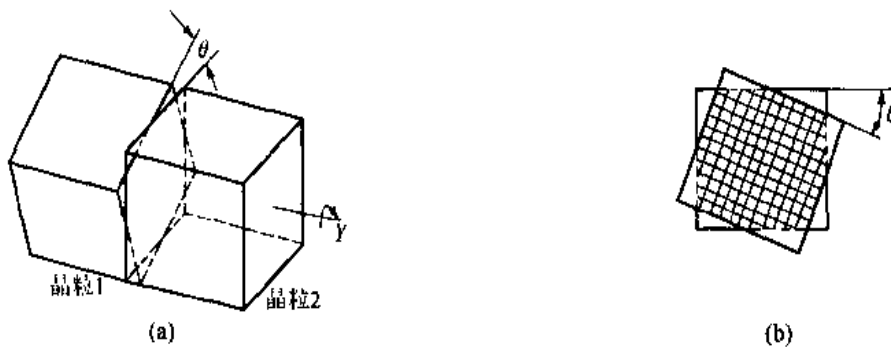


图 2-66 扭转晶界形成模型

(a) 晶粒 2 相对于晶粒 1 绕  $Y$  轴旋转  $\theta$  角, (b) 晶粒 1、2 之间的螺型位错交叉网络

晶界。图 2-67 表示两个简单立方晶粒之间的扭转晶界结构。该图中 (001) 平面是共同的平面 (也就是图面), 可见这种晶界是由两组螺型位错交叉网络所构成。单纯的倾侧晶界或扭转晶界是小角度晶界的两种简单型式; 对于一般的小角度晶界, 其旋转轴和界面可有任意的取向关系, 所以是由刃型位错和螺型位错组合构成。

晶界上由于原子排列是畸变的, 因而自由能增高。这额外的自由能称为晶界能。小角度晶界的能量主要来自位错能量 (形成位错的能量和将位错排成有关组态所作的功), 而位错

密度又决定于晶粒间的位向差，所以，小角度晶界能  $\gamma$ （单位面积的能量）也和位向差  $\theta$  有关

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (2-100)$$

式中  $\gamma_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}$  为常数，取决于材料的切变模量  $\mu$  和柏格斯矢量  $b$ ； $A$  为积分常数，取决于位错中心的原子错排能。由上式可知，小角度晶界的晶界能是随位向差增加而增大（如图 2-68）。但应指出，此式仅适用于  $\theta < 15^\circ$  的范围。

### （三）大角度晶界

两晶粒的位向差较大时，不可能用位错模型来描述晶界结构，故对大角度晶界结构需另作考虑。长期以来，人们根据晶界的各种性质，提出了各种晶界模型，这些模型虽然能解释晶界的一些性质，但是它们既没有给出晶界结构的细节，也缺乏直接的实验证明，因此，有关大角度晶界结构的理论和实验均有待于进一步发展。近年来，有人应用场离子显微镜研究晶界，提出了大角度晶界的“重合位置点阵”模型，具有一定意义。

假设在二维的正方点阵中有两个晶粒——晶粒 1 和晶粒 2 彼此相邻，且晶粒 2 是相对于晶粒 1 绕某固定轴旋转了  $37^\circ$ ，如图 2-69 所示。可以发现，不受晶界存在的影响，从晶粒 1 到晶粒 2 两个晶粒有  $1/5$  的旋转轴原子是位于另一晶粒点阵的延伸位置上，也就是有  $1/5$  的原子处于重合位置，把这些重合的位置取出来能构成一个比原来晶体点阵大的新点阵，这个点阵就称为“重合位置点阵”。由于在上述这种具体情况下是有  $1/5$  的原子处于重合位置，所以称这种点阵为“ $1/5$  重合位置点阵”。

图 2-70 表示体心立方晶体绕  $[110]$  轴旋转了  $50.5^\circ$  后，两晶粒原子排列的模型。图中  $[110]$  轴垂直于图面，黑圈表示相邻晶粒的点阵延伸后的重合原子位置，它构成一个新的点阵，就是重合位置点阵。在图 2-70 的具体情况下，重合位置的原子为晶体原子的  $1/11$ ，即每 11 个原子中有一个重合位置，这一比例称为“重合位置密度”。经旋转而产生较大位向差的两晶体，它们相当于两晶粒，其交接处就是晶界。如果晶界上包含重合位置越多，晶界上原子排列畸变的程度就越小，晶界能越低，所以晶界力求和重合位置点阵的密排面重合，如

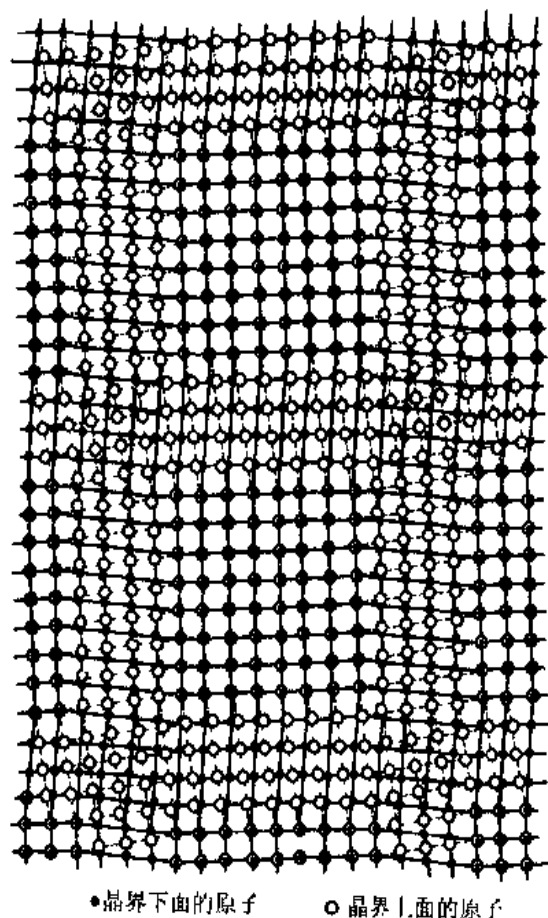


图 2-67 扭转晶界的结构

晶界与图面平行，两晶粒绕与界面垂直的轴转了一角度



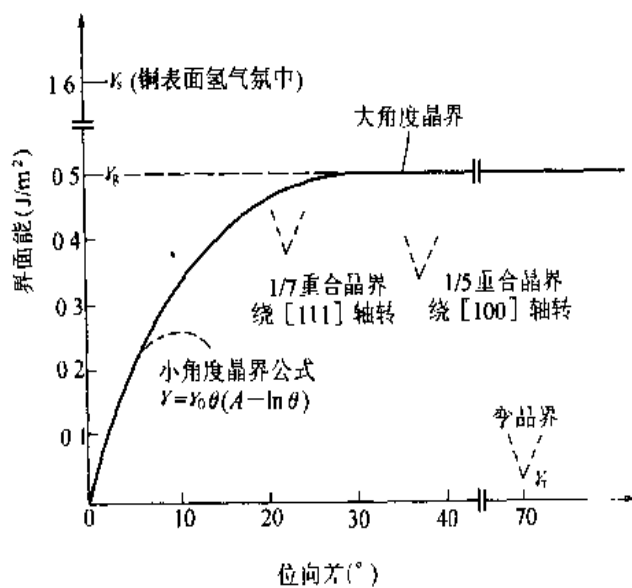


图 2-68 铜的不同类型界面的界面能

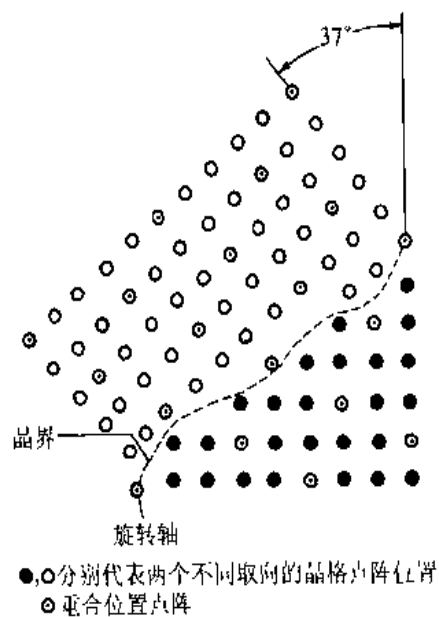


图 2-69 当两相邻晶粒位向差为  $37^\circ$  时存在  $1/5$  重合位置点阵

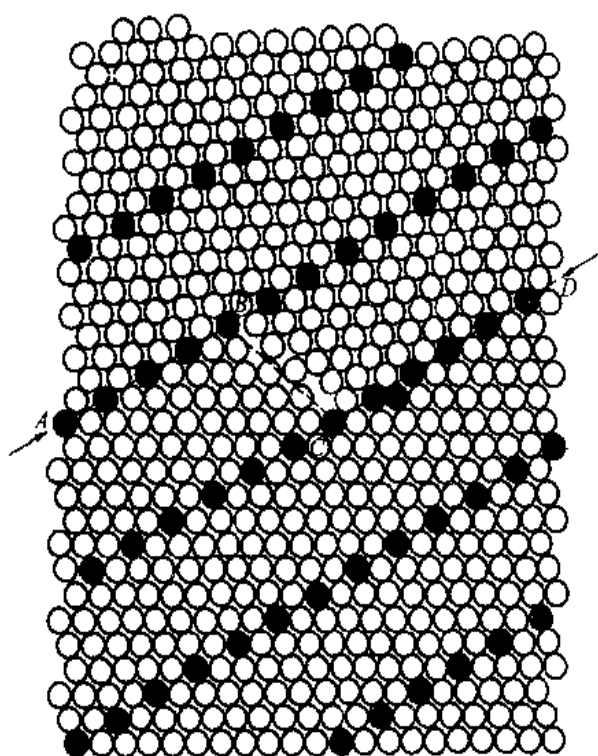


图 2-70 体心立方点阵相对  $[110]$  轴转动  $50.5^\circ$  后出现“ $1/11$  重合位置点阵”

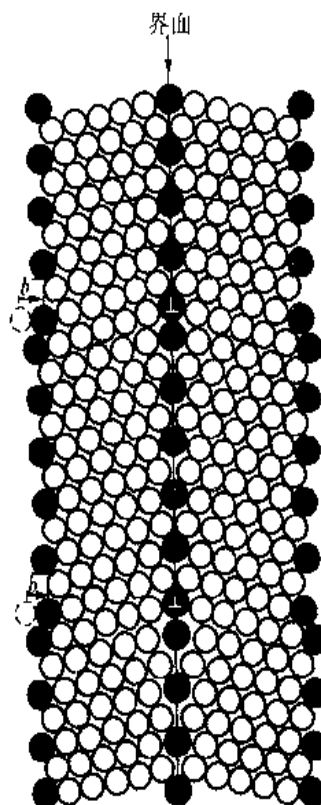


图 2-71 以重合位置密排面为晶界并迭加上重合位置点阵的小角度晶界

图 2-70 中的 AB 和 CD。若界面和重合位置点阵的密排面有所偏离时，晶界也力求把大部分面积和重合位置点阵的密排面重合，而在重合位置点阵的密排面之间出现台阶（如图 2-70 中的 BC）来满足晶界和重合位置点阵密排面间偏离的角度。显然，角度越大，台阶就越多。这就是大角度晶界的“重合位置点阵”模型。

各种不同的晶体点阵相对于各自的特殊晶轴旋转一定角度都能出现“重合位置点阵”。在表 2-2 中列出了金属中重要的重合位置点阵的晶轴，要求转动的角度和重合位置密度。作为例子，在表中仅列出了几种晶轴的数据，实际上对很多晶轴旋转都有相应的数据，能出现重合位置点阵的位向是很多的。

表 2-2 金属中的重要“重合位置点阵”

晶体结构	体 心 立 方						面 心 立 方				六方点阵 ( $c/a = \sqrt{8/3}$ )				
旋 转 轴	[100]	[110]	[110]	[110]	[111]	[111]	[100]	[110]	[111]	[111]	[001]	[210]	[210]	[001]	[001]
转动角度	36°	9°	70°	5°	38°	9°	50°	5°	60°	0°	38.2°	36°	9°	38°	9°
重合位置密度	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{17}$	$\frac{1}{13}$

尽管两晶粒间有很多位向能出现重合位置点阵，但这些位向毕竟是特殊位向，不能包括两晶粒的任意位向，为了进一步探讨通常两晶粒具有的任意位向差的晶界，对这个模型作了补充。如果两晶粒的位向稍偏离能出现重合位置点阵的位向，可以认为在界面上加入一组重合位置点阵的位错，即该晶界也同时是重合位置点阵的小角度晶界，这时两晶粒的位向可以从原来出现重合位置点阵的特殊位向扩展一定范围。根据小角度晶界的概念，这个范围可以从原来的特殊位向扩展 10°。于是，重合位置点阵模型可以解释大部分任意位向的晶体结构。图 2-71 为两晶粒位向稍偏离重合密度为 1/11 的特殊位向的晶界。由图可以看出在界面上加入了一些重合位置点阵的位错，即在原来重合位置密排面为晶界的基础上又迭加了重合位置点阵的小角度晶界，从而构成两晶粒的大角度晶界。

晶界的重合位置点阵已经得到若干实验直接和间接地证实其存在。但是，作为一个大角度晶界结构的模型，它还是不够充分的。因为尽管重合位置点阵模型把晶界上存在的位错也考虑了进去，它仍然不能说明全部大角度晶界。随着近代科学技术的发展，可以期望在不久的将来能更详尽地了解大角度晶界的结构。

#### （四）晶界能

前已指出，小角度晶界能与相邻两晶粒之间的位向差有关，随着位向差的增大而提高，式 (2-100) 可用于计算小角度晶界的能量，而不适用于大角度晶界。实际上，金属多晶体的晶界一般为大角度晶界，各晶粒间的位向差大都在 30°~40° 左右，实验测出各种金属大角度晶界能约在 0.25~1.0 J/m<sup>2</sup> 范围内，与晶粒之间的位向差无关，大体上为定值，如图 2-68 所示。

晶界能以界面张力的形式表现出来,且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。图 2-72 表示三个晶粒 1、2、3 共同相遇于 O 点,其晶界能(界面张力)分别为  $\gamma_{1-2}$ 、 $\gamma_{2-3}$ 、 $\gamma_{3-1}$ ,界面角分别为  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$ 、 $\varphi_3$ 。由图 2-72 可知,作用于 O 点的界面张力应彼此平衡,即其矢量和为零,故

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0 \quad (2-101)$$

或

$$\frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \quad (2-102)$$

因此,如果取某一晶界的能量作为基准,通过测量  $\varphi$  角,就可以计算出其他晶界的相对能量。

显然,三个晶粒间的晶界能通常是相等的,则应该有  $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 120^\circ$ ,说明三个晶粒交界时,界面趋向于最稳定的  $120^\circ$ ,故在平衡条件下(如退火状态),三叉晶界往往呈  $120^\circ$ ,这在实验中已经得到了证实。

#### (五) 孪晶界

孪晶界是所有晶界中最简单的一种。孪晶是指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系,此公共晶面称为孪晶面(图 2-73)。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上,且为孪晶的两部分晶体所共有,这种形式的界面称为共格界面。孪晶之间的界面称为孪晶界,孪晶界常常就是孪晶面,即是共格孪晶界。但也有孪晶界不与孪晶面相重合的情况,这时称为非共格孪晶界(图 2-74)。

显然,孪晶的形成与堆垛层错有密切的关系。以面心立方晶体为例,其孪晶面为 (111) 晶面,一般情况下,面心立方晶体是以 (111) 面按 ABCABCABC... 的顺序堆垛起来的,用

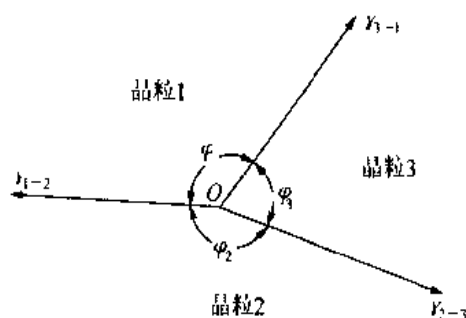


图 2-72 三个晶界相交于一直线(垂直于图面)

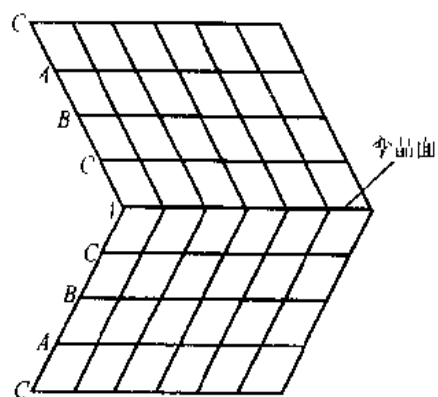


图 2-73 面心立方晶体的孪晶关系

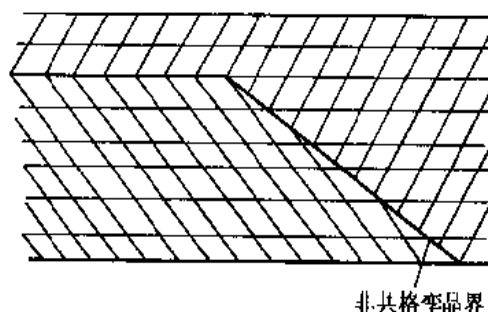


图 2-74 非共格孪晶界

符号表示应为  $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\dots$ 。如果从某一层开始，其堆垛顺序发生颠倒，即  $ABCACBACBA\dots$  (如图 2-73)，或  $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\dots$ ，则上下两部分晶体就形成了镜面对称的李晶关系。可以看出， $\dots CAC\dots$  处相当于堆垛层错，接着就按倒过来的顺序  $CBACBA$  垛放，仍属于正常的面心立方堆垛顺序，但与出现层错之前的那部分晶体的顺序正好相反，故形成了对称的关系。

体心立方晶体时，李晶发生在  $\{112\}$  面，在前面已介绍过体心立方晶体  $\{112\}$  面的堆垛顺序为  $ABCDEFAB\dots$ ，当形成李晶时其堆垛顺序改成为  $EDCBAFABCDE\dots$  (图 2-75)。

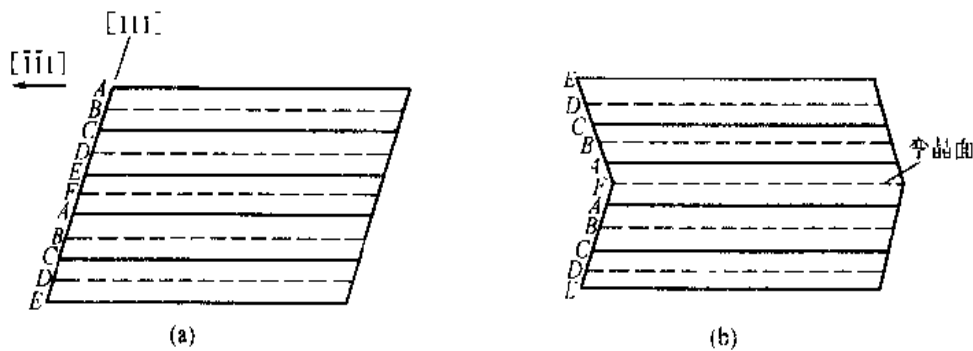


图 2-75 体心立方晶体中的李晶  
(a)  $\{112\}$  面的堆垛顺序；(b) 李晶的堆垛顺序

李晶面也具有界面能。当李晶界就是李晶面时，由于界面上的原子没有发生错排现象，故其界面能是很低的。例如，铜的共格李晶界面能为  $0.025 \text{ J/m}^2$ 。但如果为非共格李晶界时，界面能就增高，接近于二分之一大角度晶界能。

#### (六) 晶界的特性

由于晶界结构与晶体内部不一样，是不完整的，使其具有一系列不同于晶粒内部的特性。晶界处点阵畸变较大，存在着晶界能。较高的晶界能表明它有自发地向低能状态转化的趋势。晶粒长大和晶界的平直化都能减小晶界的总面积，从而降低晶界的总能量。但是，只有当原子具有一定动能时，这个过程才有可能。温度越高，原子的动能越大，故越有利于晶粒长大和晶界的平直化。钢在热处理时，奥氏体晶粒随加热温度的升高而增大，就是一个最典型的实例。

晶界处的原子排列的不规则性，使它在常温下对金属材料的塑性变形会起阻碍作用，在宏观上表现为晶界较晶粒内部具有较高的强度和硬度。显然，晶粒越细，金属材料的强度、硬度也越高。高温状态下使用的金属或合金，晶界的作用恰好与常温相反。因此，对于在较低温度下使用的金属材料，总是希望得到细小的晶粒。

晶界处的原子偏离其平衡位置，具有较高的动能，并存在有较多的空位、位错等缺陷，故原子的扩散速度比在晶粒内部快得多。而且，晶界的熔点较低，如有人研究发现，在极纯的锡中晶界的熔点比晶粒本身约低  $0.14^\circ\text{C}$ ；因而金属的熔化首先从晶界开始。当晶界处富

集杂质原子时，其熔点降低更多，热加工及热处理过程中有时产生“过烧”缺陷，就是指加热温度过高，导致晶界熔化并氧化。

金属与合金的固态相变往往首先发生于晶界。进一步讲，原始晶粒越细，晶粒越多，则新相的形核率也越高。

金属在腐蚀性介质中使用时，晶界的腐蚀速度一般都比晶粒内部快，这也是由于晶界的能量较高、原子处于不稳定状态的缘故。在金相分析中，用化学试剂浸蚀试样抛光的表面，晶界首先被腐蚀而形成凹槽，因此在显微镜下很容易观察到黑色的晶界。

此外，当金属中溶入某些微量元素时，往往优先富集于晶界处（这种现象称为内吸附，以区别于外表面上的吸附）。例如，钢中加入微量（ $<0.005\%$ ）的硼，可以提高钢的热处理性能。一般认为这是由于硼富集在晶界上，降低了晶界能所致。碳、氮等与铁形成间隙固溶体的元素，也较多地分布于晶界。

研究晶界的构造特性，具有重要的实际意义，材料的许多现象和变化过程都与晶界有关。金属材料的机械性能和破坏事故，晶界往往起着很大的、有时甚至是决定性的作用。

### 习题与解答

- （1）在氧化镁晶体中，肖特基缺陷生成焓为  $6\text{ eV}$ ，指前因子为 1，计算  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  时作为热本征缺陷的镁空位浓度是多少。（ $k = 8.62 \times 10^{-5}\text{ eV/K}$ ）
- （2）若在氧化镁晶体中加百万分之一（摩尔比）的三氧化二铝，生成镁空位。 $1600\text{ }^\circ\text{C}$  时，氧化镁晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势？
- （3）已知  $\text{MgO}$  的熔点是  $2850\text{ }^\circ\text{C}$ ，请回答在加百万分之一（摩尔比）的三氧化二铝的条件下，是否存在杂质缺陷转变为热本征缺陷的临界温度？如有，是多少？

解答：（1） $[V_{\text{Mg}}'']_S = 8.516 \times 10^{-9}$ ；

（2）由缺陷方程，得  $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}} = 10^{-6}$ ， $[V_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}} > [V_{\text{Mg}}'']_{S(1600^\circ\text{C})}$ ，所以这时杂质缺陷占优；

（3）算得热缺陷浓度在  $10^{-6}$  时的温度是  $2246.11\text{ }^\circ\text{C}$ ，小于熔点，故存在这一转变

- 非化学计量化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$  中  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$ ，求  $\text{Fe}_x\text{O}$  中的  $x$  值及空位浓度。

解答： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\alpha} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{2\alpha}^{3+} + V_{\alpha}'' + 3\text{O}_2$ ，此固溶体组成为： $\text{Fe}_{2\alpha}^{3+}\text{Fe}_{(1-2\alpha-\alpha)}^{2+}\text{O}$ 。

据  $\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = 0.1$ ， $\alpha = 0.044$ ， $x = 0.956$ ，

空位浓度  $= 0.044 / (1 + 0.956) = 0.0225$

- 对某晶体的缺陷测定，其生成能为  $84\text{ kJ/mol}$ ，计算该晶体在  $1000\text{ K}$  和  $1500\text{ K}$  时的热缺陷浓度。若晶体中掺有浓度为  $0.03\%$  杂质，并设形成等浓度的缺陷，试问在什么温度下开始杂质缺陷占优？（ $R = 8.314\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ）

解答： $6.4 \times 10^{-3}$ ， $3.45 \times 10^{-2}$ ； $350\text{ }^\circ\text{C}$  以下开始杂质缺陷占优



4. 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关，如果增大周围氧气的分压，化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  的密度将发生怎样的变化？增大？减小？为什么？

解答：据式 (2-49) 可得  $[V_{\text{Fe}}''] \propto [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$ ，所以氧分压增大，空位浓度也增大，化

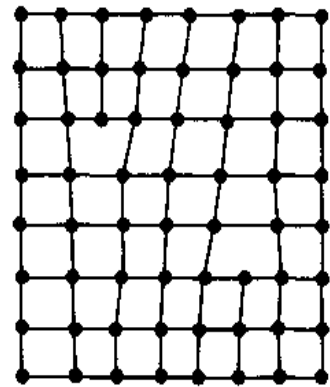
合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  密度减小；据式 (2-35) 可得  $[\text{Zn}_{\text{O}}'] \propto [P_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}}$ ，所以氧分压增大，间隙离子浓度减小，化合物  $\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  密度减小

5. 对于正、负刃型位错和左、右螺型位错，区别其柏格斯矢量和位错运动方向，并确定两者之间的关系。（设位错线垂直于纸面，从纸背到纸面为位错线的正向）

解答：正刃， $\mathbf{B}$  方向向左；负刃， $\mathbf{B}$  方向向右，位错线移动方向与  $\mathbf{B}$  方向平行（相同或相反）。右螺， $\mathbf{B}$  由纸背向纸面；左螺， $\mathbf{B}$  由纸面向纸背，位错线移动方向与  $\mathbf{B}$  方向垂直

6. 如右图是晶体二维图形，晶格间距为  $a$ ，内含有一个正和一个负刃型位错。（1）围绕两个位错作柏格斯回路，得到的  $\mathbf{B}$  矢量是多少？（2）围绕每个位错作柏格斯回路，得到的  $\mathbf{B}$  矢量各是多少？（标明方向和强度）

解答：（1）0。（2）正刃： $\mathbf{B}$  向左，强度为  $a$ ；负刃： $\mathbf{B}$  向右，强度为  $a$



习题6图

7. 有两个相同符号的刃型位错，在同一滑移面上相遇，它们会排斥还是会吸引？

解答：排斥。因为能量太高，只有排斥才能降低能量

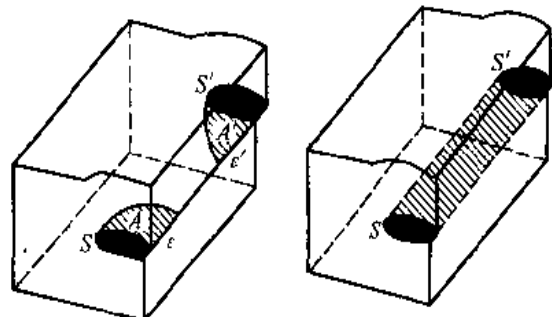
8. 研究在同一水平面上的两个滑移区 A 和 A'（如右图）。

随着滑移的进展，当  $\epsilon$  和  $\epsilon'$  点接合时，两个滑移区开始合并。

- （1）指出靠近  $\epsilon$  和  $\epsilon'$  点的两段刃型位错按照反应式  $b + (-b) = 0$  合并。

- （2）说明当两段螺型位错靠近 S 和 S' 点最后合并起来的时候，为什么它们被认为具有相同的（而不是相反的）柏格斯矢量。

- （3）画一个与给出图相似的图，但表示两个滑移过程的联合相当于位错反应  $b + b = 2b$ 。



(a)合并之前

(b)合并之后

两滑移区的合并

习题8图

解答：（1） $\epsilon$  处为正刃（设有  $b$ ）， $\epsilon'$  处为负刃（有  $-b$ ），所以合并时有  $b + (-b) = 0$ ；

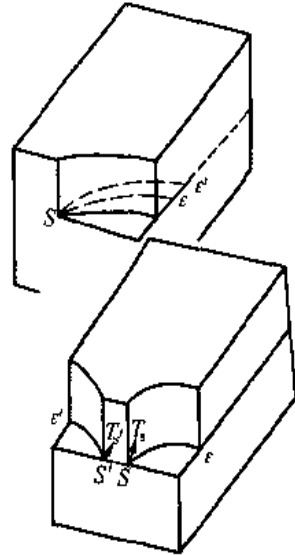
（2）S 处为右螺，S' 处也为右螺，它们最终合并成一条位错线，因而具有一个柏格斯矢量，所以不可能是相反的；

(3) 如图所示的两条位错线  $S'\epsilon'$  和  $S\epsilon$  代表两个滑移矢量都为  $b$  的滑移过程, 显然它们联合时有  $b + b = 2b$

- 9 在简单立方结构中, 在同一滑移面上画出两个柏格斯矢量相反的平行的螺型位错, 使这两个位错能够吸引在一起而相互抵消。这时最可能形成什么新的位错, 新位错的方向与原位错的关系。

解答: 如右图两个位错  $T_1$  和  $T_2$ 。两位错抵消后最可能形成刃型位错, 新位错的方向与原位错垂直

10. 某晶体中一条柏格斯矢量为  $a[001]$  的位错线, 一端位于晶体表面, 另一端与两条位错线相连接, 其中一条的柏格斯矢量为  $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$ , (1) 若考虑三条位错线都指向(或离开)该节点; (2) 若与之相交的两条位错线是由这条位错线生成的, 分别求这两种情况中剩下一条未知位错线的柏格斯矢量。



习题 9 图

解答: (1) 据  $\sum b = 0$ , 得  $\frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{3}]$ ; (2)  $b = \sum b_i$ , 得  $\frac{a}{2}[\bar{1}11]$

- 11 试根据位错与溶质原子的相互作用能公式  $U = A \frac{\sin\theta}{r}$ ,  $A = \frac{\mu b(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)}\Delta V$ , 讨论为什么对正刃型位错, 滑移面上侧吸引比基体原子小的置换式溶质原子和空位; 下侧吸引间隙原子和比基体原子大的置换式溶质原子。

解答: 当  $\Delta V > 0$ , 在  $0 < \theta < \pi$  处,  $U$  为正; 在  $\pi < \theta < 2\pi$  处,  $U$  为负。当  $\Delta V < 0$  时则相反。平衡状态要求相互作用能最小, 所以, 比基体原子大的置换式溶质原子和间隙原子将被位错的压缩区排斥, 被位错的膨胀区吸引, 而比基体原子小的置换式溶质原子和空位的移动趋向恰好相反

12. 设有两个  $\alpha$  相晶粒与一个  $\beta$  相晶粒相交于一公共界棱, 形成一三叉晶界。 $\beta$  相所张的二面角为  $90^\circ$ , 且界面能  $\gamma_{\alpha\beta}$  为  $0.3 \text{ J/m}^2$ 。求  $\alpha$  相与  $\beta$  相相界的界面能  $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

解答:  $\gamma_{\alpha\beta} = 0.212 \text{ J/m}^2$

- 13 晶界对位错的运动将发生怎样的影响? 能预计吗?

14. 晶界有小角度晶界与大角度晶界之分, 大角度晶界能用位错的陈列来描述吗? 请解释。

解答: 不能。因为这种晶界中, 原子排列接近于无序状态。如仍认为是一种刃型位错排列, 那么在这种排列中, 位错之间的距离可能只有一两个原子的大小, 故这种模型是没有意义的

15. 晶格常数等于  $0.361 \text{ nm}$  的面心立方晶体, 计算其  $2^\circ$  的对称倾斜晶界中的位错间距。

解答: 面心立方  $b = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ ,  $D = \frac{b}{\theta} = \frac{0.255}{0.035} = 72.86 \text{ \AA}$

## 第三章 固 溶 体

固溶体是不同于完整晶体的一种固体状态，类似于液体中有纯净液体和含有溶质的溶液一样，晶体中含有外来杂质原子的固体也相当于一种固体的溶液，简称为固溶体。其中原来的晶体相当于溶剂，外来杂质原子相当于溶质。值得注意的是，所谓固溶体必须保持在掺入外来杂质原子后原来的晶体结构不发生转变。另一方面固溶体的晶体结构虽然和溶剂相同，晶格结构保持不变，但因溶质原子的溶入引起了点阵常数的改变，并导致点阵畸变，破坏了基质点排列的有序性和引起周期势场的畸变，使其性能发生变化，如材料的导电性、强度以及其他很多功能。固溶体普遍存在于金属材料 and 无机非金属材料中，实用的金属材料多数是合金，它们就是固溶体；在无机非金属材料中，典型的如在硅中掺入磷和硼形成半导体就是一例，外来组分分布在基质晶体晶格内，它的含量多少可以在一定范围内变化，类似于溶质溶解于溶剂中一样，不破坏晶体结构，并保持一个晶相。固溶体一般有一个固溶度，当外来杂质原子溶入过量，超过固溶体的固溶度，原来基质晶体的结构就会被破坏。若有两组元 A 和 B 组成固溶体时，除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体之外，当超过固溶体的溶解限度时，还可能形成晶体结构不同于该两组元的新相。新相可有多种类型，但它们在二元相图上所处的位置总是两个固溶体区域之间的中间部位，所以通常把这些固溶体相总称为中间相。这种中间相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体，它的成分可以在一定范围内变化。金属材料中，许多合金属于这种中间相，由于中间相常具有金属性，所以有时就叫做金属化合物。

根据溶质原子在晶体点阵中的位置，可以将固溶体分为三类：一类是置换固溶体，即溶质原子替代了原来溶剂原子的位置，如图 3-1 (a)、图 3-1 (b) 所示；另一类是间隙固溶体，当溶质和溶剂的原子尺寸差较大时，特别在溶质原子尺寸较小时，溶质原子填充了点阵的间隙位置，如非金属元素 B、O、N、C 在金属点阵中的固溶，如图 3-1 (c)；还有一类固溶体，通常以化合物为基，在格点上某一类原子出现空缺，称为缺位固溶体，如图 3-1 (d)。如在维氏体（它是氧在氧化铁中的固溶体）晶体中，所有氧离子应当占据的格点是满的，而一部分铁离子应当占据的格点是空的，这就属于缺位固溶体，这一类固溶体实际上在第二章中介绍非化学计量化合物时已经有所涉及。精密测定固溶体的点阵参数和密度，就能区分这三类固溶体。根据溶质原子在溶剂晶体结构中排列的有序与否，固溶体有时还有有序和无序之分，固溶体中溶质原子有序排列的区域在一定条件下达到某一尺度时称为有序畴；由短程有序转变为长程有序直到晶体中相当大的范围内溶质原子为有序排列时，就称为超

结构。

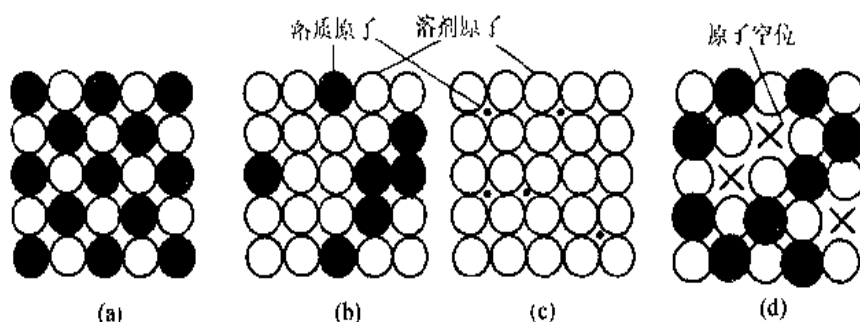


图 3-1 固溶体的类型

(a) 转换有序固溶体、(b) 转换无序固溶体；(c) 间隙无序固溶体，(d) 缺位固溶体

固溶体的性能在很大程度上与溶质原子在基质晶体结构中的固溶程度和溶入方式相关。几乎所有材料在固态都能溶解一些溶质原子，但它们的溶解度是不相同的，固溶体按溶解度又有有限固溶体和无限固溶体两种。两组元在固态呈无限溶解时，其固溶体成分可以从一个组元连续改变到另一组元，这种固溶体称为连续固溶体，也即无限固溶体。有限固溶体的溶解度又因不同原子而有很大的差别，而且还随温度等的改变而变化。

## 第一节 影响固溶度的因素

固溶体溶解度的极限称为最大固溶度，有时也称为“固溶度”。不同材料的固溶度差别很大，如在  $\gamma$  铁中只能固溶 0.2 wt% 磷；纯铜可固溶 39 wt% 锌而不改变铜的结构；铜和金可在 0~100 wt% 范围内互溶而一直保持面心立方结构。参与固溶的元素结构相同时才能完全固溶，但结构相同只是完全固溶的必要条件，不是充分条件，如 Cu-Ag 系，虽然组元结构相同但并不完全固溶。

### 一、休姆-罗瑟里 (Hume-Rothery) 规律

休姆-罗瑟里等总结了固溶体固溶度的一般规律：

1. 若形成固溶体的组元的原子尺寸差超过 14%~15% 时，尺寸因素不利，固溶度很小；若尺寸差小于 15%，尺寸因素成为次要的影响因素，固溶度由其他影响因素确定，这就是知名的 15% 规律。

2. 形成稳定中间相会使一次固溶体的固溶度下降。这种中间相（或金属间化合物）的形成是和组元的化学亲和力有关。中间相愈稳定，自由能愈小（即自由能曲线愈低），则固溶体的固溶度愈小。

3. 在有些合金系中，固溶度和中间相稳定性的主要影响因素是电子浓度。电子浓度定义为价电子数和原子数的比值，记作  $e/a$ 。如果固溶体中含有原子百分数为  $x$ ，原子价为  $v$  的溶质原子，而溶剂的原子价为  $V$ ，则固溶体的电子浓度为



$$\frac{c}{a} = \frac{V(100 - x) + ux}{100} \quad (3-1)$$

休姆-罗瑟里早期的工作还指出，两元素相互的固溶度和它们的原子价有关，高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在低价元素中的固溶度。这一规律通常称之为“相对价效应”。后来的工作表明，相对价效应不是普遍规律，只适用于某些合金系。如以单价金属 Cu、Ag、Au 为基的固溶体中固溶 B 副族元素，铜中能溶解 14% 硅，但硅只能溶解微量的铜。当两组元都是高价元素时，就不能用相对价效应估计最大固溶度的相对大小。

尺寸因素、化学亲和力因素和电子浓度因素是确定同一固溶体固溶度的三个不同的侧面，通过这三个侧面，我们逐步认识固溶体。在不同的固溶体中，各个因素所起的作用又各不相同。如对离子键特征较多的中间相或金属间化合物，化学亲和力因素起较大的作用；对金属键特征较强的固溶体和中间相，电子浓度因素往往起较大的作用。这三个因素肯定是互相联系的，三者统一的理论是固体材料的电子理论，但固体理论的现状还不能把这三个影响固溶体结构和性能的重要因素统一起来，仍将按这三个侧面，逐个加以讨论。

## 二、尺寸因素

原子尺寸差对溶解度的影响是由于溶质原子的溶入会使溶剂的晶体结构点阵产生局部畸变：像在置换型固溶体中，若溶质原子大于溶剂原子，则溶质原子将排挤它周围的溶剂原子；若溶质原子小于溶剂原子，则其周围的溶剂原子将向溶质原子靠拢（如图 3-2 所示）。两者的尺寸相差越大，点阵畸变的程度也越大，畸变能越高，结构的稳定性就越低从而限制了溶质原子的进一步溶入，使固溶体的溶解度减小。

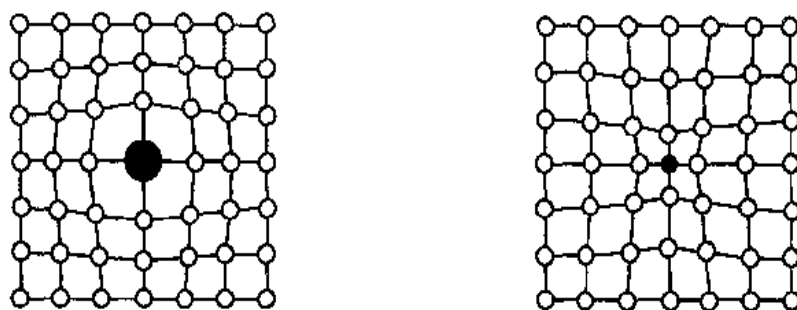


图 3-2 形成置换固溶体时的点阵畸变

对一系列合金所作的统计表明只有当溶质和溶剂原子半径的相对差小于 14%~15% 时，才可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体；反之，则溶解度非常有限。在其他条件相近的情况下，原子半径的相对差越大，溶解度越受限制。

形成固溶体时，虽然仍保持溶剂的晶体结构，但由于点阵产生局部畸变（如图 3-2），可导致点阵常数的改变。形成置换固溶体时，溶质原子周围点阵发生膨胀，平均点阵常数增大。反之，若溶质原子较小，在溶质原子附近的点阵发生收缩，使固溶体的平均点阵常数减小。可见，固溶体点阵常数的变化大小也反映了点阵畸变的情况。在形成间隙固溶体时，点



阵常数总是随溶质原子的溶入而增大。

维伽 (L. Vigard) 在研究离子晶体形成固溶体时得出：固溶体的点阵常数  $a$  与溶质的浓度  $x$  之间呈线性关系，即

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)x \quad (3-2)$$

式中  $a_1$ ,  $a_2$  分别表示溶剂和溶质的点阵常数，这一关系一般称为维伽定律。但固溶体合金的点阵常数常常偏离直线关系：有些合金呈现正偏差，有些合金则呈现负偏差，如图 3-3 所示。这表明固溶体的点阵常数还受其他一些因素如溶质与溶剂之间的原子价差别、电负性差别等的影响。

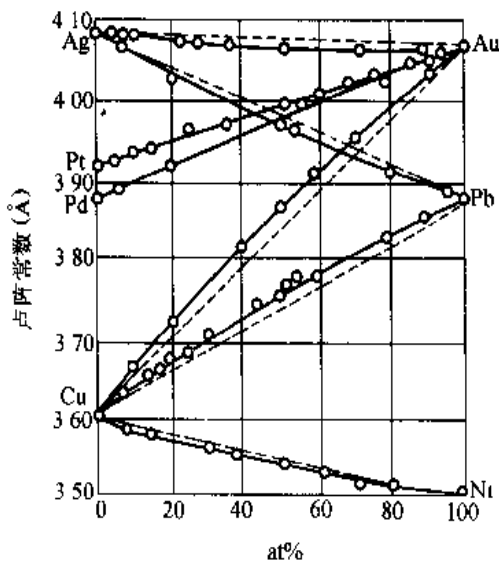


图 3-3 一些固溶体的点阵常数与成分的关系

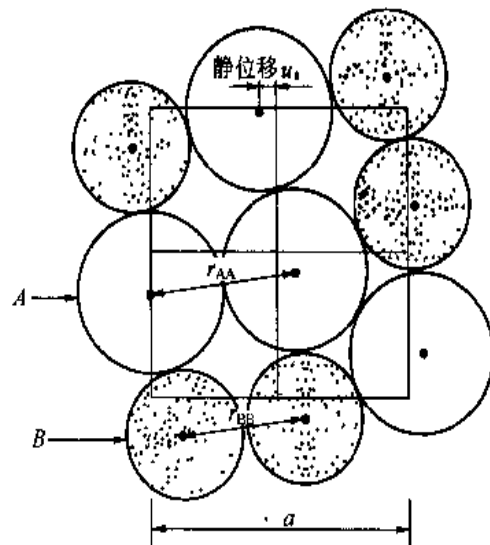


图 3-4 固溶体中原子的静位移

固溶体因溶质与溶剂原子尺寸不同而产生点阵畸变可以用原子的平均“静位移”来估量。从图 3-4 可以看到，当两种不同尺寸的原子固溶在一起时，各个原子将不同程度地偏离其理想的点阵位置（图中方格的交点），原子实际中心与其点阵位置之差称为静位移，通常用原子位移  $u_i$  的均方根值即  $\sqrt{u_i^2}$  来表示平均静位移，它可用 X 射线分析方法求得。对一些合金的测定得出，当两种原子大小相差为 10%~15% 时，平均静位移的数值约为 0.1 Å。

尺寸因素对固溶度的影响，可以用连续介质弹性力学进行估算。在晶体中去掉一个半径为  $r_1$  的溶剂原子，以半径为  $r_2$  的溶质原子填入这个空位，将引起弹性畸变。考虑到溶质和溶剂的弹性畸变能和溶质原子之间的弹性交互作用能，而且以弹性能近似固溶体的形成能，可以得到形成固溶体的尺寸条件为

$$\frac{|r_2 - r_1|}{r_2} < 0.15 \quad (3-3)$$

这和 15% 规律相符。

林德门 (Lindemann) 观察到，当热振动的振幅达到原子之间距离的 15% 左右时，许多

固体就发生溶化。事实上，大多数固体膨胀到 10% 左右时发生溶化。因此这说明，当键的长度变化到 10%~15% 左右时，大多数的晶体变成不稳定，这和 15% 规律有共同之处。发生这种现象，应该和原子之间的作用能有关。如波恩 (Born) 模型得到离子晶体的晶格能为  $-Ar^{-1} + Br^{-n}$ ，其中  $A$  是马德仑常数， $r$  是原子间距， $B$  是排斥系数，而  $n$  大约为 10 左右。在平衡时， $r = r_0$ ，并且库仑能  $-Ar^{-1}$  比排斥能约大 10 倍左右。可是当原子之间的间距减小时，因为  $n$  大，排斥能大到和吸引能一样大的程度，晶体变成不稳定。因此，无论是温度或者是组成的变化引起的，只要原子之间的距离改变 10% 或 15%，都能引起离解。固溶体的生成也就是杂质原子的引入，当杂质原子的引入使得原子间间距的变化达到 15% 时，原有的结构变成不稳定，这就引起了分离，产生新相。在这里，15% 规律从晶体结构上得到了解释。

这个 15% 规律，主要针对金属中的固溶体，指的是原子半径之差。实验证明是正确的，具有 90% 的准确性。将 15% 规律用于非金属时，通常可直接用离子半径代替原子半径。例如，肯格瑞就是这样直接引用的。纽英兰则用键的长度来代替离子半径，例如， $M^{2+}O$  的二元系统中， $NiO-MgO$  系统键长之差为 1%，是完全固溶体；在  $NiO-CaO$  系统中  $Ca-O$  键比  $Ni-O$  键长了 15%，是不连续的。在其他键长度差更大的系统，固溶度可以忽略。可以看出，用在非金属无机固体材料中，在 15% 规律中，用键长度来代替原子半径更加合理。

另外，15% 规律并不是十分严格的，还应考虑与具体的结构有关。在  $PbTiO_3-PbZrO_3$  系统中，生成连续固溶体。 $PbTiO_3$  和  $PbZrO_3$  都是  $ABO_3$  型的钙钛矿型结构。 $Ti^{4+}$  (0.61 Å) 和  $Zr^{4+}$  (0.72 Å) 都在 B 位，占据氧八面体间隙。离子半径之差为 15.28%，根据 15% 的原则，已不符合，但仍然生成连续固溶体。这可能与  $ABO_3$  型的钙钛矿型结构有关 (图 3-5)。如果球形离子按图 3-5 的结构作最密堆积填充，则

$$r_a + r_o = \sqrt{2}(r_b + r_o) \quad (3-4)$$

这里  $r_a$  是 A 位离子半径， $r_b$  是 B 位离子半径， $r_o$  是氧离子半径。

但实际上，在晶体中，成立如下关系

$$r_a + r_o = t\sqrt{2}(r_b + r_o) \quad (3-5)$$

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)}$$

$t$  是钙钛矿型结构的宽容系数。

Keith 及 Roy 提出， $A^{2+}B^{4+}O_3$  型的钙钛矿结构， $t$  的最小值是 0.77，Goldschmidt 提出

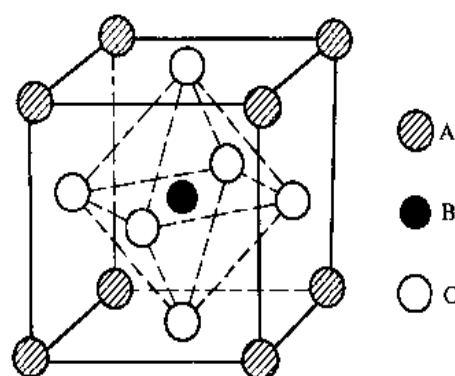


图 3-5  $ABO_3$  (钙钛矿型) 晶体结构

是0.8~1.0的范围,而 Zachariasen 提出考虑到离子配位数之间的变化,  $t$  可以在  $0.6 < t < 1.1$  的区域,因此  $r_b$  值可以在一定范围内变化,不至于使结构发生变化。当  $t$  值大于上述范围时变成方解石型,小于时变成刚玉型。

三、电价因素

1. 在对一价的面心立方金属铜、银或金的研究中发现,当以周期表中B副族元素为溶质加入其中时,在尺寸因素有利的条件下,溶质元素的原子价越高,所形成固溶体的固溶度越小,如图3-6和图3-7所示。各元素在铜中的最大溶解度(以原子百分数表示)约为:二价的锌38%,三价的镓20%,四价的锗12%,五价的砷7%;而在银中最大溶解度约为:二价的镉42%,三价的锡20%,四价的锑12%,五价的铟7%。两组数值非常接近,表明溶质元素的原子价与固溶体的固溶度之间有着一定的关系。

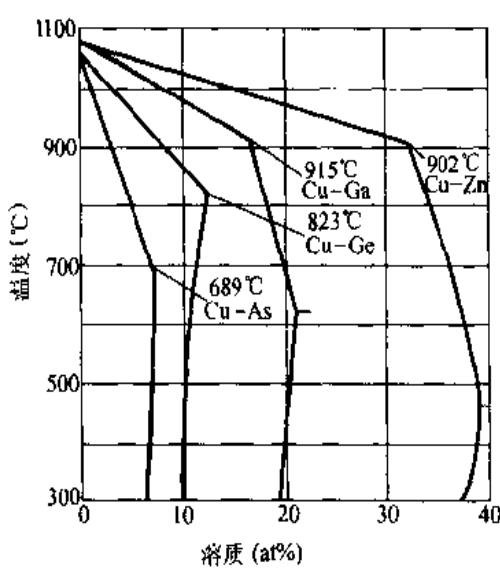


图 3-6 铜合金的固相线和固溶度曲线

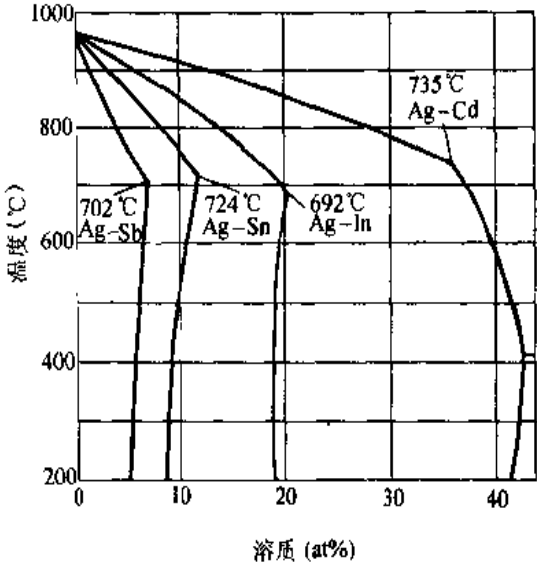


图 3-7 银合金的固相线和固溶度曲线

进一步分析得出,溶质原子价的影响实质上是“电子浓度”所决定的。所谓电子浓度就是合金中价电子数目与原子数目的比值,即  $e/a$ ,如公式(3-1)所示。如果分别算出上列这些合金在最大溶解度时的电子浓度,可发现它们的数值都接近于1.4,这说明溶解度是受电子浓度控制的。固溶体的电子浓度有其极限值(对上述的一价面心立方合金约为1.4),超过此极限值,固溶体就不稳定而要形成另外的相,即已达到了溶解限度。因此,溶质元素的原子价越高,其溶解度就越小。

极限电子浓度与固溶体的晶体结构类型有关。有人曾对铜锌合金的电子结构进行理论计算,得出面心立方的  $\alpha$  相固溶体极限电子浓度为1.36,而体心立方的  $\beta$  相为1.48,这两数值都与实验结果甚为接近,但目前对此计算的理论依据有所异议,故认为该结果可能是偶然巧合。

在计算电子浓度时,需要确定金属元素的原子价,通常是对应于它们在周期表中的族数

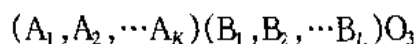
而依次变化,如 Cu 为 1 价, Zn 为 2 价, Ga 为 3 价, 等等。但过渡族金属元素的原子价较难确定, 是一个有争论的问题, 在计算电子浓度时通常定为零价, 这是因为其原子的  $d$  壳层未被填满, 故在合金中虽可贡献出最外层电子, 却又要吸收电子来填充  $d$  壳层, 实际上的作用为零。此外, 也有人认为过渡族元素的原子价在 0~2 范围变化, 要按具体情况定。

由于过渡族元素的原子价难以确定, 在讨论过渡族金属形成的合金相时, 应用“平均族数”(常写作 AGN) 的概念有其方便和有利之处。在计算平均族数时, 各元素的族数是以原子中相当于惰性气体的满壳层以外的全部电子数(即满壳层以外的  $s + p + d$  电子总数)计值的, 按此定义, Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的族数分别为 4、5、6、7、8、9 及 10, 与它们在周期表中的顺序是一致的。这样, 合金的平均族数就可按各元素的原子百分数乘以其族数求平均值, 例如溶有 20 at% 铬的镍基固溶体, 其平均族数为  $\frac{6 \times 20 + 10 \times 80}{100} = 9.2$ 。

类似于电子浓度的影响, 实验得出一些合金系的固溶限度也对应于一定的平均族数值, 例如一些面心立方固溶体的溶解限度约位于平均族数为 8.4 处, 以体心立方钨为基的固溶体溶解限度约为 6.6 平均族数。此外, 一些中间相的稳定范围也受平均族数控制。

2. 在研究离子晶体时, 也发现离子价对固溶体的生成有明显的影响。只有离子价相同时或离子价总和相同时才可能生成连续固溶体。因此, 这也是生成连续固溶体的必要条件。已知生成连续固溶体的系统, 相互取代的离子价都是相同的。例如,  $\text{NiO} - \text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CoO} - \text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  等系统, 相互取代的离子价都相同。如果取代离子价不同, 则要求用两种以上不同离子组合起来, 满足电中性取代的条件才能生成连续固溶体。斜长石 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ ) 是个典型例子。在斜长石中, 钙和铝同时分别被钠和硅所取代, 保持取代离子价总和不变, 因此也形成连续的固溶体。这种例子在压电陶瓷材料中很多, 也正是固溶体的研究使得压电陶瓷材料取得迅速的发展。

最早的压电陶瓷是  $\text{BaTiO}_3$ , 当 Ba 用 Pb、Sr、Ca 取代, Ti 用 Zr、Sn 取代时, 由于物理性能的改变而出现许多新型压电陶瓷材料。美国学者约飞 (B. Jaffe) 首先利用  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  能生成完全固溶体,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  里再添加少量的 Nb、Cr、La、Fe 等发明了商品名为 PZT-5、PZT-8 等具有特殊压电性能的一系列压电材料, 称为锆钛酸铅陶瓷, 简称 PZT。我们注意到,  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{PbZrO}_3$  都是  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  型钙钛矿型的结构, 在 B 位的离子价相同, 尺寸差不多, 因此能生成完全互溶的固溶体是毫无疑问的。图 3-8 是  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  系统的高温相图及常温相图。正是在这个基础上发展了二元系的压电陶瓷。 $\text{PbZrO}_3$  中的 Zr 是正四价, 当用不同价离子取代时, 只有总价数也能保持正四价, 才能作到完全取代  $\text{Zr}^{4+}$ , 而生成一系列复合钙钛矿型无限互溶固溶体, 使压电陶瓷的性能在更大的范围内变化, 得到新的材料。复合钙钛矿型化合物一般式可以写为



式中, A 位和 B 位离子必须满足下面条件

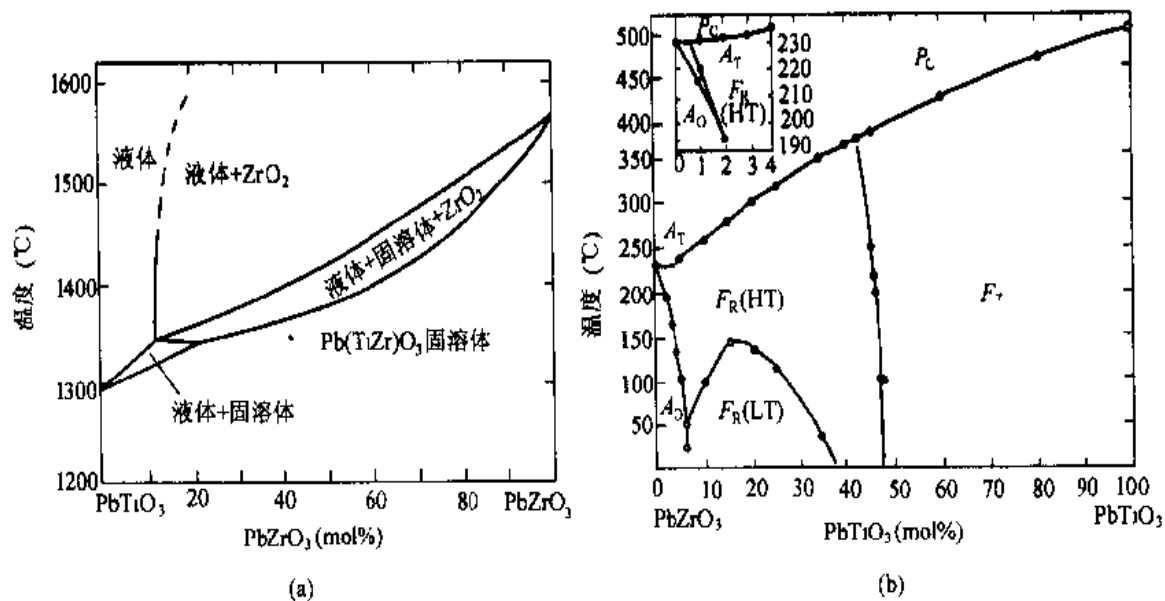


图 3-8 PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 系统相图

(a) PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 高温相图; (b) PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 常温附近相图

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^K x_{A_i} &= 1; \quad \sum_{j=1}^L x_{B_j} = 1 \quad (0 < x_{A_i} < 1, 0 < x_{B_j} < 1) \\ \sum_{i=1}^K x_{A_i} n_{A_i} &= \bar{n}_A; \quad \sum_{j=1}^L x_{B_j} n_{B_j} = \bar{n}_B \quad (\bar{n}_A + \bar{n}_B = 6) \end{aligned} \right\} \quad (3-6)$$

这里  $x_{A_i}$  和  $x_{B_j}$  为各种离子的摩尔分数;  $n_{A_i}$  和  $n_{B_j}$  为各种离子的价数, 也就是 A 位和 B 位平均原子价之和等于 6。其次各种离子半径  $r_{A_i}$  和  $r_{B_j}$  的平均值可表示为

$$\bar{r}_A = \sum_{i=1}^K r_{A_i} x_{A_i}; \quad \bar{r}_B = \sum_{j=1}^L r_{B_j} x_{B_j}$$

离子半径必须符合下面的条件

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_O}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)} \quad (1.1 \geq t \geq 0.9) \quad (3-7)$$

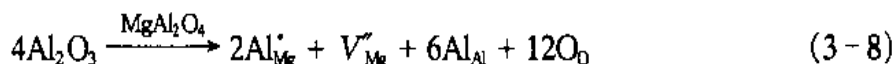
这里  $t$  是钙钛矿结构的宽容系数,  $r_O$  为氧离子半径。

前面讨论的是取代的离子价相同, 或复合取代总价数相同的情况。如果取代离子价不同, 又不发生复合取代, 那么由于要保持电中性的关系, 是很少能生成固溶体的, 即使生成, 一般固溶度也只有百分之几。有时也有例外, 如  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$  这两个系统就是。

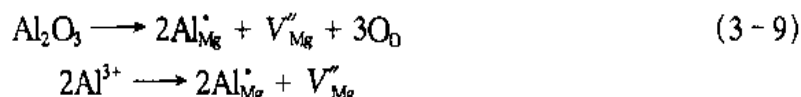
离子价不同的两种化合物在生成固溶体时, 为了保持电中性, 必然在基体中产生空位, 这是不等价取代只能生成有限固溶体的根本原因。一般, 不等价离子化合物之间, 很少能生成固溶体, 即使能生成也是只有百分之几的固溶度范围。但在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  和



CaO-ZrO<sub>2</sub>这两个系统中,虽然不能生成连续固溶体,却也存在着广大的固溶体区域,原因可能与结构的相似性有关。在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系统中,氧化铝的一种变体γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和尖晶石的结构相似,但含有阳离子空位,尖晶石固溶体的化学式可以写成Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2+(2x/3)</sub>□<sub>x/3</sub>O<sub>4</sub>。这个式子强调了阳离子空位。这种固溶体缺陷的生成,可以看作Al<sup>3+</sup>进入了MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>晶格占据Mg<sup>2+</sup>位置而产生了镁空位。缺陷反应如下



相当于



CaO添加到ZrO<sub>2</sub>之中,Ca<sup>2+</sup>离子占据Zr<sup>4+</sup>离子的位置,由于价数不等,产生了氧空位以保持晶体的电中性,它是有限固溶体,但固溶区域很大,生成固溶体的缺陷反应如下



可以看出,随着CaO的引入,产生了氧的空位,改善了固溶体的形成条件。

随着离子价差别的增大,中间化合物的数目增多,固溶度则下降。在MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系统和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系统中,Al<sup>3+</sup>(0.53 Å),Mg<sup>2+</sup>(0.72 Å)和Ti<sup>4+</sup>(0.62 Å)通常是处在八面体间隙里,Mg—O和Al—O键,相差约9%,即使键长度相差不多,但离子价相差一价,生成有限的固溶体,有一个中间化合物(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>);Al—O和Ti—O键键长度也差不多,离子价相差也是一价,也生成一个中间化合物(TiO<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),固溶度可以忽略。在MgO-TiO<sub>2</sub>系统中,离子价相差二价,有三个中间化合物。在Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>系统中,尽管Li<sup>+</sup>(0.74 Å)和Mo<sup>6+</sup>(Mo<sup>4+</sup>=0.65 Å)差不多,但仍然至少存在四个中间化合物(Hoermann, 1928),离子价差达5价之多。通过上面的观察可以发现,随着系统中离子价差别的增大,生成中间化合物的倾向也增大。

#### 四、电负性因素

溶质元素与溶剂之间的化学亲和力对固溶体的溶解度有显著的影响,如果两者之间的化学亲和力很强,则倾向于生成化合物而不利于形成固溶体;生成的化合物越稳定,则固溶体的溶解度就越小。这可由热力学原理说明:图3-9中曲线α表示固溶体的自由能曲线,而曲线ζ是化合物的自由能曲线,两相的平衡条件可作公切线确定,即α固溶体的溶解限度为切点C<sub>α</sub>。比较图3-9(a)和(b)可见,如果化合物越稳定,自由能曲线就越低,切点C<sub>α</sub>移向左边,故固溶体的溶解限度减小。此外,也可从化合物的生成热或熔点来比较其稳定性,得出固溶体的溶解限度与化合物稳定性的关系。表3-1列出了几个金属固溶体的溶解度与所生成化合物稳定性的关系。数据表明,当镁分别与铅、锡、硅组成合金时,Mg<sub>2</sub>Pb的稳定性低,故铅在镁中的溶解度大;而Mg<sub>2</sub>Si的稳定性高,硅在镁中的溶解度就很小;Mg<sub>2</sub>Sn的稳定性居中,其溶解度也居中。

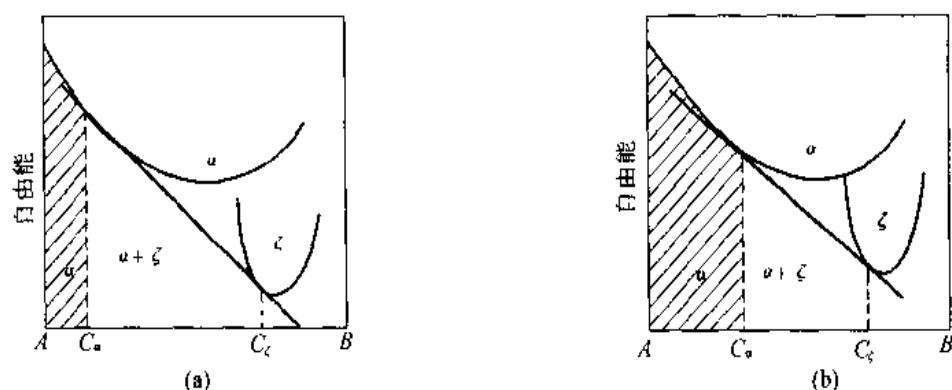


图 3-9 化合物稳定性对固溶体溶解度的影响

通常以电负性因素来衡量化学亲和力，两元素的电负性相差越大，则它们之间的化学亲和力越强，生成的化合物越稳定。因此，只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。原子的电负性是一个相对尺度，各种元素的电负性已经列于第一章中。表 3-1 所示的情况也可从镁与这三个元素的电负性差值大小来说明。

表 3-1 镁基固溶体的溶解度与所生成化合物稳定性的关系

元 素	最大溶解度 (at%)	生成的化合物	熔 点 (℃)	生成热 (kJ/mol)
Pb	7.75	Mg <sub>2</sub> Pb	550	17.6
Sn	3.35	Mg <sub>2</sub> Sn	778	25.6
Si	微量	Mg <sub>2</sub> Si	1102	27.2

达肯等考察金属固溶体时，提出溶质原子与溶剂原子的半径之差为  $\pm 15\%$  的范围内且电负性差  $\pm 0.4$  范围内的系统，65% 是具有广大的固溶度的；此范围之外的系统则有 85% 固溶度小于 5%。因此，电负性之差小于  $\pm 0.4$  是溶解大小的一个边界。但与 15% 规律相比，离子尺寸的影响要大得多，因为在尺寸之差大于 15% 的系统中，有 90% 是不生成固溶体的。

离子型固溶体中，离子的电负性对固溶度及化合物的生成同样有影响，电负性相近，有利于固溶体的生成；电负性差别大，倾向于生成化合物。

分析元素的电负性可知，它具有一定的周期性，在同一周期内，电负性自左向右（即随原子序数的增大）而增大；而在同一族中，电负性由上到下逐渐减小。一般金属元素的电负性较小，它们大部分处于周期表的左边；非金属元素的电负性较大，它们大部分处于周期表的右边。在中间部分，电负性  $x$  差不多等于 2。因此可以认为电负性的强弱可以用  $x=2$  作分界线。电负性差别大的原子之间，倾向于生成离子键。电负性差别很小的元素结合时，要么不生成化合物，如果生成化合物，倾向于生成非极性键或金属键。达肯等的经验规律：电负性差别大于  $\pm 0.4$  时生成固溶体可能性小的结论主要针对金属，而对氧化物系统，固溶体

的生成更决定于离子尺寸及电价因素。

另外，也有用场强来讨论固溶问题的。场强用  $(Z/d^2)$  来表示，这里  $Z$  是正离子的价数， $d$  是原子之间的距离，对离子系统，即正、负离子半径之和。场强是一个库仑场。弟特杰尔 (Dietzel) 指出，在二元系统中，中间化合物的数目与场强之差成正比，这就是著名的弟特杰尔关系 (Dietzel's Correlation)。这里场强之差是指构成二元系两种正离子的场强之差，用  $\Delta(Z/d^2)$  表示。显然，当  $\Delta(Z/d^2) = 0$  时，固溶度有一个最大值，即生成完全固溶的固溶体。当  $\Delta(Z/d^2)$  小于 10% 时，产生完全互溶或具有大的固溶度的区域。当  $\Delta(Z/d^2)$  增大时，生成简单的具有一个低共熔点的二元系，场强差进一步增大就出现不一致熔化合物，场强差再变大，就产生具有两个低共熔点的中间化合物系统。当差别很大时，就生成许多中间化合物。在二元系统中，当  $\Delta(Z/d^2) > 0.4$  时，就不会生成固溶体。当  $0.5 \leq \Delta(Z/d^2) \leq 1.0$  时，氧化物系统中普遍地产生液体的不混溶性。图 3-10 是表示氧化物系统的场强差与化合物数目的实验结果的关系。证明场强差大，导致生成化合物的数目增多。例如在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统中，有着五个中间化合物，其中有一个是一致熔的。

类似的原理也适用于硅酸盐三元系统，场强差根据除了 Si 以外的两个其他正离子进行计算，当  $\Delta(Z/d^2)$  小于 0.05~0.07 时，不生成化合物；而当  $\Delta(Z/d^2)$  处于 0.7 和 0.8 之间时，生成三个或四个化合物。

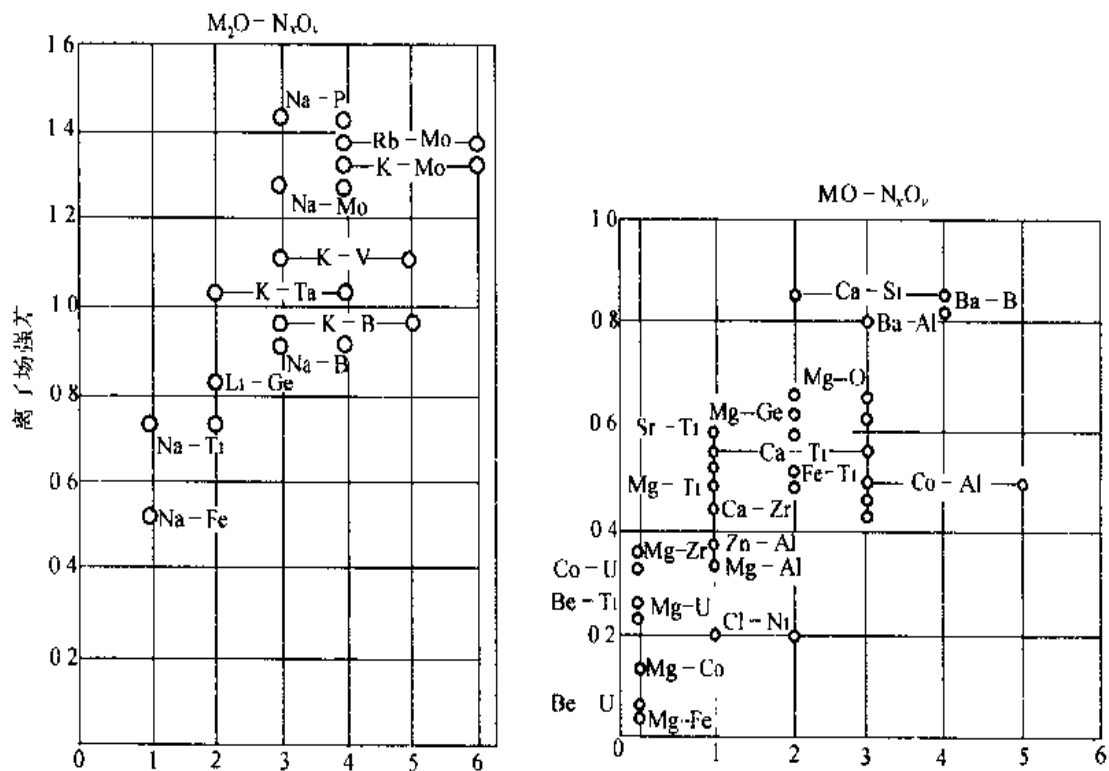


图 3-10 氧化物系统中正离子的离子场强差与生成的化合物数目的关系

## 第二节 固溶体各论

固溶体可分为三类：一类是置换固溶体，即溶质原子替代了原来溶剂原子的位置；第二类是间隙固溶体，溶质原子填充了点阵的间隙位置；还有一类固溶体，在格点上某一类原子出现空缺，称为缺位固溶体。精密测定固溶体的点阵参数和密度，就能区分这三类固溶体。晶胞中的平均原子数  $n$  可以表示为

$$n = \frac{\rho}{A \times 1.65 \times 10^{-24}} V \quad (3-11)$$

式中  $V$  为晶胞体积， $\rho$  为固溶体密度，常数  $1.65 \times 10^{-24}$  是  $C^{12}$  质量的  $1/12$ ， $A$  为固溶体的平均原子量，若固溶体成分以原子百分数  $C_1, C_2 \dots$  表示，则

$$A = \frac{C_1 A_1 + C_2 A_2 + \dots}{100} \quad (3-12)$$

式中  $A_1, A_2, \dots$  为组元 1, 2,  $\dots$  的原子量。有了  $\rho$  及  $V$  的数值，即可按式 (3-11) 确定  $n$ ，它和按晶体结构确定的晶胞中的原子数  $n_0$  比较：如果  $n = n_0$ （在实验误差范围内），是置换固溶体； $n > n_0$ ，势必有一部分原子在间隙位置，因而是间隙固溶体；当  $n < n_0$ ，则点阵中出现空位，是缺位固溶体。

当固溶体中溶质原子在溶剂晶格结构中排列呈有序化时，使晶格周期场的破坏减小，还使材料的许多性能发生变化。

在此将主要讨论置换固溶体、间隙固溶体以及有序固溶体和合金系中常见的中间相。

### 一、置换固溶体

形成置换固溶体时，溶质原子置换了溶剂点阵中的一些溶剂原子。图 3-11 表示镍溶于铜中的置换固溶体，其中一些铜原子被镍原子所置换。许多元素之间都能形成固溶体，但溶解度不相同。例如，晶体结构为体心立方的 Mo、W、V、Cr 等元素在体心立方的  $\alpha$ -Fe 中的溶解度就比在面心立方的  $\gamma$ -Fe 中的溶解度要大；而具有面心立方结构的 Co、Ni、Cu 等

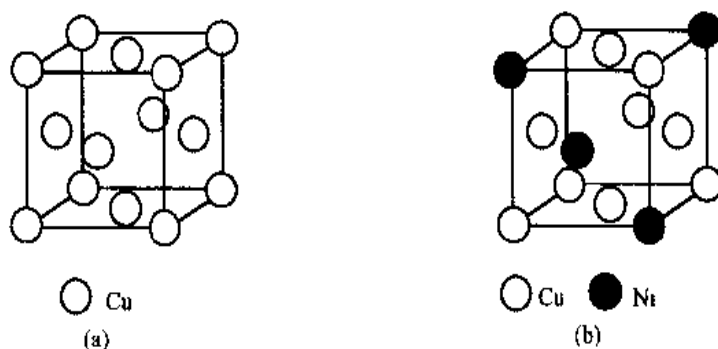


图 3-11 置换固溶体  
(a) 溶剂金属铜；(b) Cu-Ni 固溶体

在  $\gamma$ -Fe 中的溶解度大于在  $\alpha$ -Fe 中的溶解度。这显然与晶体结构相同而有较好的相容性有关。表 3-2 列出一些合金元素在铁中的溶解度。

表 3-2 合金元素在铁中的溶解度

元 素	结 构 类 型	在 $\gamma$ -Fe 中最大 溶解度 (%)	在 $\alpha$ -Fe 中最大 溶解度 (%)	室温在 $\alpha$ -Fe 中的 溶解度 (%)
C	六 方 金刚石型	2.11	0.0218	0.008 (600℃)
N	简单立方	2.8	0.1	0.001 (100℃)
B	正 交	0.018~0.026	约 0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	约 0.0001
P	正 交	0.3	2.55	约 1.2
Al	面心立方	0.625	约 36	35
Ti	$\beta$ -Ti 体心立方 (>882℃) $\alpha$ -Ti 密排六方 (<882℃)	0.63	7~9	约 2.5 (600℃)
Zr	$\beta$ -Zr 体心立方 (>862℃) $\alpha$ -Zr 密排六方 (<862℃)	0.7	约 0.3	0.3 (385℃)
V	体心立方	1.4	100	100
Nb	体心立方	2.0	$\alpha$ -Fe 1.8 (989℃) $\delta$ -Fe 4.5 (1360℃)	0.1~0.2
Mo	体心立方	约 3	37.5	1.4
W	体心立方	约 3.2	35.5	4.5 (700℃)
Cr	体心立方	12.8	100	100
Mn	$\delta$ -Mn 体心立方 (>1133℃) $\gamma$ -Mn 面心立方 (1095~1133℃) $\alpha$ 、 $\beta$ -Mn 复杂立方 (<1095℃)	100	约 3	约 3
Co	$\beta$ -Co 面心立方 (>450℃) $\alpha$ -Co 密排六方 (<450℃)	100	76	76
Ni	面心立方	100	约 10	约 10
Cu	面心立方	约 8	2.13	0.2
Si	金刚石型	2.15	18.5	15

Ni、Co、Cr、V 等元素能与铁形成无限固溶体，Mg、Ca、Rb、Sr 等元素在铁中的溶解度均很小。根据原子尺寸因素分析， $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子直径分别为 2.48 Å 和 2.52 Å，因此取铁的原子直径为 2.5 Å，由此可得，前者与铁的原子直径相差都不超过 10%；后者同



铁的原子直径相差在 15% 以上。显然满足 15% 规律。图 3-12 表示了周期表中不同原子直径的各元素与铁之间能否形成固溶体的尺寸关系，在该图中以 2.5 Å 为基准线，在其上下绘出了与铁的原子尺寸相差为  $\pm 15\%$  的两条虚线。可以看到，凡是原子尺寸落入虚线以内的元素很少有不在铁中出现固溶的情况；而落在虚线以外的元素则大部分不在铁中溶解。至于 C 和 N 在  $\gamma$ -Fe 中能有一定的溶解度是因为它们在  $\gamma$ -Fe 中能形成间隙固溶体。

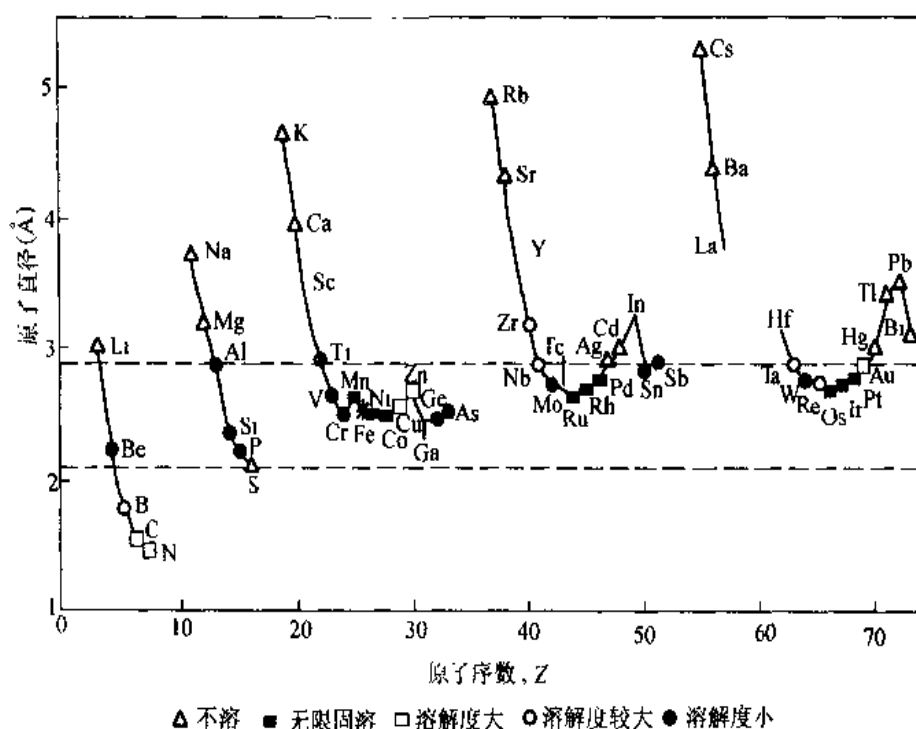


图 3-12 不同原子直径的各元素与铁之间能否形成固溶体的尺寸关系  
(虚线范围为铁的原子尺寸的  $\pm 15\%$  区)

在硅酸盐的形成过程中，常遇到 FeO 或 NiO 固溶到氧化镁晶体内，即  $\text{Fe}^{2+}$  离子置换了晶体中  $\text{Mg}^{2+}$ ，无序的分布在晶格中  $\text{Mg}^{2+}$  的位置上，它的组成可以写成  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ，其中  $x = 0 \sim 1$ 。其他如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{ThO}_2$  和  $\text{UO}_2$ ，钠长石和斜长石以及许多尖晶石等等都能形成置换型固溶体，而且是完全互溶固溶体。另外像 CaO 和 MgO、MgO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  它们的正离子相互间可置换一定的量，为部分互溶固溶体。实际上 MgO 和 FeO 各自具有 NaCl 型结构，所形成的系统中两种离子半径相差又不超过 15%，所以形成了完全互溶固溶体；而 CaO 和 MgO 所形成的系统，离子半径相差超过了 15%，只形成部分互溶固溶体。

在波特兰水泥中有一种重要成分， $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  易发生晶形转变，造成水泥质量下降。但通过添加 MgO、SrO 或 BaO (5% ~ 10%)，和  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  生成置换型固溶体，阻止  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  发生晶形转变。也有添加 0.25%  $\text{B}_2\text{O}_3$  或 1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为稳定剂，使它们形成  $[\text{BO}_4]$ ，或  $[\text{PO}_4]$ ，或  $[\text{CrO}_4]$  置换  $[\text{SiO}_4]$  而生成固溶体，但电价不平衡。

钙钛矿结构的 PT 是一种典型的具有压电、铁电和介电性能的功能陶瓷，它与一系列的复合钙钛矿结构化合物可以形成完全互溶的固溶体，构成大量的二元压电陶瓷系统，从而获得各种特殊性能的材料。这些二元系统有： $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  等等，不胜枚举。

二、间隙固溶体

有些元素的原子半径甚小，当它们加入到溶剂中时，由于与溶剂的原子半径相差较大，不能形成置换固溶体。但是，如果这些原子的尺寸接近于溶剂晶体结构中某些间隙的大小时，则可处于间隙位置，形成间隙固溶体。在金属键的物质中，这类固溶体很普遍。

在金属中，一般形成间隙固溶体的溶质元素是原子半径小于  $1\text{ \AA}$  的一些非金属元素，即氢、硼、碳、氮、氧等，它们的原子半径如表 3-3 所示。

表 3-3 常形成间隙固溶体的溶质元素及其原子半径

元 素	H	B	C	N	O
原子半径 ( $\text{\AA}$ )	0.46	0.97	0.77	0.71	0.60

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关，也与溶剂晶体结构中的间隙形状和大小等因素有关。例如，碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大溶解度为 2.11 wt%，而在  $\alpha\text{-Fe}$  中的最大溶解度只有 0.0218 wt%。显然，这是由于  $\gamma\text{-Fe}$  和  $\alpha\text{-Fe}$  的晶体结构不同的缘故。

根据晶体结构中的讨论，可将  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$  的八面体间隙和四面体间隙大小计算结果列于表 3-4 中。

表 3-4  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$  的间隙大小计算结果

名 称	原子半径 ( $\text{\AA}$ )	四面体间隙半径 ( $\text{\AA}$ )	八面体间隙半径 ( $\text{\AA}$ )
$\alpha\text{-Fe}$	1.252 (720℃)	$r_t/r_{\alpha\text{-Fe}} = 0.291$ $r_t = 0.364$	$r_o/r_{\alpha\text{-Fe}} = 0.154$ $r_o = 0.192$
$\gamma\text{-Fe}$	1.293 (1148℃)	$r_t/r_{\gamma\text{-Fe}} = 0.225$ $r_t = 0.291$	$r_o/r_{\gamma\text{-Fe}} = 0.414$ $r_o = 0.535$

$\gamma\text{-Fe}$  系面心立方结构，其八面体间隙大于四面体间隙。在 1148℃ 时，八面体间隙的球半径为  $0.535\text{ \AA}$ ，而碳原子半径为  $0.77\text{ \AA}$ ，稍大于间隙位置，当溶入时需将周围铁原子挤开一些才能容纳得下，这样就使晶胞胀大，造成点阵畸变，故碳的溶解度就受到限制，远低于晶体中八面体间隙数目。前已指出，除晶胞中心的八面体间隙为该晶胞所独有之外，其余 12 个八面体间隙每个都属四个晶胞所共有，故每个晶胞实际上只含有 4 个八面体间隙，即面心立方晶体中的八面体间隙数目与其原子数目相等。但碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大溶解度 (1148℃) 仅 2.11 wt%，约相当于 9.2 at%，即每 10 个铁原子中才有一个碳原子，说明每

10 个八面体间隙中至多只能有一个被碳原子所占有。

具有体心立方结构的  $\alpha$ -Fe，虽然四面体间隙大于八面体间隙，但四面体间隙的尺寸仍然远远小于碳原子半径，故碳原子溶入  $\alpha$ -Fe 要比溶入  $\gamma$ -Fe 困难得多，其溶解度极小。而且，测定结果表明，碳原子在  $\alpha$ -Fe 中却是处于八面体间隙中。从第一章可知，体心立方结构的八面体间隙是不对称的，在  $Z$  轴方向上较窄，而在两个水平方向较宽。因此，碳原子挤入时主要是推开最靠近的上下两个铁原子，这反而比挤入四面体间隙要同时推开四个铁原子来得容易些。

在无机非金属材料中，溶质原子要进入间隙位置，也同样与溶剂晶体结构中的间隙状态有关，面心立方结构的  $\text{MgO}$  只有四面体空隙可以利用； $\text{TiO}_2$  晶格中还有八面体空隙可以利用； $\text{CaF}_2$  结构中则有配位为 8 的较大空隙存在；再如架状硅酸盐片沸石结构中的空隙就更大了。所以形成间隙型的固溶体的次序必然是片沸石  $> \text{ThO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$ 。另外，将  $\text{YF}_3$  或  $\text{ThF}_4$  加到  $\text{CaF}_2$  中形成固溶体  $F^-$  离子跑到  $\text{CaF}_2$  晶格的间隙位置中，同时  $\text{Y}^{3+}$  置换了  $\text{Ca}^{2+}$ ，保持了电中性。此外，在许多硅酸盐固溶体中， $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  或  $\text{Na}^+$  进入到晶格间隙位置中，额外电荷则通过  $\text{Al}^{3+}$  置换一些  $\text{Si}^{4+}$  达到平衡。

### 三、有序固溶体

#### (一) 短程有序-微观不均匀性

在热力学平衡状态下，固溶体的成分从宏观看来是均匀的，但从微观看来其溶质原子的分布往往是不均匀的。近些年来的研究表明，溶质原子在固溶体中的分布可有以下三种情况：

一种是溶质原子在晶体点阵中的位置是随机的、呈统计性分布，称为无序分布，如图 3-13 (a) 所示。在完全无序的情况下，任一溶剂原子，其最近邻有溶质原子的几率等于溶质在固溶体中的原子分数。实际上，溶质原子完全无序分布的情况通常并不存在。只有在溶质浓度甚低的稀薄固溶体中或在高温时，溶质原子才有可能接近于无序分布。

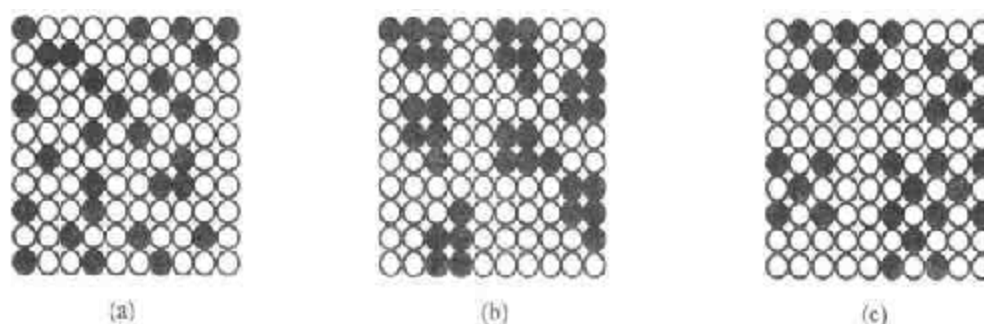


图 3-13 固溶体中溶质原子分布情况示意图

(a) 无序分布；(b) 偏聚分布；(c) 短程有序分布

在一般情况下，溶质原子的分布偏离上述无序状态。若同类原子对 (AA 或 BB) 的结合较异类原子对 (AB) 强时，同类原子倾向于聚集在一起成群地分布着。这种情况称为偏

聚状态，如图 3-13 (b) 所示。在溶质原子偏聚地区，溶质原子的浓度远远超过了它在固溶体中的原子分数。

与无序分布相偏离的另一种情况是异类原子对 (AB) 的结合较同类原子对 (AA 或 BB) 为强，则溶质原子 B 在点阵中的位置趋向于按一定规则呈有序分布。这种有序分布通常只在短距离小范围内存在，称为短程有序，如图 3-13 (c) 所示。但某些合金在特定条件下 (浓度达一定原子分数，并由高温缓慢冷却时) 可在整个晶体中完全呈有序分布，这种长程有序的固溶体称为有序固溶体或“超结构”，这时其性能有所突变，从某些方面来看，它更接近于中间相。

为了具体说明溶质原子在固溶体点阵中的分布特点，有人引入“短程序参数” $\alpha$  来分析有关短程有序情况。设 AB 合金系中 B 为溶质，要了解 A 和 B 原子在任何一个 B 原子周围的分布特点，可假想有一系列以 B 原子为中心的同心圆球，然后分析球面上 A 和 B 原子的存在情况。如在  $i$  层球面上共有  $C_i$  个原子，其中 A 原子的平均数目为  $n_i$  个，而按合金成分 (已知合金中 A 的原子分数为  $m_A$ ) 计算此层上 A 原子数目应为  $m_A C_i$ ，则由短程序参数

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i}{m_A C_i} \quad (3-13)$$

可判断固溶体的原子分布类型。显然，当固溶体为完全无序分布， $n_i$  应等于  $m_A C_i$ ，即  $\alpha_i = 0$ ；如  $\alpha_i$  为负值，则  $n_i > m_A C_i$ ，表明 B 原子与异类原子相邻的几率高于无序状态，故存在有序分布；如  $\alpha_i$  为正值，则  $n_i < m_A C_i$ ，表明同类原子相邻的几率较高，固溶体呈偏聚态。同样，对于短程序也可从最近邻原子的成键来分析，这时可得到短程序参数的表达式为

$$\alpha_1 = 1 - \frac{N_{AB}}{N_{AB}^*} = 1 - \frac{P'_A}{C_A} \quad (3-14)$$

式中  $N_{AB}$  表示 A—B 键的数目， $N_{AB}^*$  为溶质原子随机分布时形成的 A—B 键的数目， $C_A$  为 A 原子的浓度， $P'_A$  为 B 原子最邻近的一个格点位置上出现 A 原子的几率。短程序参数  $\alpha_i$  可通过 X 射线分析方法予以估算。实验得出，合金中短程序的程度，即  $\alpha_i$  的数值，还与其成分有关，图 3-14 所示为金镍固溶体的

短程序参数与成分的关系。金与镍在固态能无限溶解，形成连续固溶体，从图示曲线可以看出，合金的  $\alpha_i$  值系负值，表示存在短程有序分布，短程序的程度随浓度提高而连续增加，达到最大值，然后连续地下降。对金镍固溶体来说， $\alpha_i$  的值很小，故总的看来其有序程度是不高的。

式 (3-13) 或式 (3-14) 所表

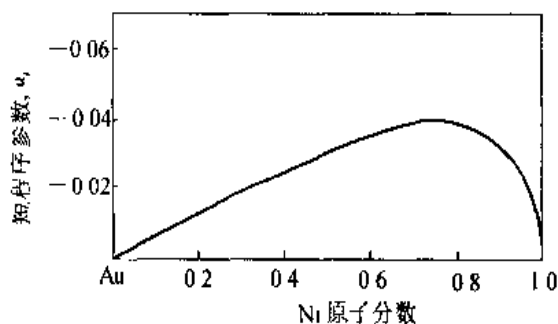


图 3-14 金镍固溶体的短程序参数与成分的关系

示的短程序参数，在表示固溶体存在短程有序时为负值，为此贝特引入了另一个短程序参数

$$\sigma = \frac{N_{AB} - N_{AB}^*}{(N_{AB})_{\max} - N_{AB}^*} \quad (3-15)$$

式中  $(N_{AB})_{\max}$  是完全有序时最大 A—B 键数。在完全有序时， $N_{AB} = (N_{AB})_{\max}$ ， $\sigma = 1$ ；完全无序时  $N_{AB} = N_{AB}^*$ ， $\sigma = 0$ 。

在高温下，许多有序的小原子群不断地在晶格中形成和消失。当合金冷却时，这种短程有序得到更大的发展。达到临界温度  $T_c$  时，这些小原子群互相吞并并吸收邻近无序的原子，形成有序畴 (domain)，如图 3-15 所示。畴内的有序是完全的，畴间原子错排，相邻的有序畴是反相的，称为反相畴。这样的排列，AB 键比例很高，只有畴界面上才有 AA、BB 键。这些跨过畴壁的 AA、BB 键使内能升高。温度低于  $T_c$  时，畴壁不再稳定，反相畴吞并长大，畴壁面积减小，由短程有序变为长程有序，直到晶体中相当大的范围内具有长程序，成为超结构。

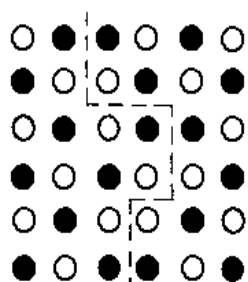


图 3-15 反相畴示意图

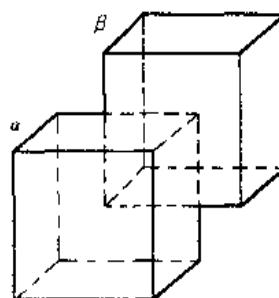


图 3-16 体心立方结构中的  $\alpha$ 、 $\beta$  亚点阵

## (二) 长程有序

对于长程的有序度，考虑长程排列的规则性，把格点分成  $\alpha$ 、 $\beta$  两类。完全有序时，A 原子占据  $\alpha$  格点位置，B 原子占据  $\beta$  位置 (如图 3-16 所示)。令 A 原子占有某一  $\alpha$  位置的几率为  $P_A^{\alpha}$ ，长程序参数  $\varphi$  的定义是

$$\varphi = \frac{P_A^{\alpha} - C_A}{1 - C_A} \quad (3-16)$$

当完全有序时， $P_A^{\alpha} = 1$ ， $\varphi = 1$ ；完全无序时  $P_A^{\alpha} = C_A$ ， $\varphi = 0$ 。部分有序时  $P_A^{\alpha}$  在  $C_A \sim 1$  之间； $\varphi$  在 0~1 之间。

长程序和短程序考虑问题的角度不同。在图 3-15 中，AB 键比例很高， $P_A^{\alpha} \approx 1$ ，如果  $C = C_A = 1/2$ ，则  $\alpha_1 = 1 - 2P_A^{\alpha} \approx -1$ ， $\sigma = 2P_A^{\alpha} - 1 \approx 1$ ，短程有序度接近完全有序，只有畴壁处有少量 AA、BB 键。从长程序的角度，有一半 A 原子处于正确的  $\alpha$  位置，一半处于错误的  $\beta$  位置，所以  $P_A^{\alpha} = 1/2$ ， $\varphi = 0$ 。当然在完全有序时，它们是一致的，即  $\sigma = -\alpha = 1$ ， $\varphi = 1$ 。



在临界温度以下，有序结构可以存在于一定成分范围内，但只有在特定成分才能达到完全有序，如  $A_3B$ 、 $AB$ 、 $AB_3$ 。我们以  $Cu-Au$  系为例，介绍几种典型的有序结构。图 3-17 (a) 为  $Cu_3Au$  的有序结构。有序的  $CuAu$  I 是面心四方结构 [图 3-17 (b)]，它的  $c$  轴稍为缩短， $c/a=0.935$ ，这是因为金原子坐落在晶胞水平面时，尺寸较金小 12% 的铜原子位于垂直面的中心，所以使  $c$  轴缩短。在  $380\sim410\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间， $CuAu$  出现反相畴有规律的排列，畴壁的间隔为五个晶胞，它的基本单元由十个小晶胞组成，称为  $CuAu$  II [图 3-17 (c)]。

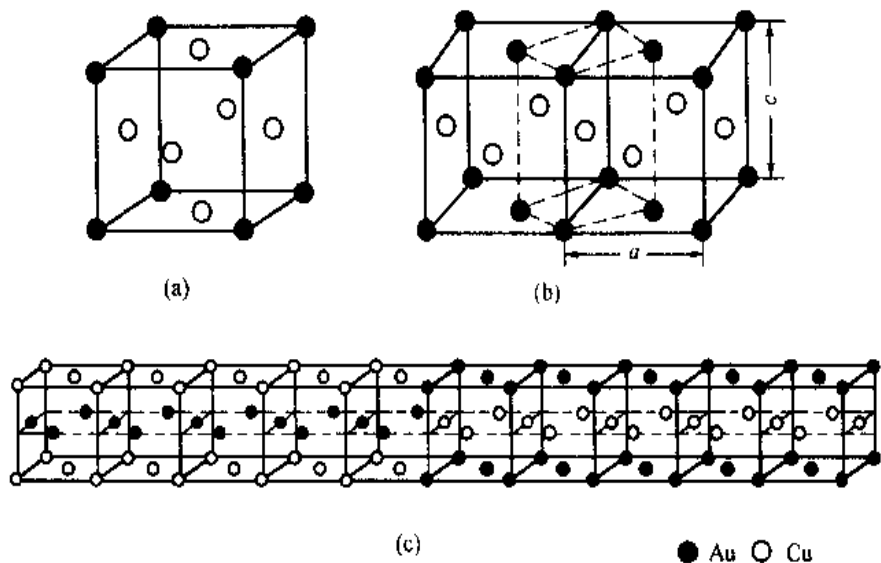


图 3-17  $Cu-Au$  系有序固溶体的晶体结构  
(a)  $Cu_3Au$ , (b)  $CuAu$  I; (c)  $CuAu$  II

实际上，当畴的直径达到  $10^4$  个原子时，就可以使 X 射线德拜相出现明显的超结构线条。图 3-18(a) 是  $Cu_3Au$  的超结构线。 $Cu_3Au$  是面心立方结构，在无序时，原子散射因子是组元的平均散射因子，程差是半波长的整数倍时，衍射波互相抵消，只有  $(hkl)$  皆奇皆偶的线出现 [图 3-18 (b)]。有序化以后，Au 占据立方角顶，Cu 占有面心位置，由于原子散射因子不同，程差为半波长的整数倍的衍射波不能完全抵消，所以出现超结构线。

#### 四、固溶体的理论分析与计算

固溶体具有多种不同的固溶形式，可以是置换固溶体、填隙固溶体，也可以是有序和无

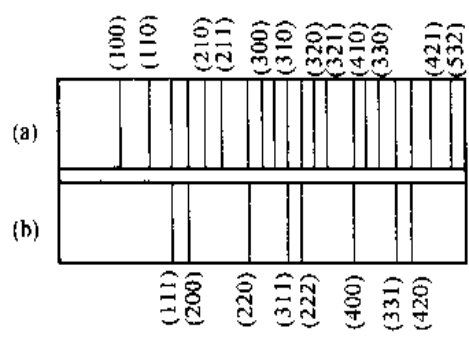


图 3-18  $Cu_3Au$  的德拜相示意图  
(a) 有序; (b) 无序

序固溶体。根据固溶体的基体物质及溶入物质的性质、固溶时的形成条件等的不同，形成固溶体的形式也就不同，从而引起固溶体中的缺陷、固溶体的密度及晶格参数等也出现明显的不同。从理论上分析，固溶体的类型、固溶体中的缺陷形式、固溶体密度、晶格参数及溶入物的含量等之间必然存在着一定的关联，通过这种关系，在确定了其中一个或几个因素后，就可以得到固溶体的其他内在特性，这种方法为我们深入了解和研究固溶体的本质及各种影响因素提供了帮助。在实际中，特别如溶入物的含量、固溶体的密度及晶格参数等是可以测定的，因而通常可以利用这类已知参数对固溶体进行理论分析和计算来获得其他的特性参数。

例  $\text{CeO}_2$  为萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 结构，如图 3-19 所示。若已知加入  $x\text{mol}\%$   $\text{CaO}$  形成固溶体，并测得固溶体密度为  $\rho\text{ g/cm}^3$ ，晶格参数为  $a\text{ \AA}$ ，那么就可以确定固溶体的主要缺陷形式。

首先分析确定  $\text{CaO}$  溶入  $\text{CeO}_2$  中可有两种固溶形式，一是生成置换型固溶体，另一是生成填隙型固溶体。可以写出这两种固溶形式中固溶体的缺陷反应方程如下：

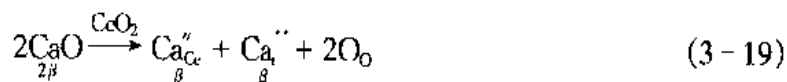
①生成置换型固溶体时的缺陷反应方程（其中  $\alpha$  为  $\text{CaO}$  的溶入摩尔数）



这时固溶体的分子式为



②生成填隙型固溶体时的缺陷反应方程（其中  $\beta$  为  $\text{CaO}$  的溶入摩尔数）



这时固溶体的分子式为



根据式 (3-18) 和式 (3-20) 所得到的分子式，即可以利用所测得的晶格参数  $a$  以及溶入物  $\text{CaO}$  的量  $x$  来求出固溶体的理论密度并与实际测得的固溶体密度  $\rho$  进行比较就可以确定固溶体以哪种主要缺陷形式存在。

首先利用式 (3-18)、式 (3-20) 及已知的  $\text{CaO}$  含量  $x$ ，可以求出  $\alpha$  和  $\beta$  并写出与溶入物  $\text{CaO}$  的量  $x$  直接相关的两个分子式如下：

$$\text{据式 (3-18), } \because \text{Ca/Ce} = \frac{x}{1-x} \quad \therefore \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{x}{1-x} \quad \text{有} \quad \alpha = x$$

$$\text{据式 (3-20), 有} \quad \frac{2\beta}{1-\beta} = \frac{x}{1-x} \quad \therefore \beta = \frac{x}{2-x}$$

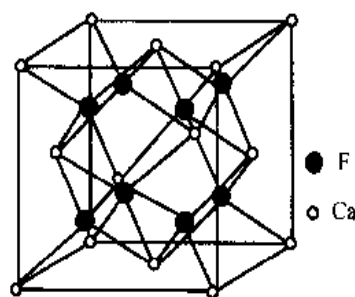


图 3-19  $\text{CaF}_2$  的晶体结构

以此可以得到生成置换型固溶体和生成填隙型固溶体时的分子式分别为



利用式 (3-21) 和式 (3-22) 并根据已知的晶体结构为晶格常数是  $a$  的立方结构和每个晶胞中包含 4 个  $\text{CeO}_2$  格点位置以及一些相关的物理常数如分子量  $M$  等, 便可分别计算出生成置换型固溶体和生成填隙型固溶体时的理论密度  $\rho_s$  和  $\rho_i$  如下

$$\rho_s = \frac{4[(1-x) \times M_{\text{Ce}} + x \times M_{\text{Ca}} + (2-x) \times M_{\text{O}}]}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} \quad (3-23)$$

$$\rho_i = \frac{4[(1-\frac{x}{2-x}) \times M_{\text{Ce}} + \frac{2x}{2-x} \times M_{\text{Ca}} + 2 \times M_{\text{O}}]}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} \quad (3-24)$$

最后对比实测密度  $\rho$  与理论计算密度  $\rho_s$  和  $\rho_i$  哪一个更接近, 便可基本确定固溶体实际以哪一种缺陷形式存在。

## 五、中间相

两组元 A 和 B 组成合金时, 除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体之外, 当超过固溶体的溶解限度时, 还可能形成晶体结构不同于该两组元的新相。新相可有多种类型, 但它们在二元相图上所处的位置总是两个固溶体区域之间的中间部位, 所以通常把这些合金相总称为中间相。

中间相也即是以化合物为基的固溶体, 如图 3-20 是 Cu-Zn 系合金的相图, 其中的  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  相均属于此。中间相的结构不同于纯组元的结构, 中间相可以在一定浓度区间内存在。在中间相稳定的整个温度区间内显示出长程序的中间相, 称为金属间化合物。金属间化合物比较遵守一定的化合比, 它存在的浓度区间很窄, 偏离严格化合比的原因是形成空位或形成稍为无序的固溶体 (即长程序稍有下降)。这两种机构也可以出现在“不饱和化合物”中, 即化合物的稳定浓度区间不包括完全有序的成分, 如 Cu-Al 系的中间相  $\Theta$  相 ( $\text{CuAl}_2$ ), 它是部分无序的 Al 在  $\text{CuAl}_2$  中的固溶体。如果化合物是离子化合物, 它应当遵守严格的化合比, 在二元相图上表现为一条垂直线, 如在无机非金属材料中的情况多是这样。但在典型金属的合金系中, 中间相固溶的浓度范围较宽, 这反映了金属键的特征, 它可以偏离饱和性; 而金属间化合物存在的浓度范围变窄, 说明金属键的特征减少。

中间相的类型很多, 分类也不一致, 主要包括, 服从原子价规律的正常价化合物, 决定于电子浓度 ( $e/a$ ) 的电子化合物, 小尺寸原子与过渡族金属之间形成的间隙相和间隙化合物、拓扑密堆相等。它主要有以下几方面的特点:

通常, 中间相是按一定的或大致一定的原子比结合起来, 可用化学分子式来表示, 像电负性差较大的元素形成的具有离子键特征的化合物, 就是按一定的原子比结合起来的。这种化合物就是在中间相研究中常说的正常价化合物。但是, 也有相当一部分中间相, 显示金属

键的特性，其成分可在一个范围内变化，因而不能用单一的化学式来表示。控制这些中间相的主要因素是电子因素和尺寸因素。另外，由于中间相多数是金属之间或金属与类金属之间的化合物，其结合是以金属键为主，故往往不遵循化合价规律，例如  $\text{CuZn}_3$ 、 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{TiC}$  等等。

一般，中间相具有不同于组分元素的另一种晶体结构，组元原子各占一定的点阵位置，呈有序排列。但也有一些中间相的有序程度不很高，甚至在高温时为无序而在较低温度时才转变为有序排列，如  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  等等。

除了正常价化合物外，由电子浓度控制的中间相，就是常称的电子化合物；在受原子尺寸因素控制的中间相中，有间隙相、间隙化合物和拓扑密堆相等。后者或多或少地都存在着组元固溶在基质晶体结构中的问题，尽管这里的晶体结构与中间相相关联。

(一) 电子化合物

由于这些中间相可以在较宽的浓度区间内存在，不同于化学意义上的化合物，所以也叫做电子相。休姆-罗瑟里在研究一些贵金属为基的合金系统时，发现存在着一系列电子浓度和晶体结构间有明确对应关系的中间相，如表 3-5 所示。 $\text{Cu}-\text{Zn}$  系在这些合金中有代表性，图 3-20 的  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  相即是  $\text{Cu}-\text{Zn}$  系合金的三个电子相，它们的化学式分别为  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  和  $\text{CuZn}_3$ ，对应的电子浓度分别为  $3/2$ 、 $21/13$  和  $7/4$ 。

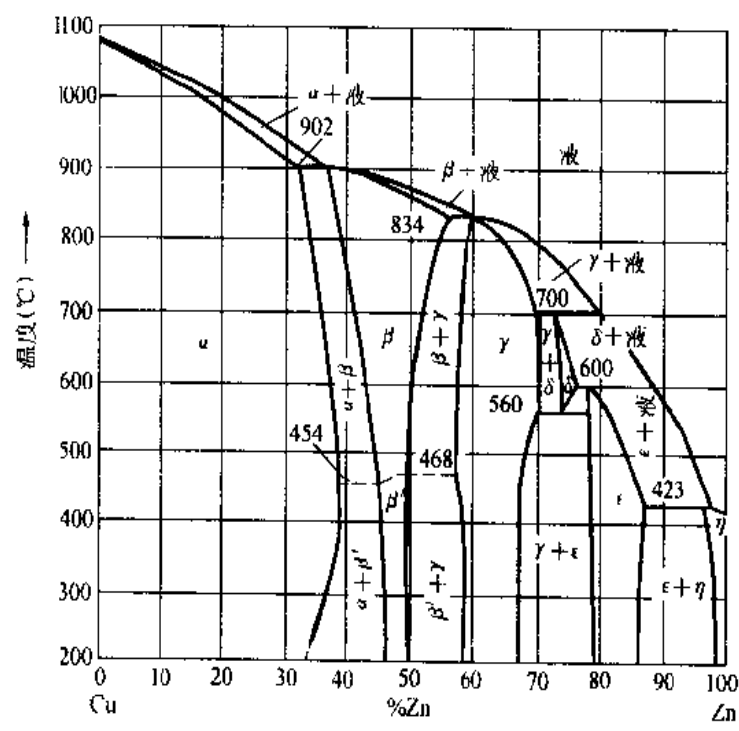


图 3-20  $\text{Cu}-\text{Zn}$  系相图

(二) 间隙相

如果组元 A、B 之间的电负性差较大，且  $\Delta r \geq 41\%$  ( $r_B/r_A \leq 0.59$ )，就有可能形成这

种中间相。间隙相多由过渡族金属且和原子半径比较小的非金属元素 B 组成。在一个晶胞中，A、B 原子数之比为一定值，故间隙相可用分子式表示，它们是 AB、A<sub>2</sub>B、A<sub>4</sub>B、AB<sub>2</sub>。

表 3-5 电子相的电子浓度与晶体结构

电 子 浓 度 (3/2)			电子浓度 (21/13)	电子浓度 (7/4)
体心立方结构	β 锰结构	密排六角结构	γ 黄铜结构	密排六角结构
CuFe	Cu <sub>5</sub> Si	Cu <sub>3</sub> Ga	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>3</sub>
CuZn	Ag <sub>3</sub> Al	Cu <sub>5</sub> Ge	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	CuCd <sub>3</sub>
Cu <sub>3</sub> Al	Ag <sub>3</sub> Al	AgZn	Cu <sub>5</sub> Hg <sub>8</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
Cu <sub>3</sub> Ga	CoZn <sub>3</sub>	AgCd	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> Ge
Cu <sub>3</sub> In		Ag <sub>3</sub> Al	Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> Si
Cu <sub>5</sub> Si		Ag <sub>3</sub> Ga	Cu <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	AgZn <sub>3</sub>
Cu <sub>5</sub> Sn		Ag <sub>3</sub> In	Cu <sub>31</sub> Si <sub>8</sub>	AgCd <sub>3</sub>
AgMg		Ag <sub>5</sub> Sn	Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	Ag <sub>3</sub> Sn
AgZn		Ag <sub>7</sub> Sb	Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
AgCd		Au <sub>3</sub> In	Ag <sub>5</sub> Hg <sub>8</sub>	AuZn <sub>3</sub>
Ag <sub>3</sub> Al		Au <sub>5</sub> Sn	Ag <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	AuCd <sub>3</sub>
Ag <sub>3</sub> In			Au <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	Au <sub>3</sub> Sn
AuMg			Au <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	Au <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
AuZn			Au <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	
AuCd			Mn <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
FeAl			Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
NiAl			Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
NiIn			Ni <sub>5</sub> Be <sub>21</sub>	
PdIn			Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Ni <sub>5</sub> Cd <sub>21</sub>	
			Rh <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Pd <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Pt <sub>5</sub> Be <sub>21</sub>	
			Pt <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Na <sub>11</sub> Pb <sub>8</sub>	

表 3-6 为一些间隙相的实例。



表 3-6 间隙相举例

分子式	间隙相举例	金属原子排列类型
$M_4X$	$Fe_4N$ , $Mn_4N$	面心立方
$M_2X$	$Ti_2H$ , $Zr_2H$ , $Fe_2N$ , $Cr_2N$ , $V_2N$ , $W_2O$ , $Mo_2C$ , $V_2C$	密排六方
MX	$TaC$ , $TiC$ , $ZrC$ , $VC$ , $ZrN$ , $VN$ , $TiN$ , $CrN$ , $ZrH$ , $TiH$	面心立方
	$TaH$ , $NbH$	体心立方
	$WC$ , $MoN$	简单六方
$MX_2$	$TiH_2$ , $ThH_2$ , $ZnH_2$	面心立方

间隙相具有比较简单的晶体结构。金属原子占据结点位置，而非金属原子则存在于金属原子间隙中，例如间隙相 VC 为面心立方结构（纯金属钒具有体心立方结构），其中钒原子位于结点上，碳原子则位于面心立方结构的所有八面体间隙中，因而形成 NaCl 型晶体结构。多数间隙相可以形成以它为基的固溶体，其中包括非金属原子缺位的缺位固溶体和金属原子或非金属原子被其他元素置换的置换固溶体，它们均有一定的成分范围。许多结构相同的间隙相能够相互溶解，形成无限固溶体，如  $TiC - ZrC$ 、 $TiC - VC$ 、 $TiC - NbC$ 、 $ZrC - NbC$ 、 $VC - NbC$  等等。但是如果两种间隙相中金属原子的半径差  $\geq 15\%$  时，即使二者结构相同，相互间溶解度也很小，这也是原子尺寸因素起作用的，例如  $ZrC$  与  $VC$ 、 $ZrN$  与  $VN$  就几乎不能相溶，因为  $Zr$  的原子半径比  $V$  大  $21\%$ 。

### （三）间隙化合物

当 A、B 两组元的  $\Delta r > 30\%$  而  $< 41\%$  ( $r_B/r_A \geq 0.59$ ) 时，有可能形成一类叫做间隙化合物的中间相。这种中间相大多是一些过渡族金属和碳原子所形成的碳化物，由于碳原子也位于间隙中，所以叫做间隙化合物。例如属于立方晶系的  $Fe_3W_3C$  的晶胞中含有 48 个 Fe 原子、48 个 W 原子和 16 个 C 原子。 $Cr_{23}C_6$  也属于立方晶系，它的晶胞中含有 92 个 Cr 原子和 24 个 C 原子。 $Fe_3C$  的晶胞中含有 12 个 Fe 原子和 4 个 C 原子。常见的有  $M_3C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$  和  $M_6C$  几种，其中 M 代表金属元素。间隙化合物的实例有  $Fe_3C$ 、 $Mn_3C$ 、 $(FeMn)_3C$ 、 $(FeCr)_3C$ 、 $Cr_7O_3$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 $(CrFeMoW)_{23}C_6$ 、 $Fe_3W_3C$ 、 $Fe_4W_2C$ 、 $(NiFe)_3(WMo)_3C$  等等。

间隙化合物多具有复杂的晶体结构。在这些间隙化合物中，金属元素往往会被另一种金属元素的原子所置换而形成以间隙化合物为基的固溶体。例如，在渗碳体  $Fe_3C$  中，一部分 Fe 原子若被 Mn 原子置换，则形成合金渗碳体  $(Fe, Mn)_3C$ ；而  $Cr_{23}C_6$  中往往溶入 Fe、Mo、W 等元素，即  $(Cr, Fe, Mo, W)_{23}C_6$ ；同样， $Fe_3W_3C$  中能溶入 Ni、Mo 等元素，成为  $(Ni, Fe)_3(W, Mo)_3C$ 。图 3-21 就是其中一种间隙相的晶体结构示例。

### （四）拓扑密堆相

拓扑密堆相是由两种大小不同的原子所构成的一类中间相，其内大小原子通过适当配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构。由于具有拓扑学特点，故称这些相为拓扑密堆

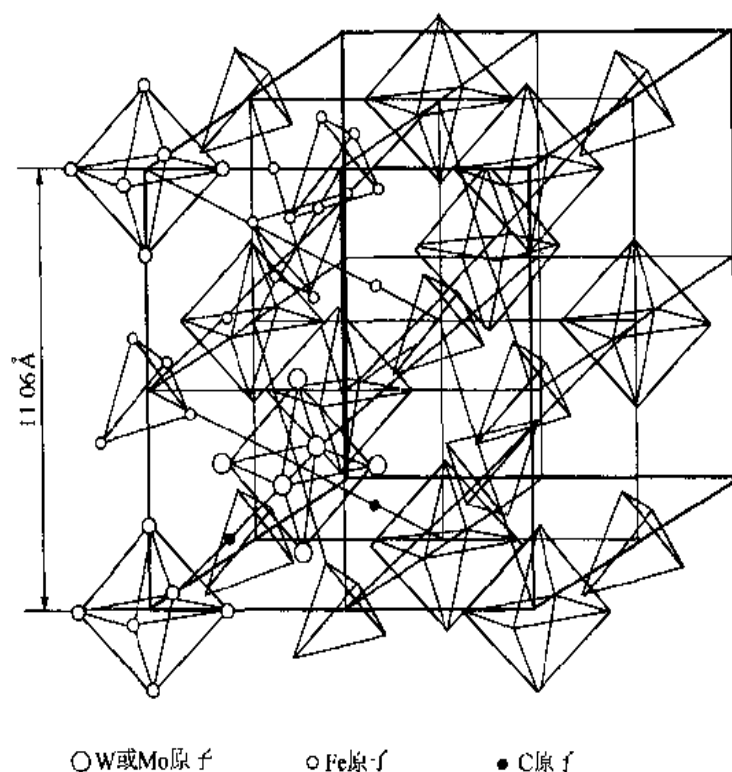


图 3-21  $M_6C$  型碳化物—— $Fe_3(W, Mo)_3C$  或  $Fe_6(W, Mo)_2C$  的晶体结构

相。不同于具有面心立方或密排六方结构的几何密堆相。

如第一章所述，在由等径刚球构成的纯金属晶体结构中，能够得到的最大配位数是 12，相应于最密堆的结构。这种结构中含有许多空隙最小的四面体间隙，不过还有不少较大的八面体间隙存在。1956 年卡斯帕（Kasper）首先指出：将两种大小不同的刚球组合起来，可以得到主要存在四面体间隙的晶体结构，配位数可达 12、14、15 及 16。拓扑密堆相就是合金中具有这种结构特点的相。

已经发现并已研究过的拓扑密堆相有  $Cr_3Si$  型相（ $Cr_3Si$ 、 $Nb_3Sn$ 、 $Nb_3Sb$  等），拉弗斯（Laves）相（ $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$ 、 $MgNi_2$  等）， $\mu$  相（ $Fe_3W_6$ 、 $Fe_7Mo_6$  等）， $R$  相（ $Cr_{18}Mo_{31}Co$ ）， $P$  相（ $Cr_{18}Ni_{40}Mo_{42}$ ）， $\sigma$  相（ $FeCr$ 、 $FeV$ 、 $FeW$ 、 $FeMo$ 、 $CrCo$ 、 $MoCo$ 、 $WCo$  等）等等。表 3-7 给出了一些对应不同晶型的拉弗斯相。

表 3-7 一些二元拉弗斯相

$MgCu_2$ 型		$MgZn_2$ 型		$MgNi_2$ 型
$AgBe_2$	$NbCo_2$	$BaMg_2$	$TaCr_2$	$HfCr_2$
$CeCo_2$	$NbCr_2$	$CaCd_2$	$TaFe_2$	$HfMn_2$
$CeFe_2$	$PbAu_2$	$CaMg_2$	$TiCr_2$	$HfMo_2$

续表

MgCu <sub>2</sub> 型		MgZn <sub>2</sub> 型		MgNi <sub>2</sub> 型
CeNi <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>	CrBe <sub>2</sub>	TiFe <sub>2</sub>	ReBe <sub>2</sub>
GdFe <sub>2</sub>	TaCr <sub>2</sub>	FeBe <sub>2</sub>	TiMn <sub>2</sub>	FeB <sub>2</sub>
HfCo <sub>2</sub>	TiBe <sub>2</sub>	HfFe <sub>2</sub>	WFe <sub>2</sub>	MoBe <sub>2</sub>
HfFe <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub>	KNa <sub>2</sub>	ZrCr <sub>2</sub>	NbCo <sub>2</sub>
HfW <sub>2</sub>	TiCr <sub>2</sub>	MoFe <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>
LaMg <sub>2</sub>	ZrCo <sub>2</sub>	NbFe <sub>2</sub>	ZrOs <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub>
LaNi <sub>2</sub>	ZrCr <sub>2</sub>	NbMn <sub>2</sub>	ZrRe <sub>2</sub>	WBe <sub>2</sub>
NaAu <sub>2</sub>	ZrFe <sub>2</sub>	ΓaCo <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrFe <sub>2</sub>

拓扑密堆相中也可以是多元的,例如 AB<sub>2</sub> 型的拉弗斯相中有 MgNiZn、(Al, Cu)<sub>2</sub>Ni、CrNbN<sub>3</sub>; AB 型 σ 相中的 (CrMoW)<sub>x</sub>(FeCoNi)<sub>y</sub>, A<sub>7</sub>B<sub>3</sub> 等。由于有一定的固溶度范围,σ 相中所列分子式只是大致的比值。

### 习题与解答

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 MgO 中将形成有限固溶体,在低共熔温度时,约有 18% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶入 MgO 中。试计算下列情况下固溶体中的空位,以及不考虑体积变化时固溶体的相对密度变化。

解答: Al 为填隙离子时有 Mg<sub>0.794</sub>Al<sub>0.137</sub>(V<sub>Mg</sub>)<sub>0.206</sub>O;

Al 为置换离子时有 Mg<sub>0.794</sub>Al<sub>0.137</sub>(V<sub>Mg</sub>)<sub>0.069</sub>O;

考虑固溶前后晶胞体积不变,密度变化比值为 0.968,即固溶后的密度小于固溶前的密度。

2. 如果:(1)溶剂和溶质原子的原子半径相差超过 ±15%;(2)两元素的电负性相差超过 ±0.4%,通常这一对元素不利于形成置换型固溶体。其中前一因素往往起主导作用。仅根据提供的资料(右表),指出哪一对金属大概不会形成连续固溶体: Ta-W, Pt-Pb, Co-Ni, Co-Zn, Ti-Ta。  
解答: Pt-Pb 这对金属不会形成连续固溶体。

金属	原子半径 (nm)	晶体结构
Ti	0.1461	六方 (<883℃) 体心立方 (>883℃)
Co	0.1251	六方 (<427℃) 面心立方 (>427℃)
Ni	0.1246	面心立方
Zn	0.1332	六方
Ta	0.1430	体心立方
W	0.1370	体心立方
Pt	0.1387	面心立方
Pd	0.1750	面心立方

3. 对于 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其正、负离子半径

比分别为 0.47、0.36 和 0.40。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成连续固溶体。问:(1)这个结果可能吗?为什么?(2)试预计在 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中的固溶度是有限还是很大的?为什么?

解答:(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能形成连续固溶体,因为,① (0.40 - 0.36)/0.40 = 10% < 15%;②结构类型相同,均属刚玉型结构。

(2) 对于  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系统, 由于结构类型相差较大, 前者为 NaCl 型, 后者为刚玉型, 虽然  $(0.47 - 0.40) / 0.47 = 14.89\% < 15\%$ , 也不可能形成完全互溶的固溶体, 只能是有限固溶。

4.  $\text{ZnO}$  是六方晶系,  $a = 3.242 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.195 \text{ \AA}$ , 每个晶胞中含两个  $\text{ZnO}$  分子, 测得晶体密度分别为  $5.74 \text{ g/cm}^3$  和  $5.606 \text{ g/cm}^3$ , 求这两种情况下各产生什么形式的固溶体?

解答: 两种密度下的晶胞重量分别为  $2.72 \times 10^{-22} \text{ (g)}$  和  $2.65 \times 10^{-22} \text{ (g)}$ , 理论上单位晶胞重  $2.69 \times 10^{-22} \text{ (g)}$ , 所以前者为填隙型固溶体后者为置换型固溶体。

5. 一块金黄色的人造黄玉, 化学分析结果认为是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中填加了  $0.5 \text{ mol\% NiO}$  和  $0.02 \text{ mol\% Cr}_2\text{O}_3$ 。试写出缺陷反应方程(置换型)及化学式。

解答: 化学式为  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$

6.  $\text{CeO}_2$  为萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 结构, 其中加入  $15 \text{ mol\% CaO}$  形成固溶体。测得固溶体密度为  $\rho = 6.45 \text{ g/cm}^3$ , 晶格参数  $a = 5.417 \text{ \AA}$ , 问主要缺陷形式如何?

解答:  $\rho_i$  和  $\rho_v$  分别为  $5.854 \text{ g/cm}^3$  和  $6.350 \text{ g/cm}^3$ , 显然  $\rho_i$  更接近实测值, 所以固溶体的主要缺陷形式为阳离子填隙型。

## 第四章 非晶态固体

非晶态固体是指原子在空间排布没有长程序的固体。若不考虑高分子聚合物材料，那么它大致包括：传统的玻璃、非晶态金属及非晶态半导体等。非晶态固体，特别是近年来发展的一些材料，显示出不少新的特性和优异性能，要对它们进行深入的研究，原子结构是最重要的问题之一。结构是认识和研究物质的基础，任何物质的性质及其变化都和它的微观结构密切相关。众所周知，晶体的许多特性及其一些重要的微观理论，都是建立在晶体结构的特性基础上，如组成原子的分布、缺陷、杂质等。然而，非晶态固体的结构比晶体要复杂得多。因此，目前对于非晶态固体结构的认识还不很充分，许多问题尚待更深入地研究。

### 第一节 非晶态固体的特征与表述

#### 一、非晶态固体的结构特征

非晶态固体的微结构不同于晶体。晶体结构的基本特征是组成它的粒子（原子、原子团或分子）在三维空间中按一定规律呈周期性的有规则的排列，粒子在空间按周期性无限地排列，晶格可以用晶胞和一定的平移表示，即具有平移对称性，而且都和一定的对称操作相联系。但是，非晶态固体则不满足晶体结构的这些基本特征，也即非晶态固体中的原子不是有规则排列的。现代研究技术，如 X 射线衍射、电子衍射和 EXAFS 等技术已经很好地证实了这一点。

晶体中的原子或分子等的排列和分布遵从一定的规律，这种状态被称为有序态。反之，若系统中粒子的排列和分布处于随机的混乱状态，则称为无序态，如气体分子在空间的分布情况。其实，无序可以有多种情况出现，除了如上所列的粒子的排列和分布处于随机的混乱状态这种无序，也即几何位置的无序外，还有化学（成分）无序和电子自旋无序等。在几何位置的无序状态情况下，原子的排列已经失去了晶体中排列的基本特征。

对于非晶态固体，大量的结构研究指出：非晶态中包含数目很多且无规取向的、小的有序畴，这种有序畴的平均尺度非常小；非晶态固体虽是一种无序结构，其组成原子的排列虽然已经失去了晶体中的平移对称性，但并非完全混乱的无序排列，每个原子周围近邻原子的排列仍具有一定规律，呈现出一定的几何特征。例如，非晶半导体中最近邻原子的结构与相应的晶态极其相近。这种在某个原子附近近邻原子的规则排列称为短程序。因而，非晶态结构的基本特征是短程有序而长程无序。

非晶态的结构特征，还可以通过四种状态的物质，即气体、液体、非晶固体和晶体的双



体相关函数（双体几率函数） $g(r)$ 的对比，进一步得到说明。双体相关函数为

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (4-1)$$

其中 $\rho(r)$ 表示距任意一个原子为 $r$ 处的原子密度（统计平均值）， $\rho_0$ 是物质的平均原子密度。因此， $g(r)$ 可以表示距离物质中任何一个原子为 $r$ 处的原子分布几率的大小。 $g(r)$ 随 $r$ 的变化即反映出与任何一个原子相距不同的位置处，原子分布状态的变化。

图4-1的(a)、(b)、(c)、(d)分别表示气体、液体、非晶和晶体四种物质相应的双体相关函数及其对应的某一时刻原子分布状态的特征。

气体是原子（或分子）分布完全无序的典型。它的组成原子无规运动，平均自由程很大。在小于平均原子间距 $a_0$ 的范围内，没有原子， $g(r)=0$ 。在 $r$ 大于 $a_0$ 的区域，由于原子无规分布，各处原子的分布几率相等，故 $g(r)=1$ 。如图4-1所示。

关于液体中原子的分布，人们早已作了大量的研究。虽然原子仍处于无规运动的状态，但原子间的相互作用较强，平均自由程较短。而且，液体中原子排列相当密集，最近邻配位数通常为10~11，接近于最紧密堆积。图4-1(b)的 $g(r)$ ，在某些距离处 $g(r)$ 较大， $r_1$ 处出现明显的峰，随着 $r$ 的增大， $g(r)$ 变得平缓，很快趋于1。 $g(r)$ 的这些特点反映了液体结构的特性：一方面原子的无规运动相当剧烈，它们可以在较大范围到处扩散，因而分布很不规则。但是，由于近邻原子间的相互作用较强，以任何一个原子为中心的周围原子的分

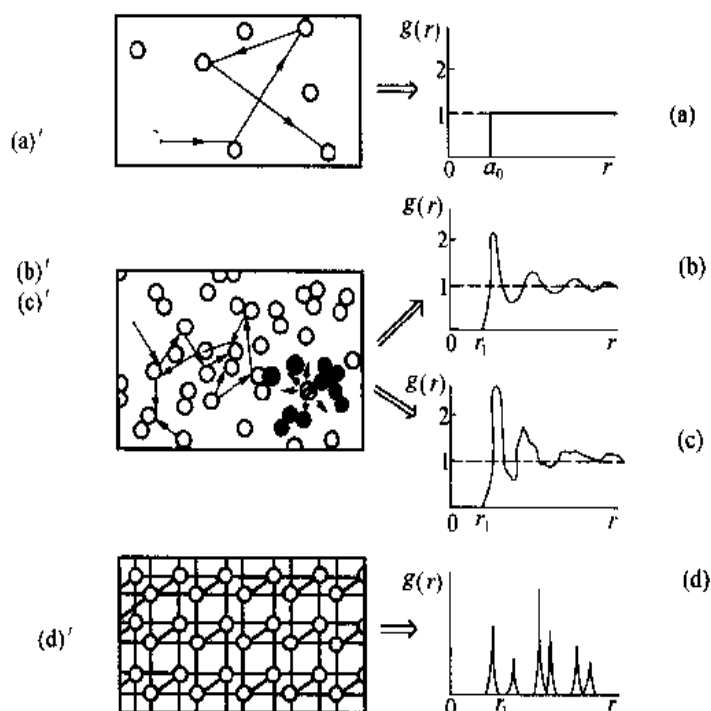


图4-1 四种状态的物质

- (a) 气体的双体相关函数 $g(r)$ ；(b) 液体的双体相关函数 $g(r)$ ；  
 (c) 非晶的双体相关函数 $g(r)$ ；(d) 晶体的双体相关函数 $g(r)$   
 (a)'、(b)'、(c)'和 (d)'分别为它们对应于某一时刻的原子分布状态

布，在近邻的一些距离处原子密度较平均密度大；随着  $r$  的增大，原子间的作用减弱，原子密度才趋近于平均值。因此，液体中最近邻原子的分布几率较完全无序要大，存在一定的规律性。近年来，对液体以及液态金属和合金的结构进行了大量的实验和理论研究，都已经证明，液体的原子分布具有短程序。

非晶态固体的双体相关函数的特征与液体基本相同，特别是同一种材料的液体和非晶固体的  $g(r)$  几乎完全一样，只是非晶的  $g(r)$  第一峰更为明锐，整个曲线不如液体的光滑。这表明了二者结构上的类似性。非晶的  $g(r)$  第一峰更明锐说明其短程序更强。但非晶固体中的原子只能在平均位置附近作热振动，不像液体中的原子那样可以在较大范围内自由运动，因而原子分布的各向同性远不如液体。所以，非晶的  $g(r)$  曲线不如液体的光滑。人们对液体结构的研究较对非晶态固体的研究要早，研究过的材料也更多。因此，不难推论，非晶固体具有短程有序而长程无序的结构。有时把非晶态称为固化了的液体，也是这个道理。

晶体的原子都位于晶格的格点上，形成周期性排列的长程序。因此，它的  $g(r)$  是不连续的。对应于格点位置处， $g(r)$  出现明锐的峰，格点以外的其他位置上， $g(r)$  均应为零。如图 4-1 所示。

非晶固体存在短程序，对多数材料，这种短程序的范围约为  $15 \sim 20 \text{ \AA}$ 。短程序的不同由原子间相互作用势的特性决定。还要特别指出，非晶固体的长程无序主要是几何位置无序，这是非晶态在结构上的本质特征之一。

## 二、非晶态固体的结构表征函数

由于非晶态固体的原子排列缺乏周期性，无法用分析晶体结构的手段来分析非晶态材料的结构。因此，描述非晶态的结构相当困难，通常采用以下几种方式来描述。

### （一）径向分布函数（RDF）

原子的径向分布函数的定义是：在许多原子组成的系统中任取一个原子为球心，求半径为  $r$  到  $r + dr$  的球壳内的平均原子数；再将分别以系统中每个原子取作球心时所得的结果进行平均，用函数  $4\pi r^2 \rho(r) dr$  表示，则  $4\pi r^2 \rho(r)$  即称为原子径向分布函数，简称径向分布函数。通常记为 RDF（是 Radial Distribution Function 的缩写）。

由此，径向分布函数表示多原子系统中距离任何一个原子为  $r$  处，原子分布状态的平均图象，即给出任何一个原子周围，其他原子在空间沿径向的统计平均分布。其中  $\rho(r)$  表示以任何一个原子为球心、半径为  $r$  的球面上的平均原子密度。

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (4-2)$$

通常在描述非晶固体的原子分布时，与 RDF 并列的还采用两个函数。如式（4-1）所示的双体相关函数（双体几率函数） $g(r)$  和约化径向分布函数  $G(r)$ 。 $G(r)$  定义为

$$G(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad (4-3)$$

式中  $\rho_0$  为平均原子密度。

这些分布函数表示的仅是原子在三维空间沿径向（一维）分布的投影，并且是对所有的原子统计平均的结果。因此，它不但未给出非晶态原子分布的全貌，在统计平均中还丢失了

不少结构信息。然而, RDF 目前仍是描述和研究非晶态结构应用得最广和最主要的物理量。这是因为它可以通过实验确定,是目前能由实验获得的有关非晶态结构的唯一的解析函数。图 4-2 是由 X 射线散射获得的一种非晶合金  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  的径向分布函数。非晶态的 RDF 一般都具有类似的特征,函数曲线在某些  $r$  处存在少数几个峰,随着  $r$  的增大逐渐变得比较平滑,明显地显示出非晶态固体的短程有序而长程无序的结构特点。

图 4-2 上的虚线对应于  $4\pi r^2 \rho_0$ , RDF 随  $r$  的变化曲线是叠加在此本底上的起伏变化。因此,  $G(r)$  与 RDF 都可以表示非晶态中距任何一个原子不同位置处,沿径向原子分布偏离完全无序状态的变化情况,而  $G(r)$  曲线显示得更清楚。 $g(r)$  则表示距任何一个原子为  $r$  处原子分布几率的大小。

要想真正地从理论上确定非晶态固体的径向分布函数,了解非晶态材料的短程分布情况,分析式 (4-2) 可见,关键是获得函数  $\rho(r)$ 。实际上,基于物质的组成原子对电磁波的散射作用,已经证明,若利用 X 射线测定时,由  $N$  个同类原子构成的无序体系对 X 射线散射后,可以得到无序体系与由体系原子状态同 X 射线间的干涉函数  $i(K)$  等相关的径向分布函数为

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty K i(K) \sin rK dK \quad (4-4)$$

式中表示探测的是  $K$  方向的散射波强度;干涉函数是通过测定散射强度,可以由实验确定的物理量。

实际应用的材料,绝大多数为多元系。对于多元系非晶结构,可以得到公式如下

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty K [i(K) - 1] \sin rK dK \quad (4-5)$$

在这里,  $i(K)$  定义为与多元系统有关的全干涉函数。

## (二) 结构描述参数

可以看出, RDF 给出的结构图象具有统计平均性,还具有总体性,描述的是结构的总的特征。对于非晶态短程序结构的精确描述,需要给定以下几个短程序结构参数。

(1) 近邻距  $r_i$ : 以任何一个原子为球心,将其周围的原子划分为不同的配位球层  $i$ 。 $r_i$  表示中心原子与第  $i$  配位层上的原子之间的平均距离。

(2) 配位数  $N_i$ : 第  $i$  配位球层上的原子数。

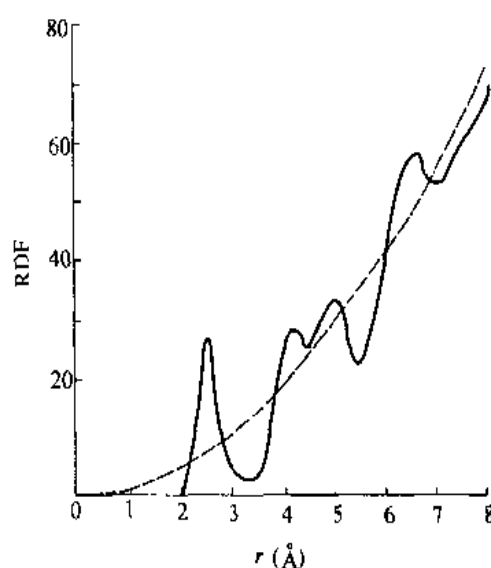


图 4-2  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  非晶合金的径向分布函数

(3) 近邻原子间的键角  $\alpha$ : 表示任何一个原子的两个近邻原子之间的相对取向, 其定义为两个近邻原子分别与中心原子连线之间的夹角。

(4) 近邻原子的类别: 多元系需要指出近邻原子的类别, 并对每一类别的原子分别给出上述三个参量的相应值。

### 三、非晶态固体的短程序

非晶态的短程序一般可分为两大类, 即几何短程序(GSRO)和化学短程序(CSRO)。几何短程序表示近邻原子在空间几何位置排列上的规律和特点, 与其相关的结构参量用于确定原子在空间的几何位置, 如  $r_i$ ,  $N_i$ ,  $\alpha$  等。化学短程序涉及多元系中不同类别原子的分布规律。大量研究表明, 许多多元系非晶态固体中存在化学短程序, 即任何一类原子周围, 不同类别的原子作为其近邻的分布并不是随机的任意分布, 而是根据原子间相互作用的特性, 近邻的原子键分布具有一定的规律。

#### (一) 化学短程序(CSRO)

对非晶态固体而言, 如果不能得到完全随机的混合物, 每一系统元素的原子, 其周围的化学成分与其平均值并不相同。那么, 这一体系就有化学短程序。通常, CSRO 对被测定的物理量的影响, 仅局限于最近邻的原子。因此, 定义 CSRO 的最简单的办法是利用最近邻原子的组分与平均值的偏离作为参数。若有 A-B 二元体系, 则有

$$\alpha_p = 1 - \frac{Z_{AB}}{\langle Z \rangle C_B} = \frac{Z_{BA}}{\langle Z \rangle C_A} \quad (4-6)$$

式中  $Z_{AB}$  是 A 原子最近邻的 B 原子的配位数,  $Z_{BA}$  是 B 原子最近邻的 A 原子的配位数,  $C_A$  及  $C_B$  分别是 A 原子及 B 原子的浓度,  $\langle Z \rangle$  是总的配位数。参数  $\alpha_p$  称为 Warren-Cowley 短程有序参数, 可以用来很好地衡量化学亲合力。但是, 这个参数的确定需要知道 CSRO 与离开某一原子的距离之间的函数关系。Bhatia 及 Thornton 利用成分涨落原子的双体关联函数进行了描述

$$\rho_{cc}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N} \sum_{i,j} \delta(r - r_{ij}) (\eta_i^A - C_A) (\eta_j^B - C_B) \quad (4-7)$$

式中  $r_{ij}$  是第  $i$  个与第  $j$  个原子间的距离,  $r$  是离某一个原子的距离,  $\delta$  是  $\delta$  函数, 而

$$\eta_i^A = \begin{cases} 1 & \text{第 } i \text{ 位置被 A 原子占领} \\ 0 & \text{第 } i \text{ 位置未被 A 原子占领} \end{cases} \quad (4-8)$$

$\eta_j^B$  可与  $\eta_i^A$  作同样的定义。上述参数适用于非取向的情况, 若讨论各向异性的物理量时, 还需用有取向的 CSRO 加以描述, 有公式如下

$$I_n^{l,m}(A) = \frac{\sqrt{4\pi}}{C_A Z_A N} \sum_{i,j} \left( \frac{r_{ij} - \bar{a}_A}{\bar{a}_A} \right) \eta_i^A \left( \frac{C_B Z_B}{\langle Z \rangle} - \eta_j^B \right) Y_l^m \left( \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \quad (4-9)$$

式中  $Z_A$  是 A 原子的总配位数;  $\bar{a}_A$  是 A 原子与最近邻原子的平均距离;  $N$  是总的原子数; 而  $Y_l^m$  是球形谐振函数, 其中角标  $l$ 、 $m$  和  $n$  是角动量量子数、磁量子数和主量子数。方程 (4-9) 是方程 (4-6) 的扩展。近似有关系

$$\alpha_p \sim I_0^{0,0}(A) \frac{\langle Z \rangle}{C_B Z_B} = I_0^{0,0}(B) \frac{\langle Z \rangle}{C_A Z_A} \quad (4-10)$$

其中取量子数都为0。原则上,当式(4-7)中所有 $r$ 的方向都知道时, $I_n^m(A)$ 是可以确定的。至此,可以很明确地定义系统的CSRO,不过这些参数的实验确定还是一项艰巨的任务。

## (二) 几何短程序(GSRO)与局域结构参数

非晶结构的几何描述,可以借助于对Voronoi多面体的拓扑分析来进行。所谓Voronoi多面体,是常用来描述非晶体局域结构的多面体。无序结构中,当某一原子选定后,与晶体一样,它可定义为由许多面组成的最小封闭凸多面体,这些面与该原子到其近邻原子的基矢垂直。Voronoi多面体常用指数( $F_i$ )来描述,即 $F_3, F_4, F_5, \dots$ 。 $F_i$ 是指具有 $i$ 个边的面的数目,例如 $i=4$ ,表示四边形。晶体中的fcc结构中为(0, 12),即 $F_3=0, F_4=12$ ; bcc结构中为(0, 6, 0, 8),即 $F_4=6, F_6=8$ ,等等。对 $F_i$ 求和就是面的总数,且表示配位数,对fcc的配位数为12, bcc为14。局域原子体积 $\Omega_i$ 就等于包含第 $i$ 个原子的Voronoi多面体体积。常见的7种Voronoi多面体如图4-3所示。

对诸如非晶硅、非晶锗、氧化物及高分子等网络型玻璃,可以用成键原子间的连接来定义结构原子间的几何关系,即结构的拓扑性。非晶态半导体及氧化物玻璃等的物理与化学性质在很大程度上取决于拓扑短程有序(TSRO)。对金属玻璃来说,由于其原子键的金属特征,致使原子的连接很难加以定义。另外,金属玻璃的物理性能变化又与合金自身的几何信息或与结构的随机程度密切相关。在此利用金属玻璃的双体分布函数(PDF)的第一峰与第二峰之间出现深谷的特点,可确定最近邻的原子,再借助于Voronoi多面体的拓扑同样可能实现对体系拓扑性的定义。为了去掉CSRO

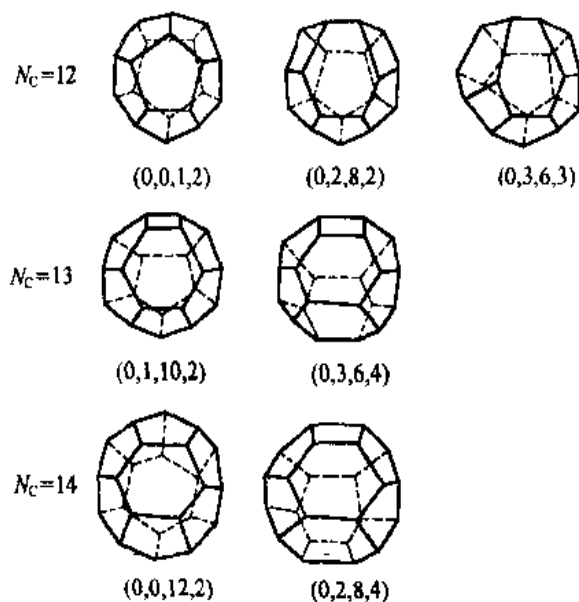


图4-3 常见的7种Voronoi多面体

的干扰,研究GSRO最好是在单一元素的玻璃下进行。现定义元素玻璃的局域结构短程有序为几何短程有序GSRO,它包括拓扑短程有序(TSRO)及畸变短程有序(DSRO)。

非晶态的局域结构或几何短程有序可以用一组局域结构参数来描述。为此,首先确定原子( $i$ )所受的局域应力张量

$$\sigma_i^{\alpha,\beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_{j \neq i} f_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \quad (4-11)$$



式中上标  $\alpha, \beta$  是指第  $\alpha, \beta$  个组元,  $f_{ij}$  是指第  $i$  个和第  $j$  个原子间的双体作用力,  $r_{ij}$  是指第  $i$  个原子到第  $j$  个原子的距离矢。对双体中心力场  $\varphi(r_{ij})$  作用下的系统, 式 (4-11) 变为

$$\sigma_i^{\alpha\beta} = \frac{1}{2\Omega_i} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\varphi}{dr_{ij}} r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \quad (4-12)$$

描述几何短程有序的局域结构参数为:

(1) 非晶态固体内的流体静压力  $p$  (可用来描述拓扑短程有序 TSRO)

$$p = \frac{\sqrt{4\pi}}{3} \sigma_i^{0,0} = \frac{1}{3} (\sigma_i^{xx} + \sigma_i^{yy} + \sigma_i^{zz}) \quad (4-13)$$

(2) Von Mises 切应力  $\tau$  (标志非晶态固体内原子受切应力的大小)

$$\tau = \sqrt{\frac{4\pi}{15}} \left[ \sum (\sigma^{2,m})^2 \right] = \left\{ \frac{1}{6} [(\sigma^{xx} - \sigma^{yy})^2 + (\sigma^{yy} - \sigma^{zz})^2 + (\sigma^{zz} - \sigma^{xx})^2] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4-14)$$

(3) 与近邻原子的球对称性发生椭圆偏离的度量参数  $\beta$

$$\beta = \frac{1}{\alpha_0} \left( \sum_{m=-2}^2 |\epsilon_{2,m}^{2,m}|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-15)$$

上述各式中,  $XX$ 、 $YY$ 、 $ZZ$  表示主方向;  $\alpha_0$  是第  $i$  个原子谐振势能的曲率取向的平均值, 对应着局域的弹性模量;  $\epsilon_n^{l,m}(i)$  是第  $i$  个原子的位置对称系数。

## 第二节 非晶态半导体

非晶态半导体是非晶态物理的重要研究领域之一。自 60 年代末 70 年代初由于一些研究上的进展, 引起了人们广泛的注意。1977 年 Mott 主要以他在非晶态半导体理论研究中的成绩获得了诺贝尔奖。

非晶态半导体材料包括的范围很广, 主要有四面体配置的非晶态半导体 (如非晶硅及非晶锗等) 和硫系非晶态半导体等两类。一种非晶态半导体材料的性能好坏在很大程度上决定于材料的微结构和缺陷状态, 因而了解非晶态半导体材料的微结构和缺陷形成机理也是材料工作者的重要工作之一。

### 一、非晶半导体的结构模型

硅和锗等四价半导体材料, 是以共价键结合形成的。原子形成共价结合时, 价电子进行  $sp^3$  轨道杂化, 形成沿正四面体四个顶角方向的共价键, 任意两个键的夹角均为  $109^\circ 28'$ 。在晶态共价键四面体结构的半导体的讨论中常把这种基本四面体单元分为两种组态, 也即相邻两个四面体中最近邻原子所对应的价键方向有两种组态, 一种称为蚀状组态; 另一种称为交错组态。以这两个四面体中各一个原子之间的连线 (价键) 为公共轴, 其他各三个共价键若其对应的价键之间形成的二面角都为  $0^\circ$ , 也即两个四面体在以与公共轴垂直的某一个镜面作为对称面而互为镜面对称关系时的组态称为蚀状组态; 若三个二面角都为  $60^\circ$ , 也即互为反演关系时的组态称为交错组态。金刚石结构中每个原子的四个价键都交错组态, 硅和锗

的结构也都是这种组态；而纤锌矿结构中，四个价键有三个为交错组态，一个为蚀状组态。相邻四面体键的这两种组态情况示意如图 4-4 所示。硅、锗等在形成非晶态后仍然保留四面体的结构单元。也可用类似的关系来描述。

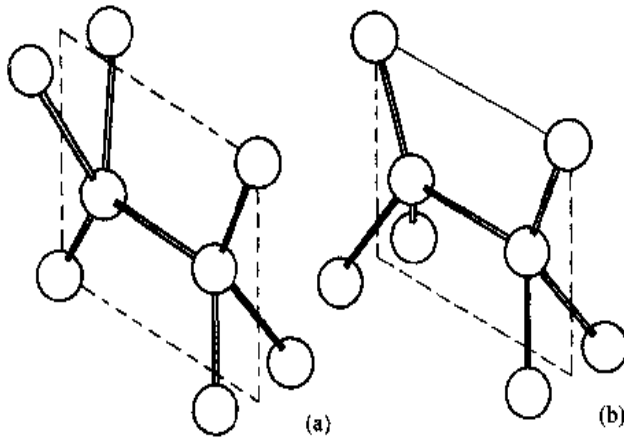


图 4-4 相邻四面体键的两种组态  
(a) 交错组态；(b) 蚀状组态

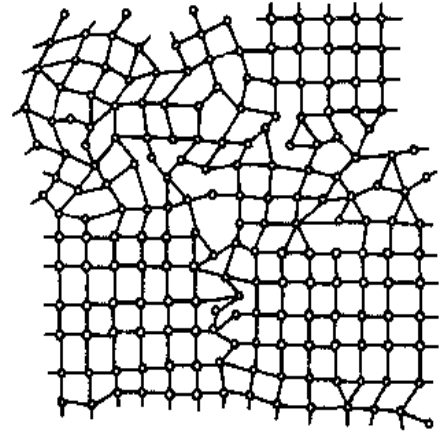


图 4-5 微晶结构示意图

描述非晶半导体的结构模型有多种，主要有微晶模型、非晶原子团模型和连续无规网络模型等。

**微晶模型。**是早期对非晶锗、硅等非晶半导体提出的结构模型。模型认为非晶是由大量线度很小的微晶组成，如图 4-5 所示。每个微晶内部的原子规则排列，并且常常假设与相应的晶态具有相同的晶格，但是，微晶的线度足够小，比通常多晶中的小晶粒要小得多。每个晶粒中的原子之间仍保持着基本结构单元的键角和键长。当微晶粒的尺度仅为三至四个基本结构单元时，则大部分原子处在微晶粒的边界处及存在于晶粒之间的连接组织中，数目很多的微晶在空间无规取向，从而形成整体的无序结构。然而，结构中原子仍连续分布，不存在结构上原子排列的不连续，因此，微晶之间存在连接区，即微晶间界。间界区的原子处于完全无序的排列。

为说明微晶模型的合理性，需要计算其相应的干涉函数并与实验对比。在计算散射强度时，将每个微晶设为相互独立的散射体，不考虑它们散射之间的干涉作用。根据 Debye 方程， $N$  个原子体系的散射强度  $I_N(K)$  为

$$I_N(K) = n \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n f_i f_j \frac{\sin Kr_{ij}}{Kr_{ij}} \quad (4-16)$$

式中  $n$  为微晶数， $n'$  是每个微晶中包含的原子数，则  $N = nn'$ 。微晶模型处理 a-Si 薄膜的理论与实验比较结果示于图 4-6 中。

对共价结合的四面体型非晶半导体，如锗、硅等，曾经用微晶模型进行过较多的研究。微晶的晶格也作过多种选择，包括下列晶格之一或它们之间的组合，如金刚石、纤锌矿等。

它们都包含有四面体单元，只是四面体单元之间按照不同的组态相结合而已。

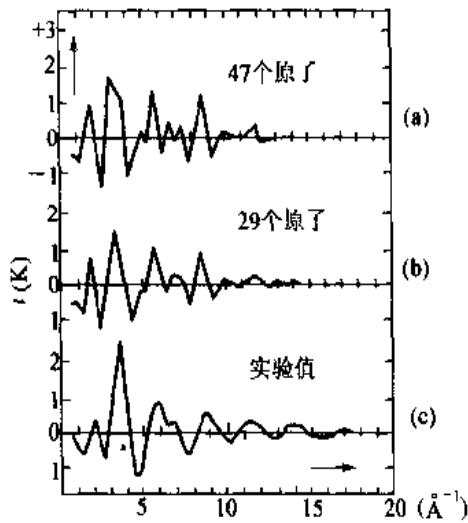


图 4-6 a-Si 薄膜微晶模型计算干涉函数  
(a)、(b) 与实验干涉函数 (c) 的比较

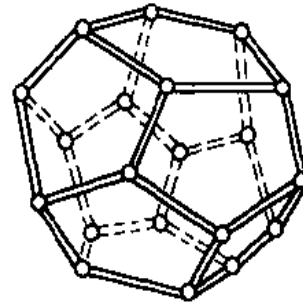


图 4-7 非晶子

非晶原子团模型。它是一个十二面体，每个面皆为五边形（图 4-7）。其中每个组成原子的四个价键均处于蚀状组态，但允许键角有  $1^\circ 28'$  的小偏离，即键角为  $108^\circ$ ，形成平面五原子环。由十二个这样的五原子环平面就形成了一个包含有二十个原子的十二面体非晶子。两个或更多的“非晶子”可以沿着它们任何一个五原子环连接起来，但是这种连接不能无限地延续，因为组合时需要键角的偏离进一步增大。图 4-8 为非晶子模型计算 a-Si 的理论与实验比较以及与微晶模型和混合模型的对比。

上述对微晶模型和非晶子模型的实验与理论比较结果表明，相对在最近邻和次近邻时理论和实验值比较吻合，其他都吻合得不太好。总的来看至今还未能完全肯定模型的适用性。

连续无规网络模型（CRN）。这个模型假设每个原子在三维空间排列的短程序只有相同的化学键特性，而在几何上的排列是完全无序的、没有周期性的，因而该结构模型可无限地堆积直到充满整个空间。图 4-9 是这种模型的二维结构图。当然，这种由化学键合性质决定的基本结构单元之中的键长、键角以及组态的二面角的无规起伏是明显受到限制的。在这种模型中，当所有的键都得到满足时，称为理想连续无序网络模型。

D. E. Polk 采用四面体对称的球-辐基本单元，建立了第一个连续无序网络模型。他假设此单元具有一定的可变性，且在构成整体结构时需满足以下的条件：（1）由五或六个原子组成的环作为胚团，以保证非晶态结构的形成；（2）在模型内没有不饱和的键；（3）键长的变化在 1% 以内，键角允许在  $108^\circ 28'$  附近偏离不超过  $\pm 10^\circ$ ，以控制辐的弯曲；（4）当一个新单元加到结构中时，二面角的选择应使其与原来结构中的单元连接时应变取最小，以防结构的尺寸增大时增加悬挂键。模型的构成可无限扩展，内部不包含有悬挂键，同时也不产生

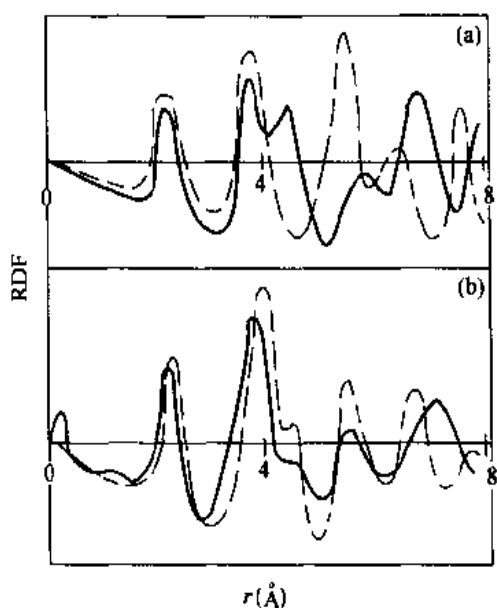


图 4-8 a-Si 的 RDF

(a) 实线：微晶模型，虚线：非晶子模型；

(b) 实线：实验值，虚线：混合结构模型

(微晶/非晶子=6/4)

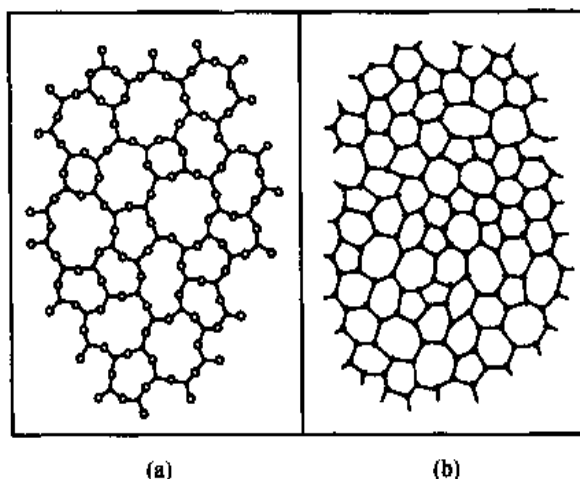


图 4-9 二维连续无序网络结构示意图

(a) Zachariasen 的二元玻璃( $A_2B_3$ )图；

(b) 三重配位元素的 CRN

因应变而增大的体积。Polk 曾建造了包含 440 个原子的模型，模型中所有原子都处在五、六或七原子组成的环上，且二面角从  $0^\circ \sim 60^\circ$  之间连续分布，根据该模型测定原子位置坐标后计算得的 RDF 与 a-Si 的实验结果拟合很好，如图 4-10 所示。此外，由该模型计算的密度值为金刚石结构的  $97 \pm 2\%$ ，这亦与多数无空洞的非晶态样品密度的实验测量值相一致。此后 D. E. Polk 和 D. S. Boudreaux，将上述最初的模型扩充至 519 个原子，且用计算机反复调节，使所有原子间距的平均偏离  $< 0.2\%$ ，键角偏离为  $\pm 9.1^\circ$ ，获得了更好的结果，

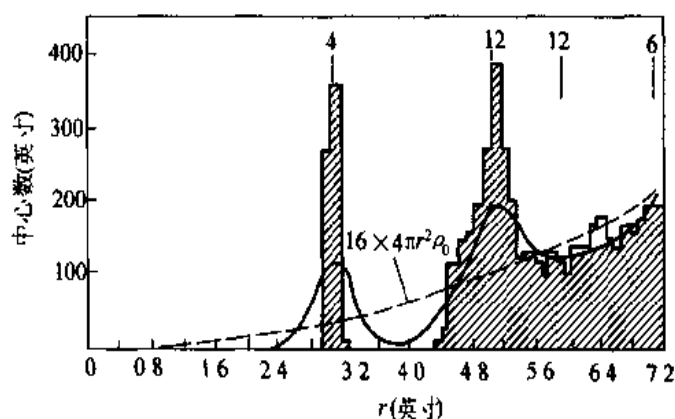


图 4-10 Polk 的 CRN 模型与 a-Si 电子衍射获得的 RDF

密度的计算值是金刚石结构的 99%。这说明 CRN 模型能较好地反映非晶态的结构。

由图 4-11 可以看出, 模型计算的约化径向分布函数  $G(r)$  与 a-Si 膜的实验结果对比, 符合得更好。

由于根据模型计算与实验获得的物理量之间符合得相当好, 无规网络模型目前已成为描述和研究非晶半导体结构的主要根据。模型的进一步改进, 例如, 对原子间相互作用势的松弛等工作, 亦有很大的进展。由 CRN 结构模型的讨论, 可以更清楚地看到, 要描述非晶半导体的结构, 需要两大类参量, 一类是局域原子团, 由短程序结构参数确定; 另一大类参量应当表征局域原子团相互连接以致形成网络的拓扑特点。例如, 平均二面角的数值以及二面角的分布, 结构中存在的原子环类型或原子链的形状, 环或链在相互连接时的特性 (相互独立或有所交叉) 等等。

## 二、非晶半导体的微结构

非晶态半导体的实际结构十分复杂, 不同的半导体材料, 其结构情况也不相同。

关于四面体键合的非晶半导体硅和锗的结构可以概括说明如下。它们均为无规网络结构。最近邻仍保持四面体单元, 配位数为 4。但与晶态相比, 最近邻距可变化百分之几, 键角变化  $\pm 7^\circ \sim \pm 10^\circ$ 。次近邻有 12 个原子, 次近邻距

为最近邻距的  $\sqrt{\frac{8}{3}}$ 。二面角的取值在  $0^\circ \sim 60^\circ$  范围连续分布。结构中存在的原子环类型, 不同的结构模型给出的结果不完全一致, 但多数认为: 非晶结构中不只存在一种原子环, 其中最可能的是 6 原子环, 其他可能的原子环依次为: 5、7、8 原子环。

Ⅲ-V 族非晶半导体合金或化合物的结构, 最近邻原子亦形成小四面体单元, 但通常认为不包含同极键, 否则在能量上是不利的。因此, 结构中不存在奇数原子环。然而, 也有一些实验表明, Ⅲ-V 族非晶二元系的最近邻原子间存在同极键; 相应的结构模型认为其结构中存在奇数原子环。Ⅲ-V 族元素非晶半导体的结构比较复杂, 但总的来说, 它们最近邻的结构亦和相应的晶态基本相同, 但发生一些畸变, 而且其小单元联结成无序网络时, 也出现比非晶锗、硅更为复杂的情况。

硫系非晶半导体包括 VI 族的硫、硒、碲及其合金或化合物, 也是应用较广的材料。硫系半导体结构通常是二配位 (如 Se, S, Te 等 VI 族元素), 或混合配位 (如 a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 等二元化合物)。二配位材料如 a-Se, 它形成链状或环状结构。它与四配位的 a-Si 情况不同, Se 的四个 p 电子其中有两个分别与相邻原子的 p 电子成键, 另外两个则保持不变成为孤对电子。A-Se 的链接结构示意图如图 4-12 所示。硫系化合物如 As<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, GeX<sub>2</sub> (X=S, Se), 其中 As

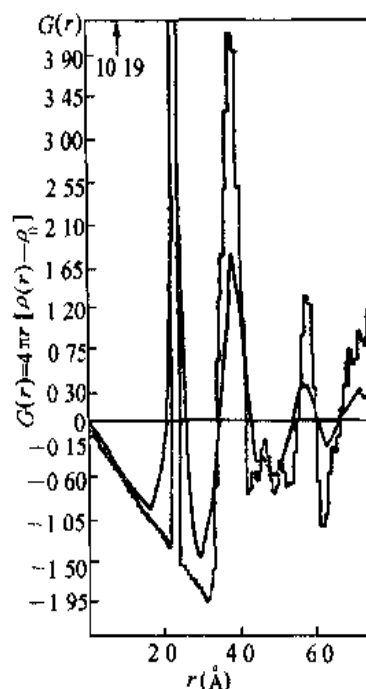


图 4-11 Polk 和 Boudreaux CRN 模型计算与 a-Si 膜电子衍射实验获得的  $G(r)$



是三配位的，X 则是二配位。X 原子中的四个  $p$  电子也同样只有两个与 As 原子成键，另外两个形成孤对电子，如图 4-13 所示。此时网络在二维空间延伸，形成层状结构，层与层之间则靠范德瓦耳斯力结合在一起。同样，也可以得到  $a\text{-As}_2\text{Se}_3$  的结构为：由与晶态中类似的结构单元  $\text{AsSe}_{3/2}$  的三角锥，通过二价的硒桥连两个三角锥单元，同时，As—Se—As 的键角在一定范围内变化。这样，由  $\text{AsSe}_{3/2}$  单元构成无规网络，其中可以包含层状结构或链状结构，有些地方还将出现交叉联结。

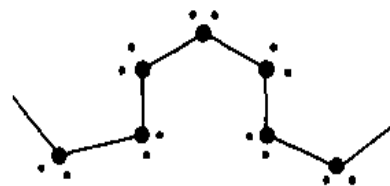


图 4-12 As-Se 的链接结构示意图

$a\text{-Si:H}$  薄膜是一种现在用得比较多，研究得比较深入的一种非晶态半导体材料之一。 $a\text{-Si:H}$  是一种用辉光放电方法制备的薄膜，由于对提高  $a\text{-Si}$  膜的性质并达到人为掺杂目的的需要， $a\text{-Si:H}$  是在  $a\text{-Si}$  本体网络结构中含有 H 的一种薄膜。也即在  $a\text{-Si}$  膜结构中嵌入了大量的氢原子。

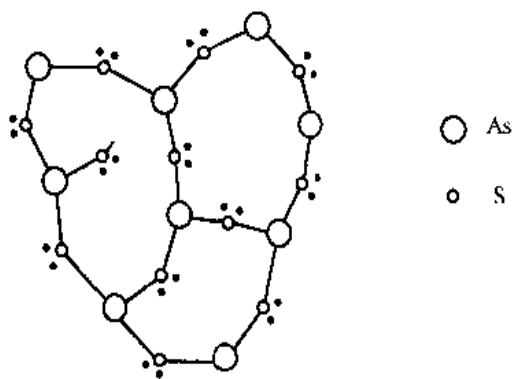


图 4-13  $a\text{-As}_2\text{S}_3$  的原子结构图

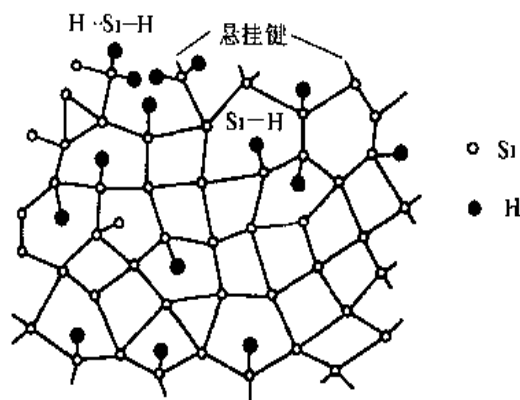


图 4-14  $a\text{-Si:H}$  的网络结构

大量的实验证实，实际的非晶半导体，尤其是  $a\text{-Si}$  和  $a\text{-Ge}$ ，总是含有一定量的结构缺陷，如悬挂键、断键等。氢原子的嵌入能起补偿悬挂键及某些缺陷态的作用，因此， $a\text{-Si}$  膜的实际结构图像已不再是图 4-9 所示的理想无规网络模型以及图 4-5 所示的理想微晶结构了，而是如图 4-14 所示的、在网络中嵌入了一定量 H 原子的  $a\text{-Si:H}$  无序网络模型。非晶态硅实际上应称为非晶态硅-氢合金薄膜。

在实际的  $a\text{-Si:H}$  膜中，H 的空间分布具有局部不均匀性，显示出具有两种相组分的特征。在 H 含量比较稀少的区域是贫氢区，倾向于以 Si—H 键为主的键合结构，在该区域网络结构比较完整，悬挂键密度也小，称为“岛状结构”，构成圆柱体形，线度大约为  $60\sim 100\text{Å}$ 。处于大量“岛状结构”的中间区域称为结缔组织，它是富含氢的，倾向于以  $\text{Si—H}_x$  ( $x=2, 3$ ) 键合结构为主，其网络结构更倾向于无序，含有大量的微观及宏观缺陷。这种两相结构模型的提出对进一步解释  $a\text{-Si:H}$  膜的输运特性和复合机制提出了新的认识，结构

模型有一定的合理性。

近来,还有人提出,在 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中含有少量的氢分子(约1at%)。这是因为,即使在非常好的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜中,也含有一定数量的微孔(约 $10\text{ \AA}$ )。在这些微结构中,有一小部分能陷入氢分子。这些氢分子在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下也是比较稳定的。图4-15给出一个含有两个微晶区域、一个微孔和一定数量断键的二维无规网络结构模型。

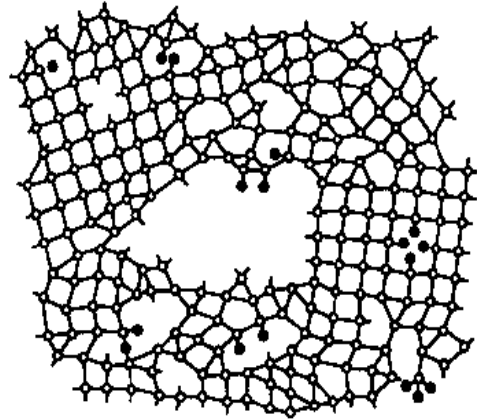


图4-15 实际的 $a\text{-Si:H}$ 无规网络结构

综上所述,无论是连续无规网络结构模型,还是微晶模型,其实不过是对理想非晶态半导体结构的近似模拟,即使两相结构模型与实际的 $a\text{-Si:H}$ 结构也有一定的出入。而且,要使模型的表现与真实材料的各种性质完全符合几乎是不可能的。

### 第三节 非晶态金属

非晶态合金材料具有很高的硬度和韧性,这在晶态材料中很难做到。非晶态材料具有非常优异的耐腐蚀性,比目前最耐腐蚀的不锈钢要好百倍以上。作为电工材料,非晶磁性材料的损耗要比硅钢片低 $5\sim 10$ 倍。

非晶态金属和合金包括的材料很多,描述非晶态合金的结构模型也有多种。主要的有硬球无规堆积模型、微晶模型和非晶团模型等。

#### 一、非晶态金属和合金的结构模型

利用微晶模型对非晶态金属和合金结构进行研究方面,已做过不少工作。研究发现,模型计算出的干涉函数或分布函数均与实验符合得不是很好,模型给出的一些峰过于明锐而且也太强;另一方面,按照微晶模型,得到的非晶体密度比实测的要小,因为按微晶模型,微晶之间必将存在大角晶界,从而使密度减小。产生这些问题的主要原因是结构模型本身,因为模型关于微晶的大小,特别是微晶间界区的原子排布状态难以确定。当微晶尺度很小时,间界区的体积将占太大的比例。

非晶团是晶体学上的高度有序的低能原子团,直到包含有50个原子的“非晶团”其能量仍然低于密排结构的晶粒。所有最低能量的原子团,基本上都是由畸变的四面体单元组成,具有四、五和二十面体的对称性,并且不能无限扩展,面始终保持其能量低于相应的晶体。在原子沉积制备薄膜时,最初形成的原子团有可能属于这种“非晶团”。按非晶团结构模型,非晶态即由很多“非晶团”无规排列组成的。因此,这种模型也存在涉及“非晶团”之间的联结区的原子排布不易确定的问题。

硬球无规密堆模型(DRPHS),是目前公认的非晶态金属和合金的结构模型中较好的模



图 4-16 硬球随机密堆结构的实验室模型

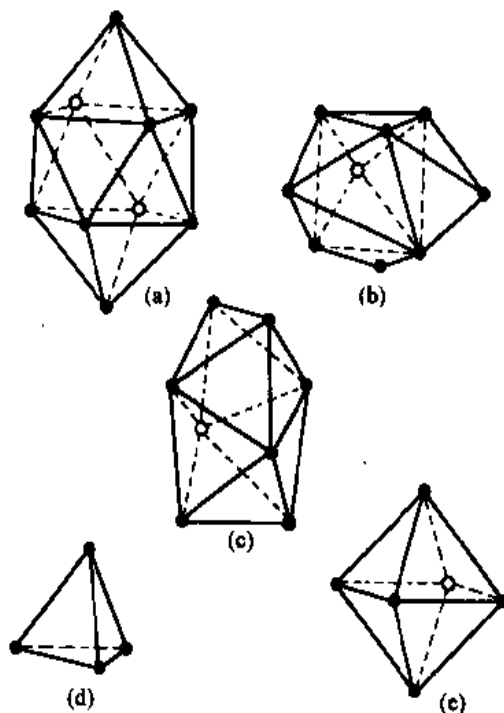


图 4-17 DRPHS 五种多面体空洞

- (a) 两个半八面体覆盖的阿基米德反棱柱；  
 (b) 两个半八面体覆盖的三角棱柱；(c) 四角十二面体；  
 (d) 四面体；(e) 八面体（常以半八面体出现）

型。金属键无方向性、原子具有密堆的倾向将模型计算得到的结果与实验获得的干涉函数或分布函数作比较，特别在金属-类金属非晶合金上得到了很好的一致性。

这种模型最初把原子视为一定直径不可压缩的钢球，无规密堆即硬球尽可能紧密堆积，结构中不包含可以容纳一个球的间隙。同时球的排列是无规则的，当任何两个球之间的间距大于直径的 5 倍时，它们位置之间的相关性很弱，不出现规则周期性排列的有序区。图 4-16 表示的就是这种硬球随机密堆结构的实验室模型，这种结构模型表明了一种缺乏格点有序的结构。由此形成的结构并非组成粒子的完全无序，其中仍包含一些类型的局域短程序。

描述局域短程序的特征，曾经提出过两种结构组元：其一是 Bernal 空洞，由相邻两个球的球心连线为棱所构成的多面体；另一种是 Voronoi 多面体，以某个球为中心与最近邻的球心连线，由这些连线的垂直平分面所围成的多面体，类似于晶格倒空间中的 Wigner-Seitz 晶胞。显而易见，两种多面体都可以表示某个原子周围最近邻原子分布的几何特征。

Bernal 在研究液态金属结构时，从球密堆配位作“球-辐”模型，得出硬球无规密堆可以仅仅由五种不同的多面体空洞构成的结论。图 4-17 示出了该模型中的五种基本单元的形状，这些多面体的每个面均为三角形，但其边长可以有  $\pm 20\%$  的偏离。这五种多面体空洞在结构中按一定的几率出现。不同类型的空洞在结构中所占的比例列于表 4-1。

表 4-1 各类 Bernal 理想空洞尺寸及其在无规密堆中所占的比例

空洞类型	中心到角顶的最小距离 (球径单位)	数目百分比 (%)	体积百分比 (%)
(a) 阿基米德反三角棱柱	0.82	0.4	2.1
(b) 三角棱柱	0.76	3.2	7.8
(c) 四角十二面体	0.62	3.1	14.8
(d) 四面体	0.61	73.0	48.4
(e) 八面体 (通常为半八面体)	0.71 (全八面体)	20.3	26.9

当局域结构用 Voronoi 多面体描述时, 硬球无规密堆模型中的 Voronoi 多面体亦具有一定的特性。Finney 曾用 8000 个硬球构成 DRPHS 实验室模型 (图 4-16), 并与 Bernal 一起研究了其中的 Voronoi 多面体。结果发现, 构成这些多面体的面数以及各面的边数都按照一定的分布几率出现。多面体的平均面数为  $14.251 \pm 0.015$ , 而各类面的平均边数为  $5.158 \pm 0.003$ , 其中五边形面占优势。图 4-18 给出 Finney 获得的 Voronoi 多面体的面数及各面的棱数的分布情况。利用 DRPHS 模型计算的  $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$  非晶合金的分布函数与由散射实验所获得的结果表示在图 4-19 中, 这一模型是目前唯一能给出第二峰出现分裂的模型, 这一结果与实验完全符合。

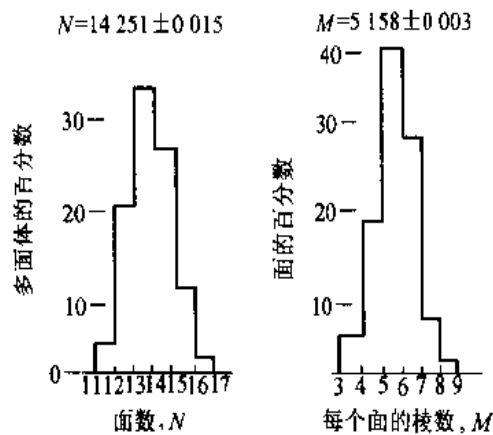


图 4-18 Voronoi 多面体的组成面数及每个面棱数的分布

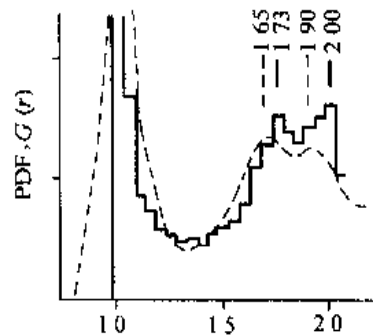


图 4-19 DRPHS 模型计算的分布函数与散射实验结果比较

Gaskell 对过渡金属-类金属非晶合金提出了另一种局域结构的多面体模型——三棱柱多面体, 图 4-20 (a) 是钯-硅系统。每个多面体包含 9 个金属原子钯, 三棱柱中心的黑色小圆表示硅原子。金属原子中 6 个硅的第一近邻原子构成三棱柱, 用  $M_{\perp}$  表示; 另外 3 个第二近邻原子位于棱柱侧面之外, 用  $M_{\parallel}$  表示。而类金属原子 Si 位于三棱柱的中心。各单元之



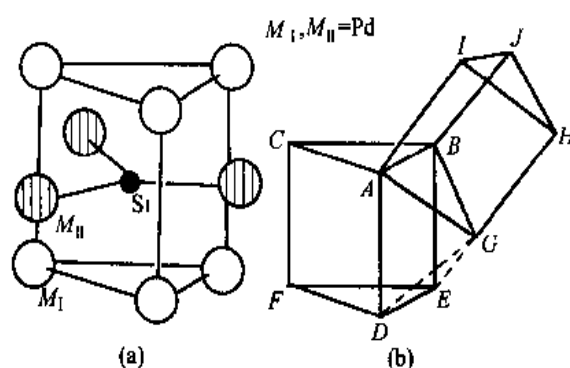
间的排列关系是：两个三棱柱具有一个公用边，即  $ABG$  三角形为底与原子  $H$ 、 $I$ 、 $J$  构成另一个三棱柱，图 4-20 (b)。  $G$  原子在下面的三棱柱中属于  $M_{II}$  类，而在上部的棱柱中则为  $M_I$  类。若将下部的棱柱看作原有的，当新增加一个棱柱时，只需要增加 7 个原子即可。这样，当各三角柱的公共边无规分布而三角柱又达到相互不重叠的密堆时，即形成一种整体无序的结构。Gaskell 曾据此建造了包含 434 个金属原子和 108 个类金属原子的硬球实验室模型。

将非晶结构中的局域结构单元与晶体中的情况加以比较，很易发现二者的差别。例如，密排结构的晶体中，由相邻两个原子连线为棱构成的多面体空洞仅有两种：正四面体占 66.7%，正八面体占 33.3%。又如表征最近邻分布的 Voronoi 多面体，在面心立方和密排六方晶体中的这类多面体仅由四边形面构成；体心立方晶体的相应多面体，也只包含六边形和四边形面。由此说明，非晶态结构虽是短程有序，而且最近邻结构与相应的晶态很相似，但表征其近邻几何状态的多面体与密排晶体的情况之间存在重大差别，反映了非晶态结构的长程无序。

## 二、非晶态金属的微结构

理论上非晶态材料结构的长程无序性应该使材料宏观上是连续的、均匀的和各向同性的，实际上许多非晶态材料的一些宏观性质表现出具有某种各向异性。这是因为实际的非晶态材料常常存在一些与制备等过程有关的结构涨落和形貌起伏。这些特性基本上不影响非晶态结构的长程无序的总特征，但却能破坏非晶态材料中各原子局域环境的完全无规性，导致材料宏观上具有各向异性。这种结构涨落和形貌起伏统称为非晶态材料的微结构。

借助晶体材料中常用的“晶体场”这一术语，那么，非晶态材料中，从原子尺度看，也类似地存在局域晶场效应。非晶态材料中某原子（或离子）处的局域晶场，指的是周围其他原子（或离子）产生的、在该原子（或离子）所在位置的不均匀的总电场。由于非晶态原子排布的无规则性，使得局域晶场的大小和取向是无规则分布的，从宏观上表现不出局域晶场的各向异性。而在晶体情况下，原子排布的长程有序结构使得各处的局域晶场大小和方向处处一样，所以宏观上具有各向异性。但是，如果非晶态材料中局域晶场不是完全无规的，而是具有某一倾向，那么也会在宏观上表现出局域晶场的各向异性影响。由于磁性电子自旋-轨道运动之间、轨道运动-晶场之间的耦合作用，原子（或离子）磁矩方向与局域晶场方向相关联，在各向异性的晶场中倾向于某一有利方向。所以，局域晶场的各向异性，能通过磁晶各向异性表现出来。磁晶各向异性是由材料成分晶体结构所决定的晶体本征特性，而非晶



黑色小圆表示硅原子；两种大圆表示钯原子  
图 4-20 Gaskell 三棱柱多面体模型 (a)  
及两个三棱柱单元的堆积 (b)



态材料中的宏观磁各向异性正是与制备过程中形成结构的局域晶场，也即微结构密切相关。

非晶态金属的微结构大致可分为两大类：几何微结构和化学微结构。

### (一) 几何微结构

非晶态金属的几何微结构大致包括密度的涨落、形貌的起伏和应变场的分布。

对于蒸发形成的薄膜材料，几乎所有的非晶态金属薄膜在淀积过程中都将形成各向异性的柱状微结构。这种柱状微结构是以贯穿整个薄膜的、直径约为  $50 \sim 350 \text{ \AA}$  的柱状区域构成。各柱状区周围被较薄的低密度的网状物所包围，这些网状物几乎是互相连着的。不同样品中的微结构尺度可以有所不同，然而其形状在各个样品中基本上是一样的。图 4-21 是 Gd-Co 非晶态薄的微结构形貌，这种典型的微结构形貌显示了密度涨落的特点。

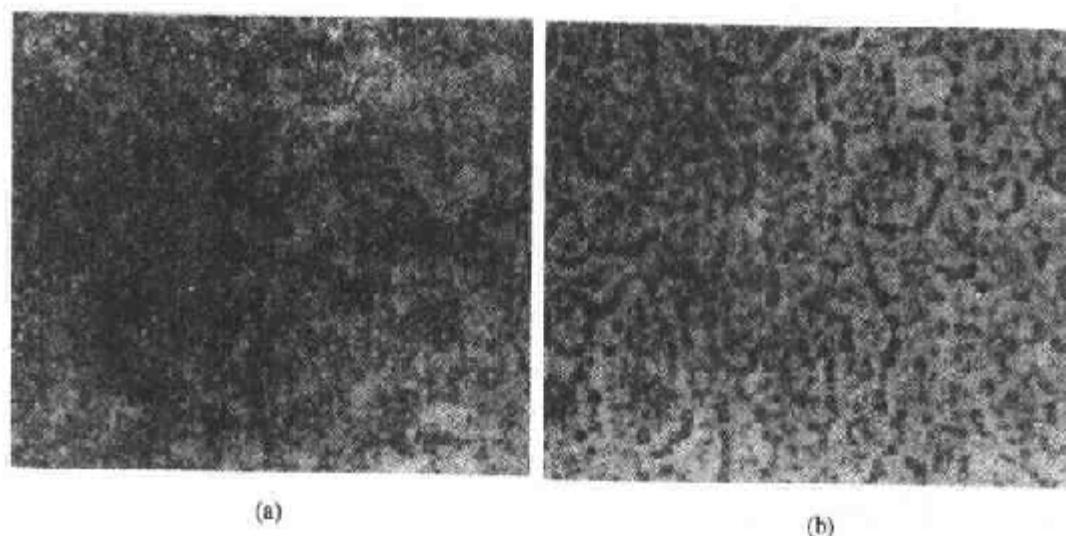


图 4-21 Gd-Co 非晶态薄的微结构  
(a) 聚焦状态下的形貌；(b) 过焦状态下的形貌

薄膜柱状微结构的形成是因为膜的淀积长大并不是各向同性的，而且在淀积过程中存在着自遮蔽现象。计算机模拟表明，不管是单元素的纯金属，还是双元素的合金膜，其原子排列都存在沿膜生长方向的链状分布，并将形成柱状结构。原子在所形成的薄膜上的可移动性小，是形成这种柱状微结构的一个必要条件。

由于高密度区域和低密度区域具有不同的磁化强度，薄膜内部所形成的这些密度涨落使微结构一般具有各向异性的形状，因而这种微结构通常具有磁各向异性。

非晶态金属中可以存在各种应力，利用蒸发或溅射等方法制备的非晶态金属薄膜中及利用液态金属急冷淬火方法获得的非晶态金属薄带中，内应力数值大致在  $10^8 \sim 10^9 \text{ N/m}^2$  范围。在利用离子注入法形成的非晶态金属内部，将产生高达  $10^9 \sim 10^{10} \text{ N/m}^2$  的内应力。物体中的应力分布一般要用张量场描述，而非晶态金属一般是薄带或薄膜形式，应力张量场在一级近似下可用二阶张量予以表示

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} \quad (4-17)$$

若取各处的主应力轴为坐标, 则非晶态金属中各处的应力张量具有对角张量形式

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 \\ 0 & \sigma_{22} \end{pmatrix} \quad (4-18)$$

非晶态金属中各处的主应力轴取向和相应的主应力分量  $\sigma_{11}$ 、 $\sigma_{22}$  的大小是不同的, 是位置坐标的连续函数。非晶态金属中各处的应力张量一般是各向异性的, 它将形成各向异性的应变张量场分布, 即在应力场的作用下, 非晶态金属中的原子排布发生了微小的各向异性的畸变。它破坏了非晶态金属中各处局域晶场分布的完全无规性, 使之具有某种倾向, 导致宏观上表现出磁各向异性。这种应变微结构磁各向异性与材料本身的磁致伸缩特性以及金属中存在的应力场是密切相关的, 这种关系可以用磁弹耦合能来描述。对于磁致伸缩和弹性性质都是各向同性的材料, 其磁弹耦合能量密度具有如下形式

$$E_s = -\frac{3}{2}\lambda \sum_{i=1}^3 \sigma_i r_i^2 \quad (4-19)$$

其中,  $\lambda$  是非晶态金属材料磁致伸缩系数,  $\sigma_i$  是主应力分量,  $r_i$  是磁化强度  $M$  相对于第  $i$  个主应力轴的方向余弦。

非晶态金属在制备过程中可能形成起伏不平的表面, 如单辊法制备中的金属表面冷凝坑蒸发膜及溅射膜由于自遮蔽效应引起的表面凹凸不平。这些形貌微结构的形状各向异性将对非晶态金属的磁各向异性及磁畴结构和运动有影响, 因而分析非晶态金属的磁各向异性及磁畴情况可以间接地说明其微结构的存在。

## (二) 化学微结构

非晶态金属的化学微结构包括成分不均匀、原子聚集和指向有序化所形成的微结构。在一定气氛的真空中蒸发或溅射, 或者在低真空中热处理, 都将在非晶态金属膜中形成某种成分不均匀性微结构。这种成分不均匀性是由气泡、偏析或氧化所形成的。薄膜低密度网状区中某些原子的含量可以同时随  $\sigma$  降低而减少, 如蒸发或溅射制备的 Gd-Co 薄膜中, 低密度网状区中的磁性 Gd 原子含量膜同时随  $\sigma$  降低而减少。薄膜中低密度网状区中的磁性 Gd 原子比较容易氧化, 这种氧化作用形成的成分不均匀性, 将加强薄膜内部密度涨落微结构的形状各向异性。

有些薄膜会在垂直于膜面的不同区域出现偏析, 形成不同浓度的微区。例如, 电沉积法获得的 Co-P 和 Co-Ni-P 非晶态合金膜由于成分不均匀的微结构表现出垂直各向异性, 沉积膜中存在具有垂直于膜面的高 Co 浓度和低 Co 浓度区域的柱状微结构, 这种成分涨落的尺度大约在  $10 \sim 1000 \text{ \AA}$  范围。

利用急冷淬火技术制备的非晶态金属薄带, 往往具有某种成分梯度分布, 它是随冷却过程中的温度梯度而出现的。

上述非晶态金属内部成分不均匀的各种微结构, 将对磁各向异性有所影响。

### (三) 磁各向异性与微结构

如前所述, 结构长程无序的非晶态金属应不具有任何磁各向异性。但是, 实际制备得的非晶态金属都具有一定的磁各向异性, 这是由于在制备过程 (包括某些热处理过程) 中, 形成了宏观上各向异性的各种微结构密度的涨落和成分的不均匀, 这种微结构密度的涨落和成分的不均匀将通过样品内部微结构的形状效应引起静磁各向异性, 这在薄膜样品中, 以及零磁致伸缩的或经过良好退火热处理的非晶态金属薄带中, 影响较为显著。形貌的起伏不平将通过表面退磁场影响薄带或薄膜的磁各向异性, 样品愈薄, 影响越大。绝大部分非晶态金属中存在大的内应力, 内应力场通过磁弹耦合效应将对非晶态金属磁各向异性有十分重要的贡献。这在制备状态下的非晶态金属薄带情况特别明显。

非晶态金属薄带的磁各向异性主要来自内应力场的各向异性。这种磁各向异性, 可能是内应力场产生的应变场微结构使各处局域晶场发生了倾向性的畸变引起的。由于非晶态金属不存在强的磁晶各向异性, 因而感生各向异性效应是十分显著的。它将对形成特定的技术磁性具有重要意义。表 4-2 列出了在不同方法制备得的非晶态金属中, 各种微结构磁各向异性的大致影响。

表 4-2 非晶态金属微结构对磁各向异性的贡献

磁各向异性贡献 非晶态金属	微结构	几何微结构			化学微结构		
		密度涨落	形貌起伏	应变场分布	成分不均	原子聚集	指面有序
	液淬法薄带	△	△	△△	△	△	△△
	汽相淀积薄膜	△	△	△	△△	—	△△
	溶液淀积薄膜	—	—	—	△△	—	△
	离子注入膜	—	—	△△	△	—	△

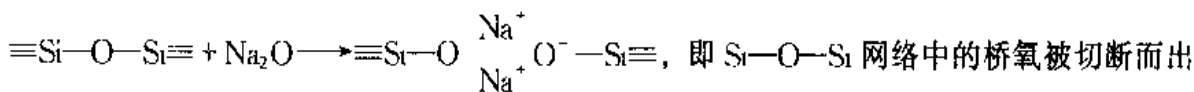
表中“△”表示微结构对磁各向异性有所贡献; “△△”表示有较大贡献。液淬法指的是液态金属急冷淬火技术, 包括通常的单辊法、双辊法等等; 汽相淀积包括蒸发与溅射; 溶液淀积包括电淀积和化学淀积。

一般来讲, 高温热处理将有利于非晶态金属均匀化, 结构涨落减弱, 应力-应变场等微结构消失, 从而使样品趋于各向同性。换言之, 高温热处理将使非晶态金属中磁各向异性大大减小。但是, 热处理温度如果过高, 则可能由于晶化的出现而产生磁晶各向异性。

非晶态金属由于不存在磁晶各向异性, 因而在技术磁化过程中微结构磁各向异性起着非常重要的作用, 对非晶态金属的技术磁性具有重大影响。与晶态金属比较, 非晶态金属磁各向异性有如下几个特点:

- (1) 非晶态金属的磁各向异性一般都比晶态金属的弱, 约小一至两个数量级。
- (2) 非晶态金属磁各向异性在各处都是单轴各向异性, 只有一个易轴方向。这不同于—

金属  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等) 网络改变离子氧化物, 它们也引入一定数量的氧离子, 这时,



现非桥氧,  $\text{Na}^+$  位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中, 作为整体玻璃来说是统计分布的, 结构模型如图 4-23 所示。但实际上, 这种  $\text{R}^+$ 、 $\text{R}^{2+}$  离子在网络结构中也具有一定的配位数。

综上所述, 对氧化物玻璃, 要形成稳定的网络结构应该满足如下四条规则:

- (1) 每个氧离子应当不与超过两个阳离子相连。
- (2) 氧多面体中, 阳离子的配位数为 4 或更小。即包围中心阳离子的氧离子数目是 3~4。
- (3) 氧多面体相互共角而不共棱不共面。
- (4) 形成连续空间结构网, 要求多面体至少有三个顶角与相邻多面体共用。

另外, 玻璃的组成不同, 即  $\text{O}/\text{Si}$  比不同, 离子团的聚合程度也不等。因而玻璃的无规则网络结构也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异, 可以是三维骨架, 也可以是二维层状结构或一维链状结构, 甚至是大小不等的环状结构, 也可能多种不同结构共存。

从结晶化学的离子配位关系来分析, 氧多面体相互间的连续排列, 玻璃结构中的近程范围可以有一定程度的规则区域; 根据金属离子在多面体间隙中的统计分布, 以及玻璃的许多特性, 如各向同性、物理性质随组成连续变化和没有固定熔点等, 说明玻璃中离子的排列总的来说是比较没有规则的, 因此无规则连续网络学说反映了玻璃内部结构近程有序, 远程无序的特点。

在传统玻璃中, 仍然可以用径向分布函数来描述玻璃的内部结构, 解释原子近邻的配位数等。瓦伦 (Warren) 等经过研究, 给出了石英玻璃和钠-硅玻璃的径向分布函数如图 4-24 所示。图中表示了测出的  $\text{M}-\text{O}$  (网络形成原子和邻近氧原子) 间的距离 (原子径向分布曲线上第一个极大值对应的原子核间距离  $r$  值), 以及该原子  $\text{M}$  的配位数 (极大值曲线下的面积)。从图 4-24 中, 对应  $\text{SiO}_2$  的一条曲线的第一个极大值, 可推算出  $\text{Si}-\text{O}$  间距为  $1.62 \text{ \AA}$ , 从峰下面积得出每个  $\text{Si}$  原子平均被 4 个氧原子包围。类似方法可算出  $\text{O}-\text{O}$  间距是  $2.65 \text{ \AA}$ 。

第二个极大值表示  $\text{Na}-\text{O}$  间距为  $2.35 \text{ \AA}$ , 与  $\text{Na}$  原子配位的  $\text{O}$  原子为  $4.9 \sim 7.1$ ,  $\text{Na}$  原子自由地分布于  $\text{Si}-\text{O}$  网络间隙中, 平均被  $5 \sim 7$  个  $\text{O}$  包围。随着原子径向距离的增加, 分布曲线中极大值逐渐模糊, 说明玻璃中近程有序部分约  $10 \sim 12 \text{ \AA}$ 。

氧化物玻璃中有三种类型的氧化物,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等氧化物都能形成四面体配位, 成为网络的基本结构单元, 属于网络形成剂。 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、

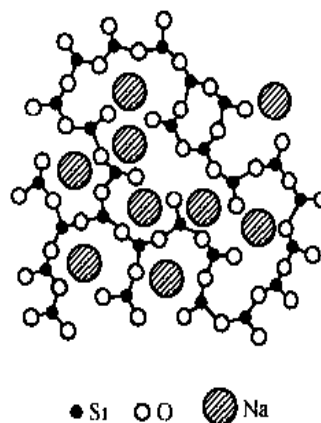
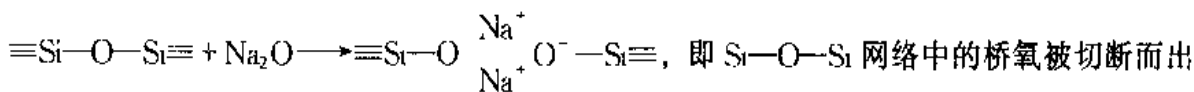


图 4-23  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃  
结构示意图



金属  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等) 网络改变离子氧化物, 它们也引入一定数量的氧离子, 这时,



现非桥氧,  $\text{Na}^+$  位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中, 作为整体玻璃来说是统计分布的, 结构模型如图 4-23 所示。但实际上, 这种  $\text{R}^+$ 、 $\text{R}^{2+}$  离子在网络结构中也具有一定的配位数。

综上所述, 对氧化物玻璃, 要形成稳定的网络结构应该满足如下四条规则:

- (1) 每个氧离子应当不与超过两个阳离子相连。
- (2) 氧多面体中, 阳离子的配位数为 4 或更小。即包围中心阳离子的氧离子数目是 3~4。
- (3) 氧多面体相互共角而不共棱不共面。
- (4) 形成连续空间结构网, 要求多面体至少有三个顶角与相邻多面体共用。

另外, 玻璃的组成不同, 即  $\text{O}/\text{Si}$  比不同, 离子团的聚合程度也不等。因而玻璃的无规则网络结构也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异, 可以是三维骨架, 也可以是二维层状结构或一维链状结构, 甚至是大小不等的环状结构, 也可能多种不同结构共存。

从结晶化学的离子配位关系来分析, 氧多面体相互间的连续排列, 玻璃结构中的近程范围可以有一定程度的规则区域; 根据金属离子在多面体间隙中的统计分布, 以及玻璃的许多特性, 如各向同性、物理性质随组成连续变化和没有固定熔点等, 说明玻璃中离子的排列总的来说是比较没有规则的, 因此无规则连续网络学说反映了玻璃内部结构近程有序, 远程无序的特点。

在传统玻璃中, 仍然可以用径向分布函数来描述玻璃的内部结构, 解释原子近邻的配位数等。瓦伦 (Warren) 等经过研究, 给出了石英玻璃和钠-硅玻璃的径向分布函数如图 4-24 所示。图中表示了测出的  $\text{M}-\text{O}$  (网络形成原子和邻近氧原子) 间的距离 (原子径向分布曲线上第一个极大值对应的原子核间距离  $r$  值), 以及该原子  $\text{M}$  的配位数 (极大值曲线下的面积)。从图 4-24 中, 对应  $\text{SiO}_2$  的一条曲线的第一个极大值, 可推算出  $\text{Si}-\text{O}$  间距为  $1.62 \text{ \AA}$ , 从峰下面积得出每个  $\text{Si}$  原子平均被 4 个氧原子包围。类似方法可算出  $\text{O}-\text{O}$  间距是  $2.65 \text{ \AA}$ 。

第二个极大值表示  $\text{Na}-\text{O}$  间距为  $2.35 \text{ \AA}$ , 与  $\text{Na}$  原子配位的  $\text{O}$  原子为  $4.9 \sim 7.1$ ,  $\text{Na}$  原子自由地分布于  $\text{Si}-\text{O}$  网络间隙中, 平均被  $5 \sim 7$  个  $\text{O}$  包围。随着原子径向距离的增加, 分布曲线中极大值逐渐模糊, 说明玻璃中近程有序部分约  $10 \sim 12 \text{ \AA}$ 。

氧化物玻璃中有三种类型的氧化物,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  等氧化物都能形成四面体配位, 成为网络的基本结构单元, 属于网络形成剂。 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、

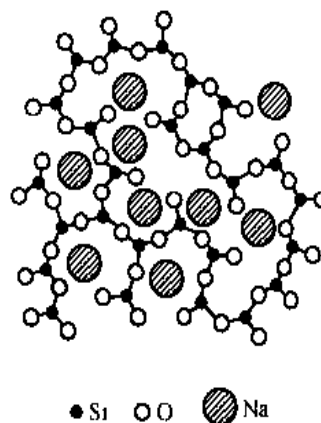


图 4-23  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃  
结构示意图



MgO、BaO 等氧化物，不能满足上述条件，本身不能构成网络形成玻璃，只能作为网络改变剂参加玻璃结构。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 等氧化物，配位数有 4 有 6，有时可在一定程度上满足以上条件形成网络，有时只能处于网络之外，成为网络改变剂，称为中间剂。

## (二) 玻璃结构的微晶子学说

最早于研究玻璃在软化温度下物理化学性质的变化中，发现硅酸盐玻璃在淬冷过程中所引起的折射率变化，不能单纯用玻璃内应力来解释，因而推断这种变化应该和玻璃内部结构的变化有关。

列别捷夫在研究硅酸盐光学玻璃的退火中，发现了玻璃折射率随温度变化曲线上 520℃ 附近的突变，将它解释为石英微晶在 520℃ 的同质异变。由于均相玻璃在小角度 X 射线下缺乏衍射这一

事实，列别捷夫提出了晶子的观点，且认为它不同于微晶，它是带有点阵变形的有序排列分散在无定形介质中，且从晶子到无定形区的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限。苏联波拉依-柯雪茨 (Порай-Кошниц) 等用 X 射线结构分析和玻璃物理性质变化等数据支持了该学说，认为邻近原子的第二、三层有高的有序性。近来，也有不少人将用微晶模型计算得到的干涉函数与实验测得的结果作了比较。兰德尔 (Randell) 于 1930 年提出了玻璃结构的微晶学说。因为一些玻璃的衍射花样与同成分的晶体相似，认为玻璃由微晶与无定性物质两部分组成。微晶具有正规的原子排列，并与无定性物质间有明显的界限，微晶尺寸为 1.0~1.5 nm，其含量占 80% 以上。长程有序消失主要是由于这些微晶的取向无序，由此可以说明为什么玻璃的衍射图形常是一些晕圈。总的来看，玻璃的微晶子学说与无规网络学说不同，微晶学说认为玻璃结构是一种不连续的原子集合体，也即微晶子分散在无定形介质中。玻璃结构的微晶学说的最大困难是确定微晶的大小和晶界处的结构处理。如果微晶大小为 1.0 nm 左右，则无明显的晶界及取向完全无序，那么与其他模型就取得一致。

随着微晶结构模型理论的发展，现在对玻璃微晶学说的认识是微晶子是晶格极不完整的，有序区域极微小的晶体。晶体可以是 [Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>]<sup>8-</sup>、[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup> 等独立原子团，或组成一定的化合物和固溶体等微观多相体，但还不具备真正晶体的固有特征。不同微晶的周围存在无序中间层，由微晶向无序区逐步过渡时，不规则性逐步增加。一种“微晶”可以通过中间层逐步过渡到另一种“微晶”，这就是近程有序和微现不均匀性的体现。

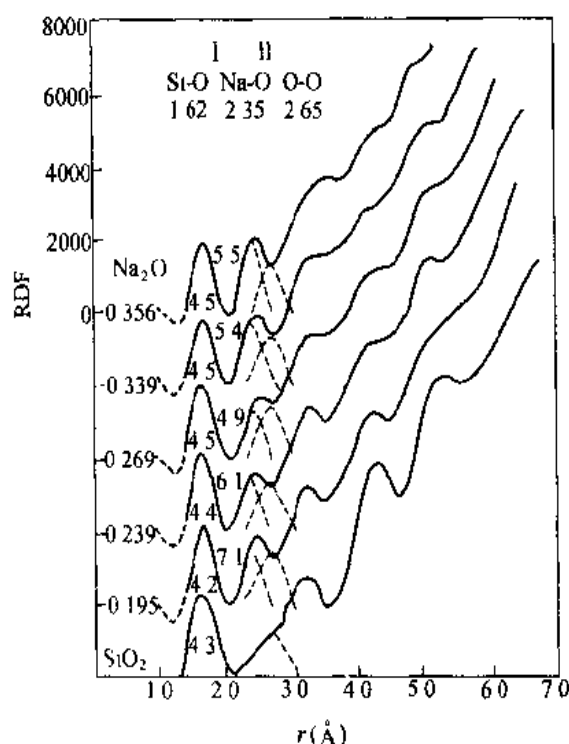


图 4-24 SiO<sub>2</sub> 及含不同组成 Na<sub>2</sub>O 玻璃的  
径向分布函数

无规则网络学说与微晶学说在各自提出的初期,都比较强调玻璃结构的某一方面。例如无规则网络学说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性;微晶学说则强调玻璃结构的微不均匀和有序性。随着研究进展,无规则网络学说将离子配位方式和相应的晶体比较,指出了近程范围离子堆积的有序性;微晶学说也注意了微晶之间的中间过渡层在玻璃中的作用。两者比较统一的看法是:玻璃具有近程有序,远程无序的结构特点。但在有序无序的比例和结构上还有争论。

### (三) 常见玻璃的微观结构

在实际玻璃系统的结构模型研究中,已经对一些玻璃进行了比较深入的探讨,下面就几种具体的氧化物玻璃结构模型进行讨论。

#### 1. 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃中最简单的结构是单组分石英玻璃,它是典型的玻璃形成剂,是其他硅酸盐玻璃的基础。石英玻璃以  $[\text{SiO}_4]$  四面体顶角相连成连续的三维网络,这些网络没有对称性和周期性。

瓦伦(Warren)和摩基(Mozzi)成功地测定了石英玻璃的双体分布函数曲线,示于图4-25。图中第一峰相应于Si—O间距  $1.62 \text{ \AA}$ ,第二峰近似O—O间距  $2.65 \text{ \AA}$ ,这两峰和石英晶体十分接近,峰宽符合氧原子围绕硅原子以四面体分布的结构,如图中的计算峰所示。第三峰相应于Si—Si间距  $3.12 \text{ \AA}$ ,它比其他两峰宽,系Si—O—Si键角分布所致。第四峰在  $4.15 \text{ \AA}$ ,是相应Si和第二个氧的峰。第五峰约在  $5.1 \text{ \AA}$ 处,是O和第二个O, Si和第二个Si的峰的组合。第六峰在约  $6.4 \text{ \AA}$ ,是Si和第三个O的峰。在不规则网络中再找不到其他峰。第三、四、五峰符合图4-26的键角分布。分布曲线极大值在  $144^\circ$ ;最小键角是  $120^\circ$ ,最大是  $180^\circ$ 。大部分键角最多相差  $\pm 10\%$ 。虽然键角分布的宽度足以和晶体区别开来,但和键角从  $90^\circ \sim 180^\circ$  完全没有规则的分布相比,还是窄的。说明石英玻璃结构的近程有序性,在几个四面体(相当于  $20 \sim 30 \text{ \AA}$ )以外就没有规则了。

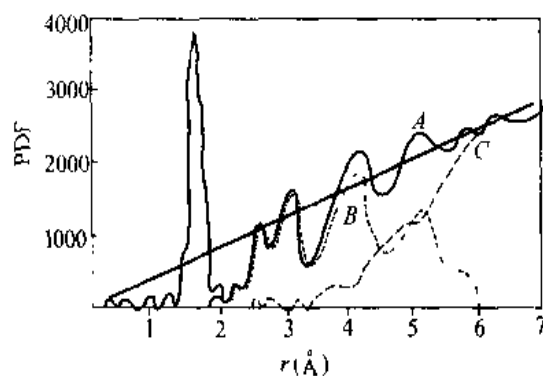


图4-25 石英玻璃的双体分布函数  
A—测量曲线; B—最近邻六个峰; C—A—B

硅酸盐玻璃中除了石英玻璃以外,还有二元、三元、多组元玻璃。二元中最重要的是碱金属和碱土金属硅酸盐玻璃,这些玻璃中  $\text{SiO}_2$  是网络形成剂,  $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$  是网络改变剂。 $\text{R}^+$  和  $\text{R}^{2+}$  离子会破坏Si—O网络,断裂氧桥,从而出现非桥氧离子。

当加入  $\text{RO}$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  直到  $\text{SiO}_2:\text{RO}$  (或  $\text{R}_2\text{O}$ ) = 1:1 以前,结构中硅氧网络依然存在,此时每个硅氧四面体至少仍和其他三个硅氧四面体相连,所以还能形成玻璃。玻璃中保留的主网络可能和石英玻璃中的不规则网络相似, Si—O 不规则网络中有些氧离子和一个 Si 离子键

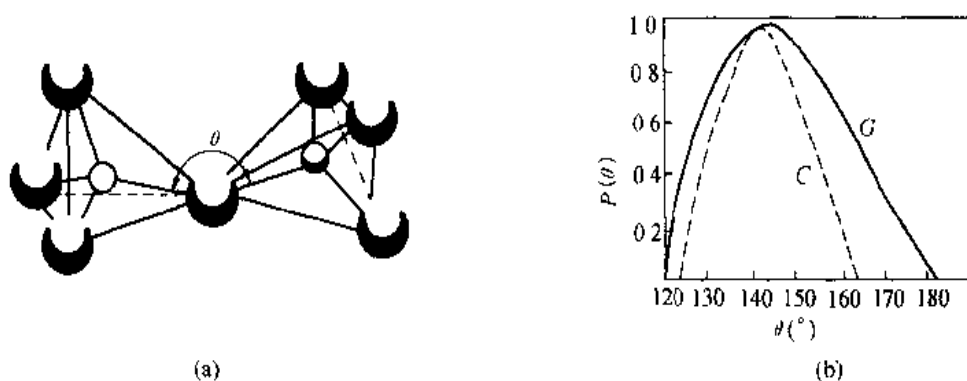


图 4-26

(a)  $[\text{SiO}_4]$  四面体  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角示意图; (b) 石英玻璃 G 和方石英晶体 C 的键角分布曲线

合, 有些和两个  $\text{Si}$  离子键合。 $\text{R}^+$  和  $\text{R}^{2+}$  离子在玻璃中的分布尚不确定, 根据 X 射线研究, 这些离子不均匀分布于玻璃之中, 其平均间距可能小于均匀分布于晶体的间距。

再增加  $\text{RO}$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  直到  $\text{RO}$  (或  $\text{R}_2\text{O}$ ) :  $\text{SiO}_2 = 2:1$  以后, 网络被破坏越甚, 某些  $\text{Si}-\text{O}$  四面体仅和其他两个四面体相连。加入  $\text{RO}$ 、 $\text{R}_2\text{O}$  越多, 玻璃的核化晶化速率也越快, 形成玻璃就越困难。当组成范围介于二硅酸盐 ( $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  或  $\text{RO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 和偏硅酸盐 ( $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  或  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 之间时, 可能以链状结构存在。当  $\text{R}^+$  浓度超过偏硅酸盐时, 主要结构将会是岛状, 环状和链状硅氧四面体。独立的硅氧四面体中非桥氧仅以弱的离子键  $\text{R}-\text{O}$  连接, 不能形成玻璃。

例如, 二元硅酸盐玻璃中的  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统, 54.5 mol%  $\text{K}_2\text{O}$  是玻璃形成界线。 $\text{K}_2\text{O}$  如继续增加, 则将破坏桥氧。同理在以下二元系统中, 玻璃形成的界线是:  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  中 40 mol%  $\text{BaO}$ ;  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  中 40 mol%  $\text{SrO}$ ;  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  中 56.7 mol%  $\text{CaO}$ 。

三元系统  $\text{RO}-\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中, 以常用的  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  为例, 实际玻璃中通常含  $\text{SiO}_2$  65%~75%, 是主要形成玻璃的骨架;  $\text{Na}_2\text{O}$  通常引入 12%~18%, 是助熔剂;  $\text{CaO}$  引入约 6%~9%, 能显著改善玻璃性能, 如增加化学稳定性等。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Na}^+$  虽都是网络改变剂, 但二价  $\text{Ca}^{2+}$  连接的非桥氧比一价  $\text{Na}^+$  牢固, 网络紧密度提高。

一般钠钙硅酸盐玻璃中还存在多种其他氧化物成分, 如  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等,  $\text{K}_2\text{O}$  对结构的影响和  $\text{Na}_2\text{O}$  相当,  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  相当, 都是网络改变剂性质, 处在骨架网络外的间隙中。值得注意的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 从结构观点来看,  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  可以互相替代, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  少量存在时, 大都以  $[\text{AlO}_4]$  进入网络和  $[\text{SiO}_4]$  一起形成骨架,  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  配位体形状相似。但由于  $[\text{AlO}_4]$  有多余负电价, 按结晶化学电中性原则, 必须吸引一价或二价正离子来保持平衡。当  $\text{Na}^+$  更多地被网络吸引时, 在一定程度上增加了网络致密性。这里  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  必须 = 1 或 > 1, 直到全部铝形成四配位  $[\text{AlO}_4]$ 。但如  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ , 部分

$\text{Al}^{3+}$  保留为高配位  $\text{AlO}_6$ ，就没有网络形成剂的性质，而成网络改变剂。

基于玻璃无规则网络结构的基本概念，并考虑玻璃中各原子或离子的相互依存关系，并便于比较玻璃的各种物理性能，可以引用一些基本结构参数来描述玻璃的网络特性，诸如  $X$  = 氧多面体的平均非桥氧数； $Y$  = 氧多面体的平均桥氧数； $Z$  = 包围一种网络形成正离子的氧离子数目，即网络形成正离子的配位数， $Z=3$  或  $4$ ； $R$  = 玻璃中全部氧离子与全部网络形成离子数之比，例如  $\text{SiO}_2$  的  $R=2$ 。又如玻璃含 12 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，10 mol%  $\text{CaO}$  和 78 mol%  $\text{SiO}_2$ ，则： $R = \frac{12 + 10 + 156}{78} = 2.28$ 。四个参数之间的关系是

$$\left. \begin{array}{l} X + Y = Z \\ X + \frac{1}{2}Y = R \end{array} \right\} \text{也即} \left. \begin{array}{l} X = 2R - Z \\ Y = 2Z - 2R \end{array} \right\} \quad (4-21)$$

在硅酸盐玻璃中，氧多面体是硅氧四面体  $Z=4$ ，则

$$X = 2R - 4; \quad Y = 8 - 2R \quad (4-22)$$

结构参数的计算如下：

(1) 石英玻璃 ( $\text{SiO}_2$ ) 四价  $\text{Si}$  的配位数  $Z=4$ ，氧与网络形成剂的比例  $R=2$ ，则  $X = 2R - 4 = 4 - 4 = 0$ ， $Y = 8 - 2R = 8 - 4 = 4$ ，说明所有的氧离子都是桥氧，四面体的所有顶角都是共有。

(2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  玻璃  $Z=4$ ， $R=3/1=3$ ， $X = 2R - 4 = 6 - 4 = 2$ ， $Y = 8 - 2R = 8 - 6 = 2$ ，在一个四面体上只有两个氧是桥氧的，其余两个氧是非桥氧、断开的。

上述例子比较简单，实际玻璃中出现的离子不一定是典型的网络形成剂或改变剂。例如  $\text{Al}^{3+}$ ，当  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$  时， $\text{Al}^{3+}$  占有  $[\text{AlO}_4]$  四面体中心。因此，这时每引入一个网络形成正离子  $\text{Al}^{3+}$  将引入 1.5 个氧，结果使结构中非桥氧转变为桥氧。

不同釉和珐琅的  $R$  一般在 2.25~2.75 的范围。

钠钙硅酸盐玻璃的  $R=2.4$ 。

比较上述的  $\text{SiO}_2$  玻璃和  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  玻璃的结构参数  $Y$ ， $Y$  越大，网络连接越紧密；反之， $Y$  越小，网络连接越疏松，网络空穴越大，网络改变离子在网络空穴中越易移动。对硅酸盐玻璃来说， $Y < 2$  时不可能有三维网络，因为四面体间公有的桥氧数少于 2，结构多半是不同长度的四面体链。

过渡离子  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等一般不能精确确定  $R$  值，实际计算中列入网络改变剂，计算的  $Y$  值要比实际的  $Y$  值小。当玻璃中含有较大比例的过渡离子，如加  $\text{PbO}$  可加到 80%，它和正常玻璃相反， $Y < 2$  时，结构的连贯性并没有降低，反而在一定程度上加固了玻璃的结构。这是因为  $\text{Pb}^{2+}$  不仅只是通常认为的网络改变离子，由于其可极化性很大，在高铅玻璃中， $\text{Pb}^{2+}$  还可能让  $\text{SiO}_2$  以分立的  $[\text{SiO}_4]$  集团沉浸在它的电子云中间，保障了一定的内聚力。这种玻璃称为“逆性玻璃”或“反向玻璃”。“逆性玻璃”的提出，使连续网络结构理论得到了补充和发展。



上述结构参数除了用于硅酸盐玻璃外，也可用于其他玻璃。

## 2. 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃的结构和硅酸盐不同， $B_2O_3$  是一种很好的网络形成剂，和  $SiO_2$  一样也能单独形成氧化硼玻璃。以  $[BO_3]$  三角体作为基本结构单元  $Z=3$ ， $R=3/2=1.5$ ，其他两个结构参数  $X=2R-Z=3-3=0$ ， $Y=2Z-2R=6-3=3$ 。因此在  $B_2O_3$  玻璃中， $[BO_3]$  三角体的顶角也是共有的。但是这些三角体在结构中怎样连接尚未清楚。根据核磁共振、红外和喇曼光谱分析以及其他物理性质推论，由 B 和 O 交替排列的平面六角环的 B—O 集团是  $B_2O_3$  玻璃的重要基元，这些环通过 B—O—B 链连成三维网络，如图 4-28(a) 所示。

瓦伦等测定 B—O 组的双体分布函数曲线。峰值对应不同的原子间距，第一峰表示 B—O 间距  $1.37 \text{ \AA}$ ，和硼酸盐晶体的三配位相同，比四配位的  $1.48 \text{ \AA}$  值小。第二个峰得出 O—O 间距是  $2.40 \text{ \AA}$ ， $B_2O_3$  玻璃双体分布函数与硼氧三元环中的原子间距对比图如图 4-27，证实了三元环集团的存在。从  $800^\circ\text{C}$  的高温下曲线的最大值发生改变这一点看，特别对第三近邻及以后的峰，出现更大的变化，说明硼氧三元环在高温下是不稳定的，有人提出这种玻璃随温度升高，其结构将发生如图 4-28 所示的变化。从图 4-28 可以看出，在低温时  $B_2O_3$  玻璃结构是由桥氧连接的硼氧三角体和硼氧三元环形成的向两度空间发展的网络，属于层状结构。由于键角可以比较大的改变，故层可能交迭、卷屈或分裂成复杂的形式，如图 4-28(a)。在温度较高时，则转变成链状结构，它是由两个三角体在两个顶角上相连接（即以一条边相接）而形成的结构单元通过桥氧连接而成的，如图 4-28(b)。图 4-28(c) 的结构模型相当于更高温度的状态，其中包含蒸气状态。每一对三角体均共用三个氧，两个硼原子则处于三个氧原子平面之外的平衡位置。这些双锥体可以通过氧原子的两个未耦合的电子和硼接受体特性的互相作用结合成短链。图 4-28(a) 的六角环中 B—O—B 键角是  $120^\circ$ ，环间 B—O—B 键角是  $130^\circ$ ，连接环的键是不定向无规则的。

这种连环结构和石英玻璃硅氧四面体的不规则网络很不相同，B—O 三角体周围空间并不完全被邻接的三角体所充填，两个原子接近的可能性较小，这种结构和  $B_2O_3$  的任何晶体结构都不同。

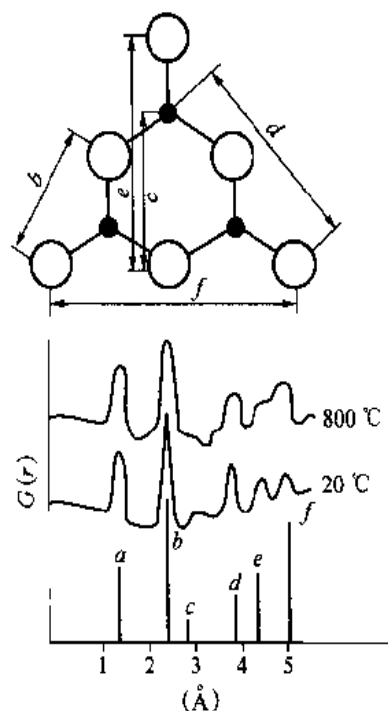


图 4-27  $B_2O_3$  玻璃双体分布函数与硼氧三元环中的原子间距对比图



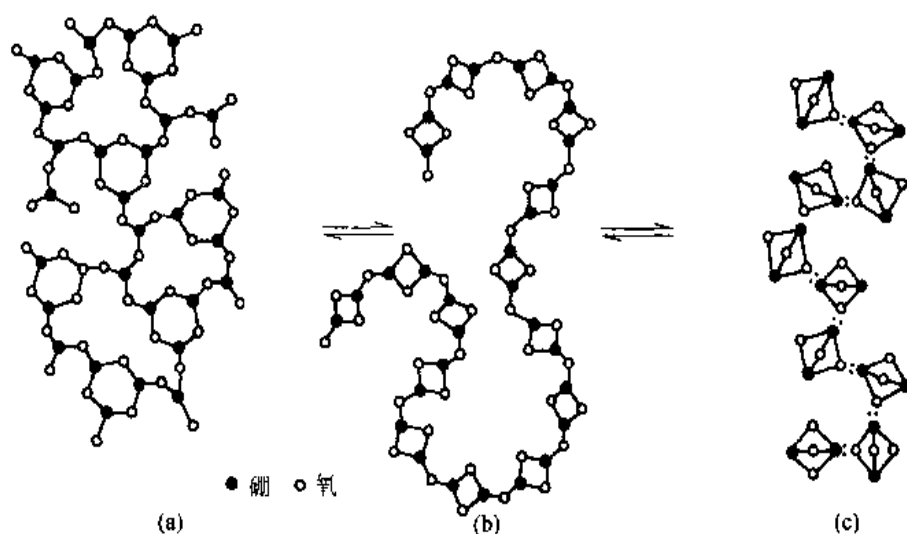


图 4-28  $B_2O_3$  玻璃在不同温度下的结构模型

在  $B_2O_3$  中加入  $R^+$ ，情况就比较复杂，开始加  $R_2O$  时，和硅酸盐相反，非但不破坏桥氧，反而会加固网络， $Y$  不变小，而是增加。这是  $B_2O_3$  中在开始加  $R_2O$  时会增加硼配位数，使一部分硼变成  $[BO_4]$ ，另一部分仍为三角体配位。实验证明，碱金属氧化物给出了“游离氧”，正是这种“游离氧”使硼由三角体变为四面体。瓦伦研究了  $Na_2O-B_2O_3$  玻璃的径向分布函数，给出了当  $Na_2O$  含量从 10.3% 增到 30.8% 时， $B-O$  间距由  $1.37 \text{ \AA}$  增至  $1.48 \text{ \AA}$ ，达饱和区域界限，这时  $Y$  应为最大。这是由于硼氧四面体  $[BO_4]$  带有负电，四面体间不能直接相连，必须通过不带电的三角体  $[BO_3]$  连接，方能使结构稳定。再加  $Na_2O$  ( $Na_2O \text{ mol\%} > 30\%$ ) 时，“游离氧”不能增加  $[BO_4]$  数，而像在硅酸盐玻璃中一样将破坏桥氧，打开网络，形成非桥氧。这时  $Y$  值将随  $R_2O$  的含量增加而下降。硼硅酸盐玻璃随

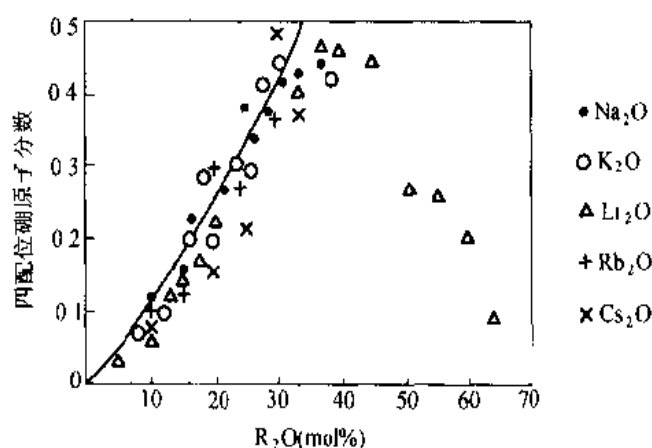


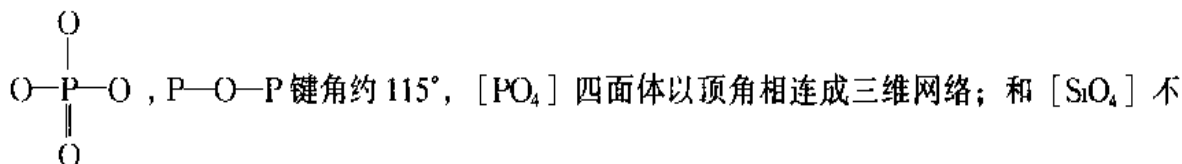
图 4-29 四配位硼原子分数与碱金属氧化物摩尔百分数关系

$R_2O$  的含量增加而引起以  $[BO_4]$  四面体结合的 B 原子分数变化如图 4-29 所示。图中平滑曲线表示随  $R^+$  离子而加入的每一个氧使两个三角体变成四面体。这种转变在  $R_2O$  浓度为 30 mol% 时为最大, 超过此浓度范围时, 由实验测得的四配位 B 的分数明显地离开所示曲线, 这表明产生了非桥氧。

硼硅酸盐玻璃中, 由于含  $SiO_2$ ,  $[BO_4]$  虽不能彼此直接连接, 但这里可以同  $[SiO_4]$  相连。要使 B 全部在硼硅酸盐玻璃中进入坚固的四配位结构网络 (即使部分 B 成  $[BO_3]$  低配位结构), B 在硼硅酸盐玻璃中的含量有一定极限。硼硅酸盐玻璃中一般  $SiO_2 = 79 \text{ wt}\% \sim 80 \text{ wt}\%$ ,  $B_2O_3 \approx 12\%$ 。硼硅酸盐玻璃中, 也同样会出现硼反常现象。

### 3. 磷酸盐玻璃

磷酸盐玻璃中 P 与 O 构成的磷氧四面体  $[PO_4]^{3-}$  是磷酸盐玻璃的网络构成单元。磷是五价离子, 和  $[SiO_4]$  四面体不同的是,  $[PO_4]$  四面体的四个键中有一个构成双键,



同的是, 双键的一端没有和其他四面体键合, 因此每个四面体只和 3 个四面体而不是 4 个四面体连接, 如图 4-30 所示。磷氧 ( $P_2O_5$ ) 玻璃结构是由分子  $P_4O_{10}$  所组成, 分子之间由范德瓦耳斯力连接。有人认为,  $P_2O_5$  玻璃与  $B_2O_3$  玻璃类似, 也是层状结构, 如图 4-31 所示, 层之间由范德瓦耳斯力维系在一起。当加入网络改良剂如  $R_2O$  时, 如  $Na_2O$  的加入, 玻璃结构将从层状转变为链状, 链之间有  $Na-O$  离子键结合在一起。随  $R_2O$  的加入, 磷酸盐的网络和硅酸盐网络一样被破坏, 如在  $R_2O:P_2O_5 = 1:1$  的偏磷酸盐玻璃中, 每个  $[PO_4]$  和两个四面体连接, 形成长链结构  $Na_{n+2}P_nO_{2n+1}$ 。  $R_2O$  再增加, 链的平均长度降低, 甚至

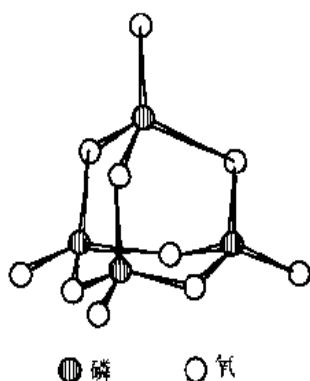


图 4-30  $P_4O_{10}$  分子结构示意图

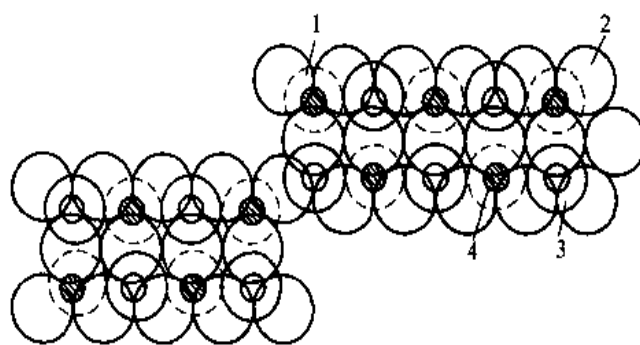


图 4-31  $P_2O_5$  玻璃的层状结构

1—平面图下面的氧, 2—平面图中的氧; 3—平面图上面的氧; 4—磷

出现  $\text{PO}_4$  环— $(\text{NaPO}_3)_n$ 。二元碱磷酸盐玻璃和二元碱硅酸盐玻璃有两个共同点：①结构单元都是四面体；②加入修饰氧化物都导致非桥氧增加。但在  $\text{RO}-\text{P}_2\text{O}_5$  系统玻璃中情况却不同，当  $\text{RO}$  含量为 0~50% (分子) 范围内时，随着  $\text{RO}$  含量的增加，有人认为不是使磷氧网络的断裂，而是使结构趋于强固。

有人曾研究过钙磷酸盐玻璃 (含  $\text{CaO}$  42% 和 49%)，发现四分之一的  $\text{P}-\text{O}$  键是  $\pi$  键 (双键)。 $\text{CaO}$  含量少的， $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  键多。

#### 4. 锗酸盐玻璃

锗酸盐玻璃是由  $[\text{GeO}_4]$  四面体构成的不规则网络，很像石英玻璃。根据 X 射线研究， $\text{GeO}_2$  中加  $\text{R}_2\text{O}$  后  $\text{Ge}$  的配位数可以由  $4 \rightarrow 6$ ， $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$  键角平均值是  $138^\circ$ ， $\text{GeO}_2$  玻璃的不规则性主要体现在一个四面体相对另一四面体旋转角度的不同，这是不规则四面体网络的第二种类型。

### 二、玻璃的转变

玻璃熔体自高温逐渐冷却时，要通过一个过渡温度区，在此区域内玻璃从典型的液体状态逐渐转变为具有固体各项性质 (即弹性、脆性等) 的物体。这一区域称之为转变温度区。一般以通用符号  $T_i$  和  $T_g$  分别表示玻璃转变温度区的上下限：

$T_i$ ——通称膨胀软化温度；

$T_g$ ——通称转变温度。

上述两个温度均与试验条件有关，因此一般以粘度作为标志，即  $T_i$  相当于  $\eta = 10^{8-10} \text{Pa}\cdot\text{s}$  时的温度， $T_g$  相当于  $\eta = 10^{12-4} \text{Pa}\cdot\text{s}$  时的温度。

在  $T_i$  和  $T_g$  转变温度范围内，由于温度较低，粘度较大，质点之间将按照化学键和结晶化学等一系列的要求进行重排，是一个结构重排的微观过程。因此玻璃的某些属于结构灵敏的性能都出现明显的连续反常变化，而与晶体熔融时的性质突变有本质的不同，如图 4-32 所示，其中  $G$  表示热焓，比容等性质； $dG/dT$  表示其对温度的导数，如热容、线膨胀系数等； $d^2G/dT^2$  表示与温度二阶导数有关的各项性质，如导热系数、机械性质等。

曲线均有三个线段：低温线段和高温线段，其性质几乎与温度变化无关；中间线段，其性质随温度而急速改变。 $T_g-T_i$  温度区间

的大小决定于玻璃的化学组成。对一般玻璃来说，这一温度区间的变动范围由几十度到几百度。在  $T_g-T_i$  范围内及其附近的结构变化情况，可以从三个温度范围来说明：

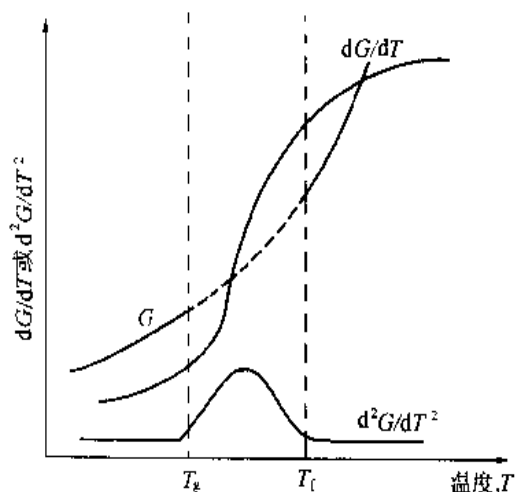


图 4-32 玻璃在转变温度范围的性质变化

在  $T_f$  以上, 由于此时温度较高, 玻璃粘度相应较小, 质点的流动和扩散较快, 结构的改变能立即适应温度的变化, 因而结构变化几乎是瞬时的, 经常保持其平衡状态。因而在这一温度范围内, 温度的变化快慢对玻璃的结构及其相应的性能影响不大。

在  $T_g$  以下, 玻璃基本上已转变为具有弹性和脆性特点的固态物质, 温度变化的快慢, 对结构、性能影响也相当小。当然, 在这一温度范围 (特别是靠近  $T_g$  时) 玻璃内部的结构组团间仍具有一定的永久位移的能力。如在这一阶段热处理, 在一定限度内仍可以清除以往所产生的内应力或内部结构状态的不均匀性。但由于粘度极大, 质点重排的速度很低, 以至实际上不可能觉察出结构上的变化, 因此, 玻璃的低温性质常常落后于温度。这一区域的粘度范围相当于  $10^{12} \sim 10^{13.5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$  之间。这个温度间距一般称为退火区域。低于这一温度范围, 玻璃结构实际上可认为已被“固定”, 即不随加热及冷却的快慢而改变。

在  $T_f - T_g$  范围内, 玻璃的粘度介于上述两种情况之间, 质点可以适当移动, 结构状态趋向平衡所需的时间较短。因此玻璃的结构状态以及玻璃的一些结构灵敏的性能, 由  $T_f - T_g$  区间内保持的温度所决定。当玻璃冷却到室温时, 它保持着与这一温度区间的某一温度相应的平衡结构状态和性能。这一温度也就是图尔 (Tool) 提出的著名的“假想温度”。

图尔认为, 玻璃的结构状态可用温度函数  $\tau$  的形式来定,  $\tau$  即为假想温度。当玻璃冷却到此温度时, 其密度等数值不再随时间变化。如果玻璃在实际温度  $T$  时就已经处于平衡结构, 则假想温度就等于实际温度, 有  $T = \tau$ 。基于这点, 可以用玻璃样品实际温度和假想温度  $\tau$  之差来表示偏离平衡的量度。一般淬火玻璃的假想温度高, 退火玻璃的假想温度低, 玻璃在室温时,  $\tau$  远大于  $T$ 。

图尔给出, 在恒定温度下, 玻璃态的假想温度  $\tau$  随时间的变化速率  $d\tau/dt$  和过冷或过热度 ( $T - \tau$ ) 以及流动度 ( $e^{T/g} e^{\tau/h}$ ) 成比例。其中  $g$ 、 $h$  为常数,  $\tau$  为假想温度,  $T$  为实际温度。用公式表示如下

$$\frac{d\tau}{dt} = A \cdot e^{T/g} e^{\tau/h} (T - \tau) \quad (4-23)$$

式中  $(T - \tau)$  是趋向平衡的推动力。

总之, 在转变温度范围内, 温度越低, 结构达到平衡所需的时间越长, 即滞后时间越长。冷却速度越快, 结构可用来平衡的时间就越短, 则假想温度也就越高。

### 三、玻璃化的条件

#### (一) 热力学与动力学条件

从热力学角度来看, 玻璃态物质 (较之相应结晶态物质) 具有较大的内能, 因此它总是有降低内能向晶态转变的趋势, 所以通常说玻璃是不稳定的或亚稳的, 在一定条件下 (如热处理) 可以转变为多晶体。传统玻璃一般是从熔融态冷却而成, 在足够高温的熔制条件下, 晶态物质中原有的晶格和质点的有规则排列被破坏, 发生键角的扭曲或断键等一系列无序化现象, 它是一个吸热的过程, 体系内能因而增大。然而在高温下,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  中的

-  $T\Delta S$ 项起主导作用，而代表焓效应的  $\Delta H$  项居于次要地位，就是说溶液熵对自由能的负贡献超过热焓  $\Delta H$  的正贡献，因此体系具有最低自由能组态，从热力学上说熔体属于稳定相。当熔体从高温降温，情况发生变化，由于温度降低， $-T\Delta S$  项逐渐转居次要地位，而与焓效应有关因素（如离子的场强、配位等）则逐渐增强其作用。当降到某一定温度时（例如液相点以下）， $\Delta H$  对自由能的正贡献超过溶液熵的负贡献，使体系自由能相应增大，从而处于不稳定状态。故在液相点以下，体系往往通过分相或析晶的途径放出能量，使其处于低能量的稳定态。一般说同组成的晶体与玻璃体的内能差别愈大，玻璃愈容易结晶，即愈难以生成玻璃。

然而实际情况下，玻璃却能稳定地存在下来，这主要是由于玻璃转变的动力学条件所决定的。

从动力学的角度讲，析晶过程必须克服一定的势垒，包括成核所需建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。如果这些势垒较大，尤其当熔体冷却速度很快时，粘度增加甚大，质点来不及进行有规则排列，晶核形成和长大均难以实现，从而有利于玻璃的形成。事实上如果将熔体缓慢冷却，最好的玻璃生成物（如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等）也可以析晶；反之，若将熔体快速冷却，使冷却速度大于质点排列成为晶体的速度，即使是金属现在也能保持其高温的无定形态。

因此从动力学的观点看，生成玻璃的关键是熔体的冷却速度（即粘度增大速度），故在研究物质的玻璃生成能力时，都必须指明熔体的冷却速度和熔体数量（或体积）的关系，因为熔体的数量大，冷却速度小；数量小则冷却速度大。有不少人曾经设想过多种表征冷却速度的标准，来衡量玻璃的生成能力，例如乌尔曼（D. R. Uhlmann）提出的  $3T$  图，是现在用得最多的判定方法之一。

所谓  $3T$  图，是通过  $T-t-T$ （即温度-时间-转变）曲线法，以确定物质形成玻璃的能力大小。在考虑冷却速度时，必须选定可测出的晶体大小，即某一熔体究竟需要多快的冷却速度，才能防止生成能被测出的结晶。据估计，玻璃中能测出的最小晶体体积与熔体之比大约为  $10^{-6}$ （即容积分率  $V_L/V = 10^{-6}$ ）。由于晶体的容积分率与描述成核和晶体长大过程的动力学参数有密切的联系，为此提出了熔体在给定温度和给定时间条件下，微小体积内的相转变动力学理论。作为均匀成核过程（不考虑非均匀成核），在时间  $t$  内单位体积的结晶  $V_L/V$  描述如下

$$\frac{V_L}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_r u^3 t^4 \quad (4-24)$$

式中， $I_r$  为单位时间内成核数目（即晶核形成速度）； $u$  为晶体生长速度。

$$u = \frac{L(T_m - T)}{3\pi a^2 \eta T_m} \quad (4-25)$$

式中， $T_m$  为熔点； $L$  为  $T_m$  时的熔融热； $a$  为晶格常数； $\eta$  为  $T_m$  附近的粘度。



$$I_r = k \exp\left(\frac{\Delta G^*}{R\Gamma}\right) \quad (4-26)$$

式中,  $k$  为决定于温度的系数;  $\Delta G^*$  为形成临界晶核的功。

$$\Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3 V^2 T_m^2}{3L^2(\Delta T)^2} \quad (4-27)$$

式中,  $V$  为液体的分子体积;  $\gamma$  为表面张力;  $\Delta T$  为实际温度和熔点  $T_m$  之差。

在作  $T-T-T$  曲线时, 必须选择一定的结晶容积分率 (即  $V_c/V = 10^{-6}$ )。利用测得的动力学数据, 并通过公式 (4-24)、(4-25)、(4-26) 和 (4-27), 可以定出某物质在某一温度形成结晶容积分率所需的时间, 并可得到一系列温度所对应的时间, 从而作出 “ $T-T-T$  图”。由于成核速度与温度的对应关系计算不很可靠, 实际上, 成核速度一般由实验求得。

图 4-33 是  $\text{SiO}_2$  的 “ $T-T-T$ ” 图。从图可看出, 利用  $T-T-T$  图和公式 (4-24), 就可以得出为防止产生一定容积分率 (即  $V_c/V = 10^{-6}$ ) 结晶的冷却速度。由  $T-T-T$  曲线 “鼻尖” 之点可粗

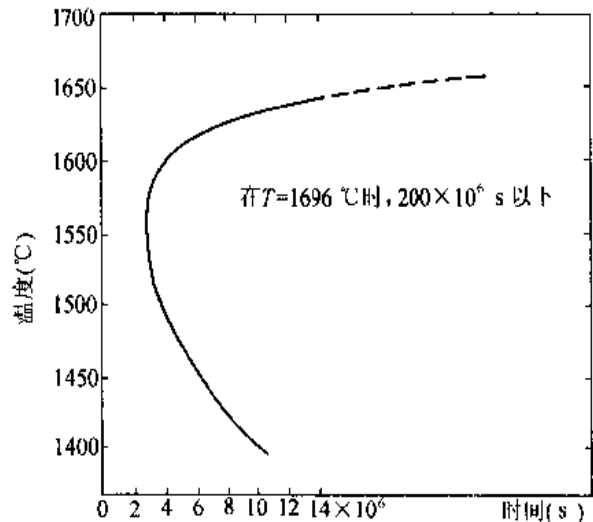


图 4-33  $\text{SiO}_2$  的  $T-T-T$  曲线  
(结晶容积分率 =  $10^{-6}$ )

略求得该物质形成玻璃的临界冷却速度  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c$ , 该临界冷却速度由下式表示之

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_N}{\tau_N} \quad (4-28)$$

式中,  $\Delta T_N = T_m - T_N$ ,  $T_N$  为  $T-T-T$  曲线 “鼻尖” 之点的温度;  $\tau_N$  为  $T-T-T$  曲线 “鼻尖” 之点的时间。

样品的厚度直接影响到样品的冷却速度, 因此过冷却形成玻璃的样品厚度是另一个描述玻璃形成能力的参数, 如不考虑样品表面的热传递, 则样品的厚度  $Y_c$  大致有如下的数量级

$$Y_c \approx (D_{th} \cdot \tau_N)^{\frac{1}{2}} \quad (4-29)$$

式中,  $D_{th}$  为样品的热扩散系数。

关于玻璃生成的动力学观点的表达方式很多, 下列两种物理化学因素是主要的:

(1) 为了增加结晶的势垒, 在凝固点 (热力学熔点  $T_m$ ) 附近的熔体粘度的大小, 是决定能否生成玻璃的主要标志。

(2) 在相似的粘度-温度曲线情况下, 具有较低的熔点, 即  $T_g/T_m$  值较大时, 玻璃态易于获得。表 4-3 列出一些化合物的物理化学性质和生成玻璃的性能。

从表 4-3 可以看出, 随熔点的粘度  $\eta$  上升, 化合物生成玻璃的冷却速度 ( $dT/dt$ ) 减小, 即冷却速度较小 (与其他化合物对比) 也能生成玻璃。

表 4-3 某些化合物的物理化学性质和玻璃生成性能

性 能	化 合 物						
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Se	BeFe
$T_m$ (°C)	1710	1115	450	2050	280	225	540
$\eta$ ( $T_m$ ) (Pa·s)	$10^6$	$10^5$	$10^4$	0.06	$10^4$	$10^2$	$10^5$
$E_i$ (kcal/mol)	120	73	38	30	54	44	73
$T_g/T_m$	0.74	0.67	0.72	约 0.5	0.75	0.65	0.67
$dT/dt$ (°C/s)	$10^{-5}$	$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^3$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$
$K(T_m)$ ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-6}$	15	$10^{-5}$	$<10^{-5}$	$10^{-8}$

## (二) 结晶化学条件

熔体自高温冷却, 原子、分子的动能减小, 它们必将进行聚合并形成大阴离子 [如  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$  层;  $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$  链等], 从而使熔体粘度增大。一般认为, 如果熔体中阴离子集团是低聚合的, 就不容易形成玻璃。因为结构简单的小阴离子集团 (特别是离子), 便于位移、转动, 容易调整成为晶体, 而不利于形成玻璃。反之, 如果熔体中阴离子集团是高聚合的, 例如形成具有三度空间的网络或二度空间的层状、一度空间链状结构的大阴离子 (在玻璃中通常三者兼而有之, 相互交迭), 这种错综复杂的网络, 由于位移、转动、重排困难, 所以不易调整成为晶体, 即容易形成玻璃。例如氯化钠熔体是由自由的  $\text{Na}^+$  离子与  $\text{Cl}^-$  离子构成, 在冷却过程中, 很容易排列成为 NaCl 晶体, 不利于生成玻璃。而  $\text{SiO}_2$  熔体是一种高聚合的三度空间网络的大阴离子, 因此在冷却过程中, 由于网络大, 熔体结构复杂, 转动、重排都很困难, 结晶激活能力较大, 故不易调整成为晶体, 玻璃形成能力很大。 $\text{B}_2\text{O}_3$  熔体是一种链状结构, 由于阴离子集团聚合程度较高, 在冷却过程中, 也不易排列成为晶体, 易于形成玻璃。但熔体的阴离子集团的大小并不是能否形成玻璃的必要条件, 低聚合的阴离子因特殊的几何构型或因其间有某种方向性的作用力存在, 只要析晶激活能比热能相对大得多, 都有可能成为玻璃。

对于无机玻璃, 因凝固点 ( $T_m$ ) 一般较高, 大阴离子应该是重要条件之一。

除了阴离子团产生的影响外, 化学键的性质对玻璃的形成也有重要的作用。化学键是表示原子间的作用力, 一般分为金属键、共价键、离子键、氢键及范德瓦耳斯键五种形式。但这五种键不是绝对的, 例如共价键与离子键, 共价键与金属键之间有过渡形式。

离子键没有方向性和饱和性, 故离子倾向于紧密排列, 原子间相对位置容易改变, 因此

离子相遇组成晶格的几率比较大，故离子化合物的析晶激活能不大，容易调整成为晶体。例如离子键化合物  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}_2$  等在熔融状态时，以单独离子存在，流动性很大，在凝固点靠库伦力迅速组成晶格。

共价键有方向性与饱和性，作用范围较小。但是单纯共价键的化合物大都为分子结构，而作用于分子间的为范德瓦耳斯力，由于范德瓦耳斯力无方向性，组成晶格的几率比较大，一般容易在冷却过程中形成分子晶格，所以共价键化合物一般也不易形成玻璃。

金属键无方向性、饱和性，金属结构倾向于最紧密排列，在金属晶格内形成一种最高的配位数（12），原子间相遇组成晶格的几率最大，因此最不容易形成玻璃。

从以上分析可见，比较单纯的键型如金属键、离子键化合物在一般条件下不容易形成玻璃，而纯粹的共价键化合物也难以形成玻璃。当离子键和金属键向共价键过渡时，形成由离子-共价、金属-共价混合键所组成的大阴离子时，就最容易形成玻璃。例如离子与共价键的混合键（极性共价键），既具有离子键易改变键角，易形成无对称变形的趋势，又具有共价键的方向性及饱和性，不易改变键长和键角的倾向。前者造成玻璃的长程无序；后者赋予玻璃短程有序，因此极性共价键化合物较易形成玻璃。例如具有极性共价键的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  等都容易形成玻璃。

此外，根据许多实验数据来看，化学键的强度对熔体能否冷却成为玻璃也有重要的影响。有人认为熔体具有“大分子”结构。熔体析晶必须破坏熔体内原有的化学键，使质点位移，建立新键，调整为具有晶格排列的结构，由于化学键强大者不易破坏，难以调整成为有规则的排列，因而易于生成玻璃。为此可以用单键强度（即  $\text{MO}_x$  的解离能除以阳离子 M 的配位数）来衡量玻璃形成的能力（各种氧化物的单键强度如表 4-4）。

根据单键强度的大小，将氧化物分成三类，键强在  $80 \text{ kcal/mol}$  以上者叫玻璃形成氧化物，它们本身能生成玻璃，如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$  等；键强在  $60 \text{ kcal/mol}$  以下者，叫做玻璃调整氧化物，在通常条件下不能生成玻璃，但能改变玻璃的性能，一般使结构变弱，如  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  等；键强在  $60 \sim 80 \text{ kcal/mol}$  之间者叫做中间体氧化物，其玻璃形成能力介于玻璃形成氧化物与玻璃调整氧化物之间，但本身不能单独形成玻璃，加入玻璃中能改善玻璃的性能，如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等。

有人提出另一种表示键强的阳离子场强（ $Zc/a^2$ ），作为衡量玻璃形成能力的标准。凡是场强大于 1.8 的阳离子如  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  等，都是网络形成体，能够生成玻璃；凡是场强小于 0.8 的阳离子如碱金属、碱土金属离子，则是网络外体，又叫网络修改物，其本身不能生成玻璃；阳离子场强介于  $0.8 \sim 1.8$  之间的是中间体氧化物，它们可作为调整离子出现，有时又可以类似于网络形成体而参加网络。

键强是衡量玻璃形成条件之一，对许多氧化物是适用的，但有一定的局限性。例如计算解离能的方法和数据不够严格，某些阳离子的配位数还不确定。另外由于原子间距难以确定，因此利用单键强度或阳离子场强来衡量玻璃生成能力，并不是很精确的。

表 4-4 各种氧化物的单键强度

元素	原子价	每个 $\text{MO}_x$ 的分解能, $E_d$ (kcal)	配位数	M—O 单键能 (kcal)	类 型	元素	原子价	每个 $\text{MO}_x$ 的分解能, $E_d$ (kcal)	配位数	M—O 单键能 (kcal)	类 型
B	3	356	3	119	玻璃生成体	Th	4	588	12	49	网络外体
Si	4	423	4	106		Sn	4	278	6	46	
Ge	4	431	4	108		Ga	3	267	6	45	
Al	3	402~317	4	101~79		In	3	259	6	43	
B	3	356	4	89		Pb	4	232	6	39	
P	5	442	4	111~88		Mg	2	222	6	37	
V	5	449	4	112~90		Li	1	144	4	36	
As	5	349	4	87~70		Pb	2	145	4	36	
Sb	5	339	4	85~68		Zn	2	144	4	36	
Zr	4	485	6	81		Ba	2	260	8	33	
Th	4	588	8	74	中间体	Ca	2	357	8	32	
Ti	4	435	6	73		Sr	2	256	8	32	
Zn	2	144	"2"	72		Cd	2	119	4	30	
Pb	2	145	"2"	73		Na	1	120	6	20	
Al	3	317~402	6	53~67		Cd	2	119	6	20	
Be	2	250	4	63		K	1	115	9	13	
Zr	4	485	8	61		Rb	1	115	10	12	
Cd	2	119	"2"	60		Hg	2	68	6	11	
Sc	3	362	6	60		Cs	1	114	12	10	
La	3	407	7	58							
Y	3	399	8	50							

## 第五节 非晶态高分子

高分子的非晶态包括玻璃态、高弹态、粘流态以及结晶高分子中的非结晶部分。关于非晶态高分子结构的研究,由于研究方法和研究手段的困难,其进展远不如结晶高分子那样迅速而富有成效。然而,不少研究工作者在自己实验结果的基础上已经提出了一些结构模型,用以描述非晶态高分子的结构形态。

### 一、非晶态高分子的结构模型

弗洛里 (Flory) 从统计热力学出发,提出了非晶态的无规线团模型,其理论基础是高分子溶液理论。随着高分子聚集态结构的研究方法的发展,特别是电子显微镜技术在高分子

聚集态结构研究中的广泛应用，发现非晶态高分子与其他非晶态材料一样，有可能存在局部有序性，但这一问题目前尚有争议。不同研究者已提出了几种局部有序的非晶态结构模型，其中较有影响的是叶叔酉（The）提出的“折叠链缨状胶束粒子模型”。

### （一）无规线团模型

这一模型是弗洛里和克里格鲍恩（Kringbaun）早在 1949 年就已提出的。他们认为非晶态高分子无论是在玻璃态、高弹态还是在熔融态中，分子链总是和在溶液中一样，均呈无规线团状，线团之间是无规缠结，如图 4-34 所示。在分子链间存在着额外的空隙，即所谓的自由体积。自由体积越大，分子排列得越疏松，密度越小。

无规线团模型能很好地解释橡胶的弹性问题，它对橡胶弹性理论的建立与发展起了推动作用，至今仍是橡胶力学行为研究的理论基础。实验证明，在加入稀释剂的体系时，橡胶弹性模量同应力-温度系数的关系不出现任何反常行为，这说明在非晶态的分子链聚集体中不存在可被分散剂破坏的有序结构。

### （二）局部有序模型

无规线团模型在解释橡胶弹性方面起过作用，而且这一模型形象直观，也容易为人们所接受。然而，还是有许多实验事实无法用无规线团模型来解释。许多结构规整的高聚物都很容易结晶，例如几乎不可能制备出完全非晶态的聚乙烯。如果高分子链在熔体中的排序是完全无序的，那么很难想象在快速冷却下会形成折叠链晶体。因此，不少研究者认为，高分子的熔体或非晶态结构中存在着相当部分的有序结构。1957 年，卡尔金（Kargin）等提出了链束学说，认为高分子可有两种结构单元，一种是链束，另一种是链球（图 4-35）。链束是由许多分子链大致平行排列而成的，它可以比原分子链长，并且可以弯曲成有规则的形状。高分子结晶正是以链束作为结晶起点的。链球则是由单条分子链卷曲而成的。



图 4-34 无规线团模型示意图

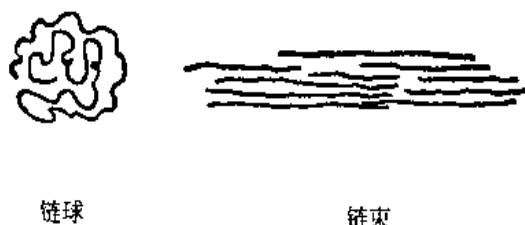


图 4-35 链束和链球示意图

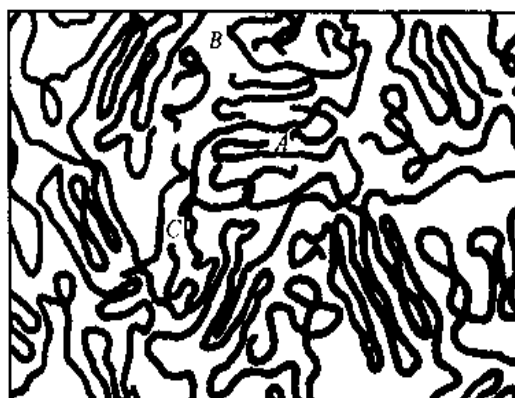


图 4-36 折叠链缨状胶束粒子模型示意图



1972 年, 叶叔酉根据自己的实验结果及参考卡尔金等模型的内容, 提出了局部有序的折叠链缨状胶束粒子模型, 亦称为两相球粒模型, 如图 4-36 所示。该模型认为高分子的非晶态是由折叠链构象的“粒子相”和无规线团构象的“粒间相”构成。粒子相包括链节规则排列的有序区和外面的粒间区。有序区大约为  $20 \sim 40 \text{ \AA}$ , 其分子链大致平行排列, 链段间有一定距离。粒间区是围绕有序区形成的, 其大小为  $10 \sim 20 \text{ \AA}$ , 主要由折叠弯曲部分、链端和由有序区伸展到粒间相的分子链部分连接所组成的。而粒间相由穿越不同粒子相的分子链无规地缠绕在一起, 加上一些低分子量物和链末端所组成, 它的大小约为  $10 \sim 50 \text{ \AA}$ 。由于粒间相有过剩的自由体积, 因此非晶态高分子在玻璃态仍能具有塑性流动——冷流及延展性。

## 二、玻璃化转变

玻璃化转变是非晶态高分子玻璃态与高弹态之间的转变, 对应着含  $20 \sim 50$  个链节的链段的微布朗运动的“冻结”与“解冻”的临界状态。由于非晶态结构在分子中是普遍存在的, 因此玻璃化转变是高分子的一种普遍现象。在玻璃化转变前后, 高聚物的体积性质、热力学性质、力学性质、电学性质等都发生了明显变化。跟踪这些性质随温度的变化, 可确定玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。例如, 图 4-37 (a) 示意了高聚物的体积  $V$  (或比容) 与温度的关系。随着温度的升高, 材料的体积-温度曲线出现转折, 在玻璃态的体积膨胀率不如高弹态大。通常把两端直线部分外推确定的交点温度作为  $T_g$ 。体积膨胀系数  $\alpha$  为体积对温度的导数与体积的比值。以膨胀系数对温度作图, 在  $T_g$  处出现突变, 如图 4-37 (b) 所示。

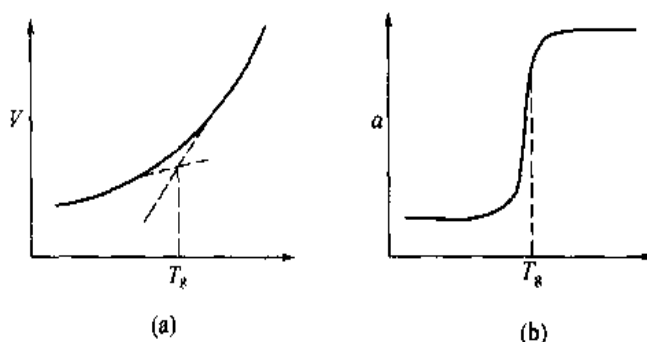


图 4-37 玻璃化转变时体积 (a) 和膨胀系数 (b) 的变化

目前对于玻璃化转变, 有许多理论解释, 其中被广为接受的是半定量的“自由体积理论”。该理论认为, 液体乃至固体的宏观体积可分成两个部分: 一部分是分子的占有体积; 另一部分是分子间的空隙, 称为“自由体积”, 它以大小不等的空穴无规分散在高聚物中, 提供了分子的活动空间, 使分子链可能通过转动和位移而调整构象, 如图 4-38 所示。

通常, 当非晶态高分子冷却时, 自由体积会逐渐减小, 到达玻璃化转变温度时, 自

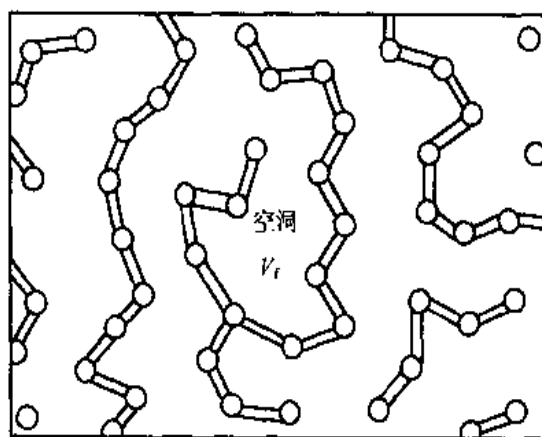


图 4-38 链段实体和自由体积示意图

由体积将达到一个最低值，高聚物进入玻璃态。在玻璃态下，由于高分子链段运动被“冻结”，自由体积也被冻结，并维持一恒定值。此时，高聚物随温度升高发生的膨胀仅仅是由于分子振幅、键长等变化引起的正常的分子热膨胀，显然这种膨胀是较小的。而在玻璃化温度以上，链段获得了足够的运动能量，所以，随着温度的升高，除了键长、振幅变化引起的膨胀外，还有自由体积本身的膨胀。非晶态高分子的体积膨胀情况可用图 4-39 表示。

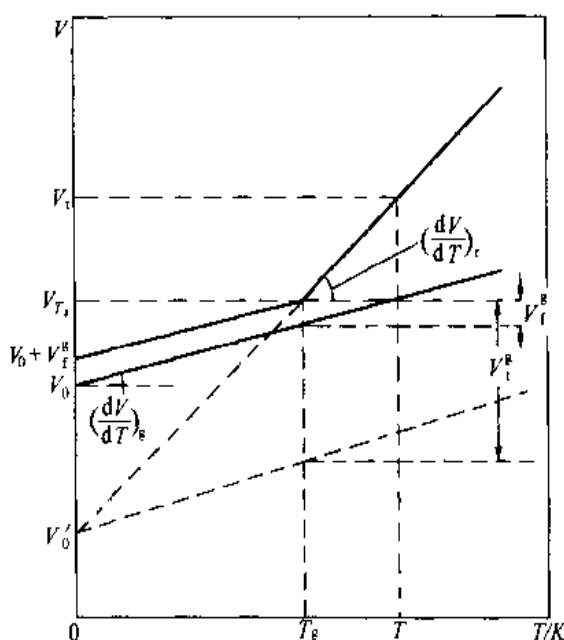


图 4-39 自由体积理论示意图

如果高分子在绝对零度时的分子占有体积为  $V_0$ ，在玻璃态自由体积为  $V_f^g$ ，高分子的膨胀率即分子占有体积

的膨胀率为  $(dV/dT)_g$ ，则在玻璃态高分子的宏观体积  $V_g$  随温度的变化可表示为

$$V_g = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T \quad (T \leq T_g) \quad (4-30)$$

当温度为  $T_g$  时，宏观体积以  $V_{T_g}$  表示，则

$$V_{T_g} = V_f^g + V_0 + \left(\frac{dV}{dT}\right)_g T_g \quad (4-31)$$

在高弹态，高分子的体积膨胀率为  $(dV/dT)_r$ ，它是分子占有体积膨胀和自由体积膨胀的综合效果，宏观体积与温度的关系可表示为

$$V_r = V_{T_g} + \left(\frac{dV}{dT}\right)_r (T - T_g) \quad (T > T_g) \quad (4-32)$$

所以，高弹态在某温度  $T$  时的自由体积为

$$V_f = V_f^g + \left[ \left(\frac{dV}{dT}\right)_r - \left(\frac{dV}{dT}\right)_g \right] (T - T_g) \quad (4-33)$$

定义单位体积的膨胀率为膨胀系数。在玻璃化温度附近，处于玻璃态和高弹态的高分子的膨胀系数分别为

$$\alpha_g = \frac{1}{V_{T_g}} \left(\frac{dV}{dT}\right)_g \quad (4-34)$$

$$\alpha_r = \frac{1}{V_{T_g}} \left(\frac{dV}{dT}\right)_r$$

自由体积的膨胀系数为两者之差

$$\alpha_f = \alpha_r - \alpha_g = \Delta\alpha \quad (4-35)$$

在玻璃态的自由体积分数  $f_g$  为一定值

$$f_g = \frac{V_f^r}{V_{T_g}} \quad (4-36)$$

在高弹态的自由体积分数  $f_r$  为

$$f_r = f_g + \alpha_f(T - T_g) \quad (4-37)$$

自由体积理论认为在玻璃态自由体积不随温度变化，且对于所有高分子的自由体积分数都相等。就是说，在高弹态高分子的自由体积随温度的降低而减小，至玻璃化转变温度  $T_g$  时，不同高分子的自由体积分数将下降到同一数值  $f_g$ 。实验证明， $f_g \approx 0.026$ ，而  $\alpha_f \approx 4.8 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ 。所以，非晶高分子的玻璃态可以看作是等自由体积状态。

自由体积理论比较容易理解，也可以说明许多实验现象，如冷却速度快，在比容-温度曲线上比容偏大， $T_g$  偏高；又如增加压力，可使  $T_g$  升高等。

### 习题与解答

- 1 一种玻璃的组成为 80 wt%  $\text{SiO}_2$  和 20 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，试计算非桥氧百分数？

解答：玻璃组成

	wt %	mol	mol %
$\text{SiO}_2$	80	1.33	80.6
$\text{Na}_2\text{O}$	20	0.32	19.4

$$R = \frac{80.6 \times 2 + 19.4}{80.6} = 2.24$$

$$X = 2R - Z = 2 \times 2.24 - 4 = 0.48$$

$$Y = Z - X = 4 - 0.48 = 3.52$$

$$\text{非桥氧\%} = \frac{X}{\frac{Y}{2} + X} \times 100\% = \frac{0.48}{\frac{3.52}{2} + 0.48} \times 100\% = 21.5\%$$

2. 玻璃的组成为 13 wt%  $\text{CaO}$ ，74 wt%  $\text{SiO}_2$  和 13 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，试计算非桥氧百分数。

解答：非桥氧 = 30.5%

3. 典型的钠-钙-硅窗玻璃的组成是什么？

解答： $\text{SiO}_2$ ：65%~75%； $\text{Na}_2\text{O}$ ：12%~18%； $\text{CaO}$ ：6%~9%

或  $\text{SiO}_2$ ：72%； $\text{Na}_2\text{O}$ ：14.3%； $\text{CaO}$ ：8.2%

- 4 按照下列元素在形成氧化物玻璃中的作用，把它们区分为网络改变体、中间体或网络形成体（玻璃形成体）：Si、Na、B、Ca、Al、P、K、Ba。

解答：网络改变体，Na、Ca、K、Ba；中间体，Al；网络形成体，Si、B、Al、P

# 第五章 固体材料中的质点运动与迁移

实际晶体中，原子是在平衡位置上快速振动，其振幅取决于热运动能，对大多数晶体，平均约为  $0.1 \text{ \AA}$  左右，不到原子间距的  $1/10$ ，并不会脱离平衡位置。但是由于存在热起伏，当温度一定时，热起伏将使一部分粒子获得足够的能量而脱离平衡位置；另一方面，如果由于某种其他原因使原子能量升高，达到足以克服束缚它的势垒，质点都将发生迁移。这种原子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象，常称之为扩散现象。固体材料中的扩散是原子依靠热运动不断地从一个位置迁移到另一个位置，根据环境条件的不同，如有、无浓度梯度或化学位梯度存在的情况下，质点的迁移可以是按某一个方向而定向迁移，也可以是随机的迁移。扩散是固体材料中的一个重要现象，诸如金属材料中冷变形金属的回复、再结晶，铸件的均匀化退火，合金中的固态相变过程；无机非金属材料中的固相反应，烧结，析晶以及分相等都与扩散密切相关。扩散也直接影响到材料的有关性能。因此，无论在理论上还是在实际应用中，深入研究材料的这种扩散行为都是十分必要的。

## 第一节 晶格中原子的运动与扩散

### 一、热缺陷的运动、产生与复合

在第二章中已经讨论并计算了在一定温度下热缺陷的数目，这个平衡统计的数目是矛盾对立统一的结果。这个矛盾就是产生和复合：一方面由于格点上的原子（或离子）的热振动脱离格点，产生热缺陷；另一方面由于相互作用，热缺陷消失。例如，填隙原子可能运动到空位的邻近，最后落入到空位里而复合掉。通过热缺陷不断产生和复合的过程，晶格中的原子就不断地由一处向另一处作无规则的布朗运动，这就是晶格中原子扩散现象的本质。不仅填隙原子，空位也是不断地由晶体的一处向另一处运动的。对于空位的无规则运动可以这样来理解：空位周围的原子由于热振动能量的起伏，会获得足够的能量，跳到空位上，占据这个格点，而在原来的位置上则出现空位，因此可以把这一过程看作是空位的移动。空位的移动在实质上是由于原子的跳动，它不过是由由此而抽象出来的一种概念，但是利用这个概念，对于描述有关的物理过程可以带来很大的方便。

由于填隙原子和空位的无规则运动，使得晶格中格点上的原子容易从一处向另一处移动。因此，要研究晶体中原子的输运现象，就必须研究缺陷的运动，也就必须研究热缺陷的

产生和复合过程。具体来说，对于晶格中某个被认定的原子，如果它是通过填隙的途径而迁移的，那么，首先就要考虑它形成为填隙原子的几率，其次要考虑它由一个间隙位置到另一个间隙位置的运动。但是这样还不够，因为它在运动的过程中，很可能遇到空位；一旦有空位在近邻时，它就具有很大的几率和空位复合，落入正常的格点位置。在正常的格点位置上，它必须再等待若干时间以获得足够的能量，再重新形成为填隙原子，继续迁移。一般来说，从正常格点位置到形成为填隙原子所需等待的时间，比起它经过间隙途径由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置的时间长得多。所以，考虑产生和复合过程就非常重要。同样，当考察某个被认定的原子通过空位的机构而迁移的情形，首先就要考虑这个被认定的原子的近邻出现空位的几率，其次要考虑它从自己的格点位置跳到邻近空位的几率，最后还要考虑到它在运动的过程中，周围的空位遭遇到填隙原子而复合的几率。所以在讨论晶格中原子的迁移现象时，不仅要研究热缺陷的运动，并且要研究热缺陷的产生和复合。

在讨论热缺陷的运动以及它们的产生和复合的过程中，常要采用下面几个量，它们的定义是：

(1)  $P$  代表单位时间内一个在正常格点位置上的原子跳到间隙位置，形成为填隙原子的几率；

(2)  $\tau$  ( $\tau = 1/P$ ) 代表在正常格点位置的原子形成为填隙原子所必须等待的时间；

(3)  $P_1$  代表一个空位在单位时间内从一个格点位置跳到相邻格点位置的几率，事实上也就是相邻的正常格点跳到空位的几率；

(4)  $\tau_1$  ( $\tau_1 = 1/P_1$ ) 代表空位从一个格点位置跳到相邻的格点位置所须等待的时间，即相邻格点位置上的原子跳入空位所必须等待的时间；

(5)  $P_2$  代表一个填隙原子在单位时间内从一个间隙位置跳到相邻间隙位置的几率；

(6)  $\tau_2$  ( $\tau_2 = 1/P_2$ ) 代表填隙原子从一个间隙位置跳到相邻间隙位置所必须等待的时间。

先以填隙原子为例来加以讨论。由于填隙位置是填隙原子在平衡时所在的位置，从能量观点来看，这时填隙原子的能量最低，以图 5-1 中的能谷表示。因此，填隙原子要从一个填隙位置向另一个填隙位置运动，必须克服周围格点所造成的势垒。由于热振动能量的起伏，填隙原子具有一定的几率越过势垒。设势垒的高度为  $E_2$ ，按波耳兹曼统计，在温度  $T$  时粒子具有能量为  $E_2$  的几率和  $\exp(-E_2/k_B T)$  成正比例。若填隙原子在间隙处的热振动频率是  $\nu_{02}$ ，则每秒内填隙原子试图越过势垒的次数为  $\nu_{02}$ ，单位时间内填隙原子越过势垒的次数为

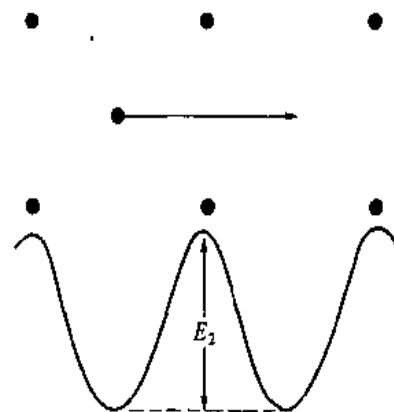


图 5-1 填隙原子运动势场示意图  
( $E_2$  为势垒的高度)



$$P_2 = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-1)$$

它的倒数就是填隙原子每跨一步（到相邻的间隙位置）所必须等待的时间

$$\tau_2 = \frac{1}{P_2} = \frac{1}{v_{02}} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) = \tau_{02} \exp\left(\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-2)$$

式中  $\tau_{02}$  是填隙原子在间隙处的振动周期。

对于空位的运动，也可以作出类似的结论：

空位所在的地方，也是能量的谷（图 5-2），相邻原子跳到空位上，也必须越过一势垒。设势垒的高度为  $E_1$ ，则空位每秒钟可以越过势垒的次数为

$$P_1 = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-3)$$

式中  $v_{01}$  是空位近邻原子的振动频率。空位每跳一步所必须的时间为

$$\tau_1 = \tau_{01} \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-4)$$

原子从正常格点形成为填隙原子的几率  $P$  可以求得如下：

在温度  $T$  时，晶体中存在的空位数目为第二章的式（2-6）所给定（在此空位数以  $n_1$  表示，填隙原子数以  $n_2$  表示），那么只有仍处在正常格点上的  $(N - n_1)$  个原子，才能形成填隙原子。但  $n_1 \ll N$ ，所以每秒所产生的填隙原子数就是  $NP$ 。下面再考虑复合率。每当填隙原子跑到空位附近的间隙位置（如图 5-3 中的 \*）后，它与空位复合的几率很大（几率约为 1），和其他间隙位置相比，可以称这些间隙位置为危险点，以示区别。这些 \* 位置和正常格点数目之比为  $n_1 / (N - n_1)$ ，但因为  $n_1 \ll N$ ，可认为该值就是  $n_1 / N$ ，即填隙原子每跳一步，遇到危险点的几率为  $n_1 / N$ 。也就是说，填隙原子平均每跳  $N / n_1$  步达到危险点。而它每跳一步所需要的时间，就是它每跳一步所需等待的时间  $\tau_2$ ，由此得到一个填隙

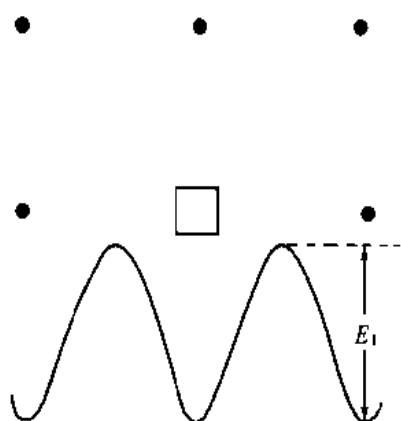


图 5-2 空位运动势场示意图  
( $E_1$  为势垒的高度)

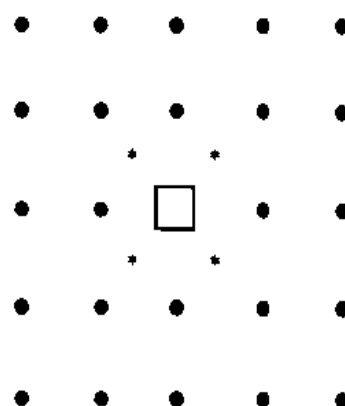


图 5-3 填隙原子和空位复合的危险点(\*)

原子的平均寿命是  $N\tau_2/n_1$ 。根据定义, 平均寿命就是一个填隙原子单位时间内的复合几率的倒数。因此单位时间内填隙原子的复合几率为  $n_1/(N\tau_2)$ 。单位时间内所复合掉的填隙原子数为  $n_2 n_1/(N\tau_2)$ 。平衡时, 产生率和复合率相等, 即

$$NP = n_2 \left( \frac{n_1}{N\tau_2} \right) \quad (5-5)$$

所以, 由正常格点形成为填隙原子的几率为

$$P = \frac{n_1 n_2}{N^2 \tau_2} = \frac{1}{\tau_2} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2}{k_B T}\right) \quad (5-6)$$

或者

$$P = \frac{1}{\tau_{02}} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2 + E_2}{k_B T}\right) \quad (5-7)$$

上式中  $u_1$ 、 $u_2$  分别为形成一个填隙原子和一个空位所需的能量。

除上面讨论的填隙原子的运动外, 空位也在运动, 这将使复合率增加。但在实际过程中, 这两种运动只有一种是主要的, 因为空位原子近邻振动的周期  $\tau_{01}$  和填隙原子的振动周期  $\tau_{02}$  数量级相等 ( $10^{-12} \sim 10^{-13}$  s), 而  $E_1$  和  $E_2$  的数量级是几个 eV。它们之差往往比  $k_B T$  的数量级大 ( $k_B T$  约为 1/40 eV), 使得两种缺陷每跳一步所需等待的时间相差很大。因此, 考虑复合时, 只需考虑一种缺陷在运动, 另一种缺陷可相对地看作是静止的。

当空位的运动为主要时, 原子脱离格点成为填隙原子的几率为

$$P = \frac{1}{\tau_{01}} \exp\left(-\frac{u_1 + u_2 + E_1}{k_B T}\right) \quad (5-8)$$

把脚码略去, 可以写成

$$P = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{u + E}{k_B T}\right) \quad (5-9)$$

式中  $\tau_0$  和  $E$  的值, 要看哪一种缺陷为主要而定,  $u = u_1 + u_2$  是原子脱离格点变为填隙原子所需的能量。

## 二、基本扩散定律——菲克定律

扩散是一种由热运动引起的物质传递过程。若粒子在介质中分布不均匀, 并存在浓度梯度或化学位梯度时, 则介质中将产生使梯度趋于均匀的定向扩散流。早在 1858 年, 菲克 (Fick) 就对这种扩散过程作了定量的描述, 分别提出了菲克第一定律和菲克第二定律。

### (一) 稳态扩散——菲克第一定律

菲克分析了固态中原子从浓度高的区域向浓度低的区域流动的规律, 取  $x$  轴平行于浓度梯度, 他得到描述物质流动的方程为

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5-10)$$

式中,  $J$  称为扩散通量 ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  或  $\text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  或  $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ), 它是某一瞬间通过垂直于  $x$  轴的单位平面的原子的通量;  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$  是同一瞬间沿  $J$  轴的浓度梯度 ( $\text{g}/\text{cm}^4$  或  $\text{l}/\text{cm}^4$  或  $\text{mol}/\text{cm}^4$ );  $D$  是比例系数, 称为扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), 它表示在单位梯度下的通量; 负号表示  $J$  的方向和梯度的方向相反。从式 (5-10) 可知, 当  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = 0$ ,  $J = 0$ , 即表示在均匀的系统没有原子的净通量。式 (5-10) 称为菲克第一定律。

利用菲克第一定律, 可以对稳定扩散的样品 [即  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$ ] 进行计算。例如, 通过金属薄板的扩散, 取  $x$  轴垂直于板面, 薄板的一面保持高而恒定的浓度, 另一面保持低的恒定浓度。如经过一段时间以后, 对于任一体积元, 流入的通量和流出的通量相等, 即沿  $x$  轴各点的  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$ , 这种状态称为稳定扩散状态。由于  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = 0$ , 则  $\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right) = 0$ , 即  $J$  是常量, 不随  $x$  而变。利用这种稳定扩散曾经测定并计算了碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数如下:

将长度为  $L$ 、半径为  $r$  的薄壁铁管在  $1000^\circ\text{C}$  退火, 管内管外分别通以渗碳、脱碳气氛, 当时间足够长, 管壁内各点的碳浓度不再随时间而变, 即  $\left(\frac{\partial J}{\partial x}\right) = 0$ , 这时单位时间内通过管壁的碳量  $q/t$  是常量, 式中  $q$  是  $t$  时间内流入或流出管壁的总碳量。由于  $J$  是单位时间内通过单位面积的通量, 因而有

$$J = \frac{q}{2\pi r L t} \quad (5-11)$$

由式 (5-10) 得

$$\frac{q}{2\pi r L t} = -D \frac{dC}{dr} \quad (5-12)$$

所以

$$q = -D \cdot 2\pi L t \cdot \frac{dC}{d \ln r} \quad (5-13)$$

式 (5-13) 中  $q$ 、 $L$ 、 $t$ , 以及碳沿管壁的径向分布都可以测量,  $D$  可以通过  $C$  对  $\ln r$  图的斜率来确定 (图 5-4)。

从图 5-4 还可以引出一个重要的概念: 由于  $q/t$  是常量, 如果  $D$  不随浓度而变, 则  $\frac{dC}{d \ln r}$  也是常量,  $C$  对  $\ln r$  作图应当是一直线。但实验指出, 在浓度高的区域,  $\frac{dC}{d \ln r}$  小,  $D$  大; 而浓度低的区域,  $\frac{dC}{d \ln r}$  大,  $D$  小。由图 5-4 可算出, 在  $1000^\circ\text{C}$ , 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数为: 当碳浓度为  $0.15 \text{ wt}\%$  时,  $D = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; 当浓度为  $1.4 \text{ wt}\%$  时,  $D = 7.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。可见  $D$  是浓度的函数, 只有当浓度很小时,  $D$  才是一个常数。

在无机材料中, 常见的两类扩散问题是: 已知扩散系数确定扩散速度及经过任意表面的

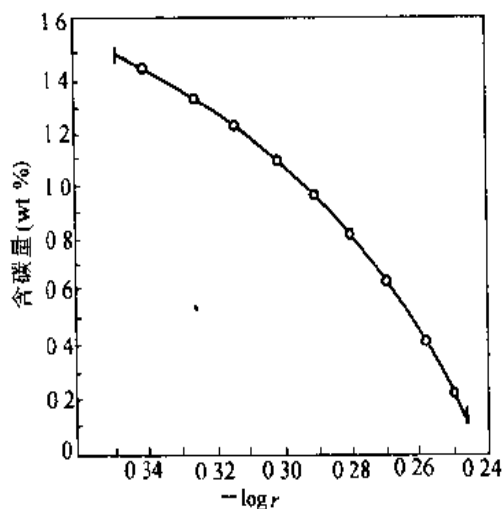


图 5-4 在 1000 °C 碳通过薄壁铁管  
稳定扩散时的浓度分布

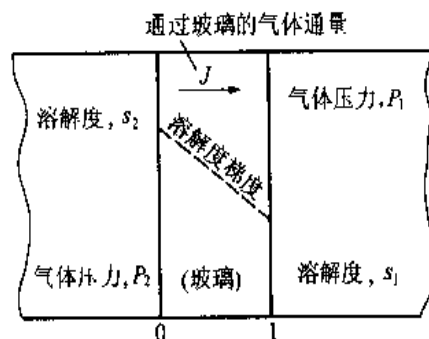


图 5-5 气体通过玻璃片的扩散示意图

物质流；或是确定在一定时间  $t$  内渗入或流出的物质量。例如，气体通过玻璃的渗透过程。如图 5-5 所示，设玻璃两侧气压不变，是一个稳定扩散过程。根据式 (5-10) 积分得

$$\int_{x=0}^{x=l} J dx = - \int_{c=s_2}^{c=s_1} D dC \quad \text{得} \quad J = D \frac{s_2 - s_1}{l} \quad (5-14)$$

由于气体在玻璃中溶解度和气体压力具有平衡关系，而且通常在玻璃两侧的气体压力容易测出，因此上述扩散过程可方便地用通过玻璃的气体流量  $F$  表示

$$F = \frac{K(P_2 - P_1)A}{l} \quad (5-15)$$

式中  $K$  是透气率，指在压力差  $\Delta P$  为 1 mmHg 下，每秒钟通过 1 mm 厚 ( $l$ )，截面  $A$  为 1 cm<sup>2</sup> 玻璃的气体体积 (cm<sup>3</sup>)。利用式 (5-14) 和式 (5-15) 可以求出  $K$  和  $D$ 。通过测定在不同温度下的  $K$  或  $D$ ，还可求得  $K$  或  $D$  与温度的关系，从而获得扩散与温度的关系。图 5-6 示出氮气通过各种玻璃的透气率  $K$  的对数与温度倒数的关系。图 5-7 示出氮在派来克斯 (Pyrex) 玻璃中的扩散系数与温度关系。由图可见， $\lg K - \frac{1}{T}$ ， $\lg D - \frac{1}{T}$  均呈线性关系，而且对派来克斯玻璃两者几乎具有相同的斜率。表明上述分析与实验结果是一致的，即气体渗透是由扩散控制的。进一步研究发现，气体通过玻璃的渗透率  $K$  和扩散系数  $D$  会随着玻璃中网络形成体含量的增加而增大；反之，随玻璃中网络改变剂含量的增加，或网络外正离子  $R^+$ 、 $R^{2+}$  离子半径增大而降低。

## (二) 非稳态扩散——菲克第二定律

菲克第一定律中， $J$ 、 $D$ 、 $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)$  可以是常量，也可以是变量。如果扩散物质的通量  $J$  是不稳定的，即它随  $x$  面变，我们考虑垂直于  $x$  轴的两个单位平面  $x_1$  与  $x_1 + dx$ ，平面之

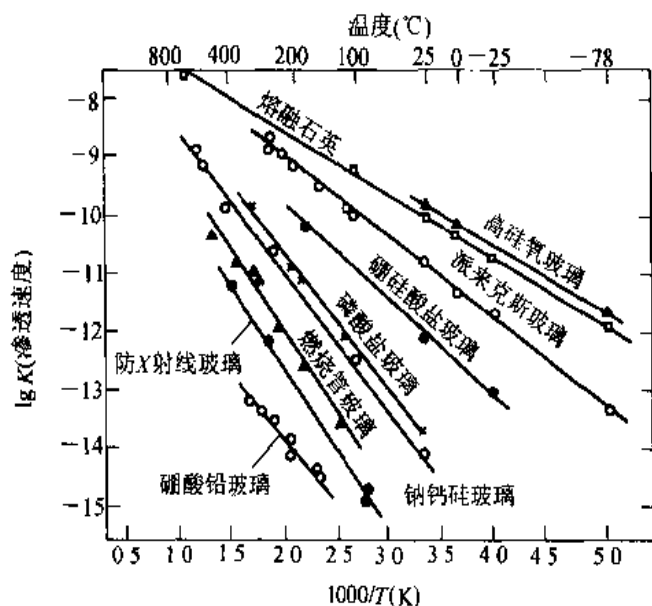


图 5-6 氦气在不同玻璃中的  
透气率与温度的关系

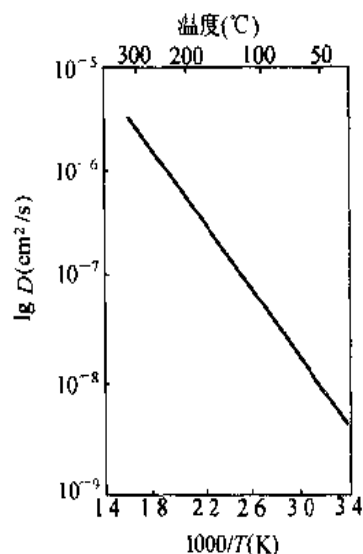


图 5-7 氮在派来克斯 (Pyrex) 玻璃中的扩散系数与温度关系

间有厚度为  $dx$  的体积元, 如图 5-8 所示。图 5-8 (a) 表示扩散物质的浓度和距离的关系, 由于  $\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1} > \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x_1+dx}$ , 因此  $J(x_1)$  将大于  $J(x_1+dx)$ , 如图 5-8 (b) 所示。由

于物质守恒, 体积元中的浓度必然增加, 浓度的改变速率 $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)$ 为

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x_1} dx = J(x_1) - J(x_1 + dx) \quad (5-16)$$

如果  $dx$  是一个无穷小量, 则

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left( \frac{\partial J}{\partial x} \right)_{x_1} dx \quad (5-17)$$

因而

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad (5-18)$$

式 (5-18) 是由菲克第一定律和物质守恒定律导出的, 它反映扩散物质的浓度、通量和时间、空间的关系, 称为菲克第二定律。如果扩散系数  $D$  与浓度无关, 则式 (5-18) 可写成

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-19)$$

许多材料中原子的扩散，其浓度随时间都

图 5 8

(a) 浓度和距离的关系; (b) 通量和距离的关系



会变化, 即  $\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) \neq 0$ , 对这种不稳定扩散的样品进行计算, 就必须利用菲克第二定律。

在解方程 (5-18) 时, 先令  $u = x/\sqrt{t}$ , 这样  $C$  只是单个变量  $u$  的函数, 式 (5-18) 转变为一个常微分方程。即

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{dC}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{dC}{du} \frac{x}{2t^{3/2}} = -\frac{dC}{du} \frac{u}{2t}$$

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 = \frac{d^2 C}{du^2} \cdot \frac{1}{t}$$

代入式 (5-18), 有常微分方程

$$-\frac{dC}{du} \frac{u}{2t} = D \frac{d^2 C}{du^2} \cdot \frac{1}{t}$$

或

$$2D \frac{d^2 C}{du^2} + u \frac{dC}{du} = 0 \quad (5-20)$$

此方程的解是

$$C = A \int_0^u \exp\left(-\frac{u^2}{4D}\right) du + B$$

令

$$\beta = \frac{u}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

则

$$C = A 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta + B \quad (5-21)$$

上式中的积分函数称为误差函数  $\text{erf}(\beta)$ , 其定义为

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (5-22)$$

可以证明,  $\text{erf}(\infty) = 1$ ,  $\text{erf}(0) = 0$ , 且  $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$ 。不同  $\beta$  值的  $\text{erf}(\beta)$  值列于表 5-1 中。

表 5-1  $\beta$  与  $\text{erf}(\beta)$  的对应值 ( $\beta$  由 0 至 2.7)

$\beta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187

续表

$\beta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9735
	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.999

现根据上述公式, 求  $D$  为常量的半无限长一维扩散:

以钢材渗碳为例, 将初始含碳量为  $C_0$  的工件置于  $950^\circ\text{C}$  的渗碳气氛中。在扩散过程中始终保持工件表面的碳浓度为  $C_s$ ,  $C_s > C_0$ 。碳向工件内部扩散, 随着时间的延长, 渗碳层中碳的浓度分布如图 5-9 所示。这是一种非稳定状态, 渗碳层中任一体积元的浓度均随时间而变化。在这种情况下, 如果浓度差较小, 仍可以认为  $D$  和浓度无关, 也和位置无关, 这样可用菲克方程式 (5-19) 进行计算。该过程的初始条件是

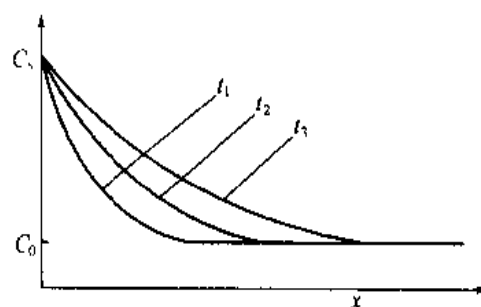


图 5-9 渗碳工件中的碳浓度分布 ( $t_1 < t_2 < t_3$ )

$$\left. \begin{aligned} C &= C_0 \quad (\text{当 } t = 0, 0 < x < \infty) \\ C &= C_s \quad (\text{当 } x = 0, 0 < t < \infty) \end{aligned} \right\} \quad (5-23)$$

式 (5-19) 满足上述条件的解是

$$C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5-24)$$

可见, 当  $x=0$  时, 可得工件表面浓度  $C=C_s$ ; 当  $x$  相对很大时,  $\operatorname{erf}(\infty)=1$ , 也即可得到在远离表面区域的浓度  $C=C_0$ 。通常工件只有一定的厚度, 但只要  $x \gg 2\sqrt{Dt}$ , 就可看成是无限长一维扩散, 即  $x$  很大的情况。

再举一个两种一维材料之间浓度扩散的例子:

设有两条很长且截面均匀的合金棒, 如图 5-10 所示。棒 A 的浓度为  $C_2$ , 棒 B 的浓度为  $C_1$ ,  $C_2 > C_1$ , 两棒本身的浓度都是均匀一致的。现将两棒对焊在一起, 其焊面垂直于  $x$  轴, 然后加热保温使其进行扩散过程。在求解此问题时, 可设想棒为无限长, 即焊棒两端浓度不受扩散的影响 (虽然棒的长度实际上是有限的, 但因固体中的扩散相当缓慢, 当棒具足够长度时, 此假设可认为是合理的); 此外, 还假设扩散系数  $D$  为恒值, 也即对式 (5-19) 求解。

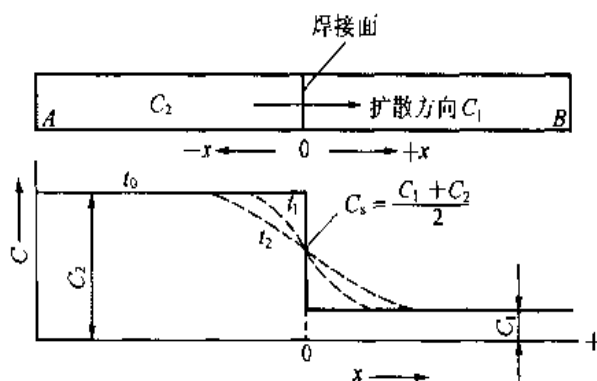


图 5-10 扩散偶的成分-距离曲线

以界面作为坐标原点 ( $x=0$ ), 根据上述情况可写出初始条件为

$$C = C_1 \quad (\text{当 } t = 0, \quad x > 0)$$

$$C = C_2 \quad (\text{当 } t = 0, \quad x < 0)$$

边界条件为

$$C = C_1 \quad (\text{当 } t \geq 0, \quad x = \infty)$$

$$C = C_2 \quad (\text{当 } t \geq 0, \quad x = -\infty)$$

从初始条件得

$$\left. \begin{aligned} C &= C_1, & \beta &= \infty & (\text{当 } t = 0, x > 0) \\ C &= C_2, & \beta &= -\infty & (\text{当 } t = 0, x < 0) \end{aligned} \right\} \quad (5-25)$$

将式 (5-25) 代入式 (5-21) 可以求得

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (5-26)$$

此即焊接棒上各点在各个时间的浓度计算式。由此可知, 扩散开始后焊接界面上的浓度  $C_s$  为:  $x=0$ ,  $\operatorname{erf}(0)=0$ , 所以  $C_s = (C_1 + C_2)/2$ 。这说明界面上的浓度  $C_s$  一直保持不变。

如果右边棒的原始浓度为零, 即  $C_1=0$ , 则式 (5-26) 改为

$$C(x, t) = \frac{C_2}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (5-27)$$

而界面上的浓度  $C_s$  一直保持为  $C_2/2$ 。

从式 (5-26) 和式 (5-27) 还可以看到, 在上述的扩散过程中, 如果要求距离焊接面为  $x$  处的平面上达到某一浓度值  $C'$ , 则所需的扩散时间  $t$  与  $x$  值的平方成正比, 即  $\sqrt{t} \propto x$  或  $t \propto x^2$ 。例如, 若距离  $x$  增加两倍, 则时间要增长四倍。

在半导体器件和集成电路生产中常利用  $B_2O_3$  或  $BCl_3$  把硼添加到纯硅片中的过程, 也可考虑为一恒扩散源向半无限物体中的不稳定扩散过程。

在  $1100^\circ\text{C}$  下硼在纯硅中溶解时, 当  $B_2O_3$  分压超过某一定值后, 其溶解度可以达到饱和状态。在硅表面的  $B_2O_3$  浓度达到饱和时, 即保持  $C_s$  恒定条件下,  $B_2O_3$  就向硅一个方向扩散, 当硅的厚度相对说来是很大的话, 根据式 (5-19), 同样可以得到公式 (5-24), 在考虑无穷远处若硼原子的浓度为零时, 有

$$C(x, t) = C_s \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (5-28)$$

图 5-11 是  $1100^\circ\text{C}$  下硼在硅片中扩散时, 其浓度随距离的分布曲线。其中, 虚线是计算结果; 实线是实测结果。虽然在这个过程中, 由于表面硼的浓度未达到饱和浓度, 而且硼渗入硅后又形成载流子空穴, 后者迁移较快, 离开了离子化的硼, 造成一个电场, 从而加速了硼的扩散, 使实际测定结果与理论分析出现一些差异, 但是对于实际工作仍是有一定指导意义的。

对于具体的计算过程, 我们以两块组成分别是  $A_{1-a}B_aO$  和  $A_{1-b}B_bO$  的全等方块氧化物为例进行讨论, 考虑若将两氧化物完全压紧接触如图 5-12 所示, 在  $T^\circ\text{C}$  加热保温  $t$  s 后快

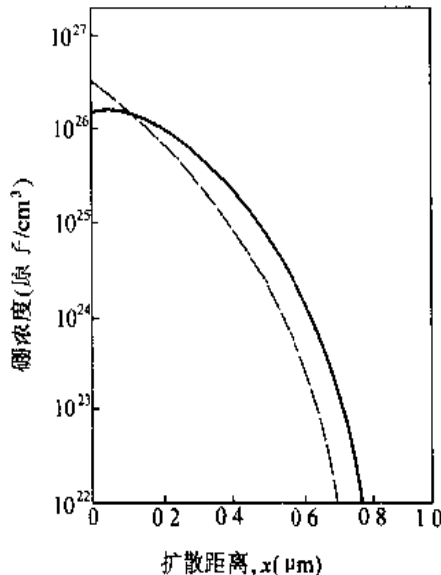


图 5-11  $1100^\circ\text{C}$  下硼在硅片中扩散 6 min 时硼浓度随距离的分布情况

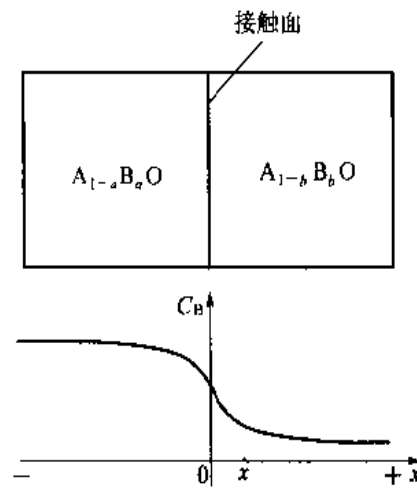


图 5-12 氧化物  $A_{1-a}B_aO$  和  $A_{1-b}B_bO$  的扩散示意图

速冷却至室温。通过测试分析表明,从接触面处往  $A_1, B_1O$  内深入  $x$  cm 处的成分为  $A_1, B_1O$ ,若设  $A$  离子和  $B$  离子的扩散系数相同,则根据式 (5-26) 即可求出该温度  $T$  °C 下的扩散系数  $D$ 、一定量扩散离子进入深度  $x$  处所需要的时间、一定量扩散离子经时间  $t$  扩散所进入的深度或一定扩散时间  $t$  一定深度  $x$  处的离子含量等。例如,为求扩散系数,利用式 (5-26),以  $B$  为基准考虑,有

$$c = \frac{b+a}{2} + \frac{b-a}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-29)$$

$$\frac{2c-a-b}{b-a} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-30)$$

利用值  $\frac{2c-a-b}{b-a}$ , 查误差函数表 5-1, 可以得到误差函数的  $\beta$  值, 即

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \beta \quad (5-31)$$

以此即可求得这时的扩散系数为

$$D = \frac{x^2}{4\beta^2 t} \quad (5-32)$$

或已知扩散系数  $D$  和扩散深度  $x$  后, 所需的扩散时间

$$t = \frac{x^2}{4\beta^2 D} \quad (5-33)$$

或已知扩散系数  $D$  和扩散时间  $t$  后, 所达到的扩散深度

$$x = 2\sqrt{Dt}\beta \quad (5-34)$$

在许多情况中, 都可以利用扩散定律来了解和研究有关扩散问题。

### 三、扩散系数

#### (一) 自扩散系数

通常, 扩散系数可作为表征扩散的一个参量。它与扩散机构及扩散介质和外部条件有关。可以认为扩散系数是物质的一个物性指标。

扩散的宏观现象是由大量原子的无数次随机行走所造成的。虽然我们目前无法追寻每一个原子的运动轨迹, 但是, 如果大量原子作这种任意的运动, 从统计观点考虑, 会有较多的原子从浓度高的一边沿浓度减小的方向运动。下面我们运用这种统计概念计算扩散系数 (暂不考虑具体的晶体结构)。

考虑两个邻近的晶面 1、2 (图 5-13),  $a$  为一次迁移的距离,  $n_1$ 、 $n_2$  分别为平面 1、2 上的面密度 (组元在单位面积上的原子数)。假如每原子在单位时间内迁移  $\Gamma$  次, 则在

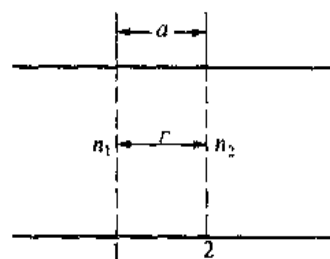


图 5-13 两个邻近面  
原子跃迁示意图



$\delta t$  时间内 ( $\delta t$  无限小), 从单位面积平面 1 跳开的原子数为  $n_1 \Gamma \delta t$ 。对于一个三维的问题, 由于迁移方向是随机的, 有六个方向可以跃迁, 故由面 1 移到面 2 的原子数为  $n_1 \Gamma \delta t / 6$ ; 同理, 由面 2 到面 1 的原子数为  $n_2 \Gamma \delta t / 6$ 。由面 1 到面 2 的净通量为

$$J = \frac{1}{6}(n_1 - n_2)\Gamma \quad (5-35)$$

晶面 1、2 上溶质原子的体积浓度  $C_1$ 、 $C_2$  分别为  $\frac{n_1}{a} = C_1$  和  $\frac{n_2}{a} = C_2$ , 则

$$J = \frac{1}{6}(C_1 - C_2)a\Gamma \quad (5-36)$$

由于  $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_2 - C_1}{a}$ , 得

$$J = -\frac{1}{6}a^2\Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5-37)$$

和菲克第一定律比较, 得

$$D = \frac{1}{6}a^2\Gamma \quad (5-38)$$

可见扩散系数取决于迁移频率和迁移距离平方的乘积。从上面的分析可以看出, 如果迁移是随机的, 且  $n_1 > n_2$ , 则由 1 至 2 的净通量是因为自 1 至 2 的原子多于自 2 至 1 的原子; 而不是因为浓度梯度使单个原子的迁移有择优方向。导出式 (5-38) 时, 只假定迁移是随机的, 每次迁移的距离都等于  $a$ , 对扩散的微观机构没有进一步的假定, 因而式 (5-38) 适用于所有立方点阵。对于非立方的点阵, 式 (5-38) 不再适用, 因为不同方向的迁移距离和迁移频率不同, 故扩散系数也具有各向异性。

从式 (5-38) 可知, 扩散系数取决于迁移距离  $a$  和迁移频率  $\Gamma$ , 而  $a$  是和点阵类型和点阵常数有关。对  $\Gamma$  的理论估算一般以如下方法处理, 设  $\Gamma$  正比于扩散原子近邻的位置数  $Z$ 、一个近邻位置是空位置的几率  $P_v$  和扩散原子迁入一个空位置的频率  $\omega$ , 两个独立过程同时出现的几率是各自的几率的乘积, 因而  $\Gamma$  可以表述为

$$\Gamma = ZP_v\omega \quad (5-39)$$

考虑最简单情况下的扩散系数, 例如稀薄间隙固溶体中间隙原子的扩散。对极稀的 fcc 结构的间隙固溶体, 间隙原子近邻的八面体间隙位置数  $Z=12$ , 对稀薄固溶体这些间隙位置可以认为都是空的, 所以  $P_v=1$ 。间隙原子沿扩散方向的振动频率为  $\nu$ , 这个频率在大部分情况下并不引起原子迁移, 引起迁移的百分数取决于从平衡位置越过势垒顶点所需要的能量。在这儿, 从平衡位置到势垒顶点的自由能改变量为  $\Delta G_m$ ,  $\omega$  可以表述为

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (5-40)$$

如果温度升高, 原子平均动能增加,  $\Delta G_m/RT$  减小, 扩散原子迁入邻近位置的频率  $\omega$  增大。

因而 fcc 结构 ( $a = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ ,  $a_0$  是点阵常数) 稀薄间隙固溶体间隙原子的扩散系数可表述为

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6}a^2\Gamma = \frac{1}{6}a^2ZP_v\omega = \frac{1}{6}a^2ZP_vv\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \frac{12\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_0\right)^2}{6}v\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = a_0^2v\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5-41)$$

由  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ , 其中  $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$  是原子从平衡状态转变到活化状态的焓变和熵变, 所以有

$$D = a_0^2v\exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (5-42)$$

上述扩散过程是设系统不存在定向推动力的条件下进行的。也就是说, 粒子不是沿一定取向跃迁而是无序地游动扩散过程。每一次跃迁都和先前一次无关。除了上述的极稀浓度下的间隙原子扩散外, 一般晶体中的空位扩散是符合这种条件的。但对于原子扩散则不然。例如对于面心立方晶体, 其中每个空位都可以向周围 12 个原子中任一个易位, 故跃迁方向是无序的。然而对一个给定的原子要跃迁到该空位, 则只有 1/12 的机会。其周围还有其他 11 个原子也可能跃迁。而且该原子的每次跃迁和先前跃迁有关, 因为它尚可能跳回到空位而恢复原来状态。

若把不依赖于浓度梯度的扩散叫做自扩散, 则可定义自扩散系数为

$$D^* = \lim_{(x/l) \rightarrow 0} \left[ \frac{J}{\partial C / \partial x} \right] \quad (5-43)$$

其中  $D^*$  代表自扩散系数, 它与依赖于浓度梯度的扩散 (称化学扩散或互扩散) 不同。

考虑对 fcc 结构的纯金属的原子自扩散 (空位机构), 则要考虑  $P_v$ 。实际上  $P_v$  就等于系统平衡空位缺陷的浓度  $N_v$ 。

$$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (5-44)$$

式中  $\Delta H_f$ 、 $\Delta S_f$ 、 $\Delta G_f$  分别是形成空位时的焓变、熵变及自由焓的变化。所以自扩散系数表为

$$\begin{aligned} D^* &= \frac{1}{6}a^2Zv\exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= a_0^2v\exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right) \end{aligned} \quad (5-45)$$

此扩散系数  $D$  称为自扩散系数, 它也是基于无序游动扩散过程的。

## (二) 偏扩散系数

对于多元系统往往存在着几种离子同时进行的扩散。例如 CoO 和 NiO 在高温相互作用时,  $\text{Co}^{2+}$  扩散到 NiO 而  $\text{Ni}^{2+}$  扩散到 CoO 中, 就是一个二元系统的扩散问题。如果按简单的菲克定律求出它们的扩散通量  $J$ , 则该式中的扩散系数就不能采用  $\text{Co}^{2+}$  或  $\text{Ni}^{2+}$  的自扩散系

数。因为这时扩散是在氧基质中由两种离子同时进行的，严格说是处在化学位梯度条件下进行的。因而，这里每个组元的扩散系数，也即偏扩散系数可用热力学方法求出。

令  $\mu_1$ 、 $\mu_2$  分别表示多元系统中任意两点 1 和 2 的化学位。设  $\mu_1 > \mu_2$ ，这时 1 g 物质从 1 点扩散到 2 点时系统自由焓的变化可近似写成如下

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \quad (5-46)$$

$\frac{\partial \mu}{\partial x}$  是力的单位，也称化学位梯度，故作用在一个第  $i$  组元粒子上的扩散力  $F_i$  以及在  $F_i$  作用下粒子平均迁移速度  $v_i$  分别为

$$F_i = \frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-47)$$

$$v_i = - \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-48)$$

式中  $B_i$  是在单位作用力 ( $F_i = 1$ ) 作用下粒子的平均迁移速度，称绝对迁移率； $N$  是阿佛加德罗常数； $\mu_i$  是第  $i$  组元的化学位。若  $i$  组元的粒子浓度为  $C_i$ ，则扩散通量  $J_i$  为

$$J_i = - C_i \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (5-49)$$

因为化学位是温度、压力以及外部参量（如电场、应力场等）的函数。对于等温、等压下的理想溶液系统则有

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \quad (5-50)$$

式中  $\mu_{i0}$  是  $i$  组元折合到 1 mol 纯物质的自由焓； $a_i$  是  $i$  组元的活度。因为活度系数  $\gamma_i = a_i / C_i$ ，代入式 (5-49)，得

$$J_i = - C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i = - C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \gamma_i + \ln C_i) = - B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (5-51)$$

与非克第一定律比较得

$$D_i = B_i kT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (5-52)$$

其中括号部分称为扩散系数的热力学因子。对于理想溶液， $\gamma_i = 1$ ，热力学因子亦等于 1。则

$$D_i = D_i^* = B_i kT \quad (5-53)$$

对于非理想溶液

$$D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (5-54)$$

其中  $D_i$  和  $D_i^*$  分别是  $i$  组元在多元系统中的偏扩散系数和自扩散系数。此式也称能斯特—爱因斯坦 (Nernst—Einstein) 公式。它表明扩散系数直接和原子迁移度  $B_i$  成比例。

在多元系数中扩散的特点是各组元有自己的分偏扩散系数，并都服从能斯特—爱因斯坦公式。也即，对于二元系统的分偏扩散系数分别为  $D_1$  和  $D_2$

$$D_1 = D_1^* \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right); \quad D_2 = D_2^* \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \right) \quad (5-55)$$

根据溶液热力学中的吉布斯—杜海姆方程有

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \quad (5-56)$$

可见对多元系统，像式 (5-55) 中两式括号内的值是相等的，也即偏扩散系数的差异只取决于自扩散系数的差异。实际上这种差异是  $B_1$ 、 $B_2$  不同，即不同组元在单位力的作用下的平均迁移速度不同而造成的。

### (三) 交互扩散系数——达肯方程

在浓度高的置换固溶体中，溶质和溶剂、溶质和溶质都互相影响，微观的理论处理相当困难，因此我们把注意力回到宏观理论上去。

#### 1 克根达尔 (Kirkendall) 效应

Kirkendall 等人实验证明了在 Cu-Zn 置换固溶体中，Zn 的扩散系数大于 Cu 的扩散系数。他们的实验如图 5-14 所示，在  $\alpha$  黄铜 (Cu+30% Zn) 棒表面敷上很细的铂丝，再在黄铜上电镀纯铜。于 785℃ 保温，发现 1 d 以后两层铂丝都内移 0.0015 cm，56 d 后，内移 0.0124 cm。假如 Cu、Zn 的扩散系数相等，那么，以铂丝平面为准，等量的 Cu、Zn 原子互换，由于 Zn 的尺寸大于 Cu 原子，纯铜部分的点阵常数可能增大，黄铜部分可能减小，就会使铂丝向黄铜部分移动，但是计算值只有观察值的 1/5~1/10，可见点阵常数的变化不是铂丝移动的主要原因。实验事实给我们得出明确结论：通过铂丝平面的 Zn 原子和 Cu 原子的个数是不同的。 $J_{Zn} > J_{Cu}$ ， $D_{Zn} > D_{Cu}$ 。由于  $D_1 \neq D_2$  所引起的标记移动称为克根达尔效应。

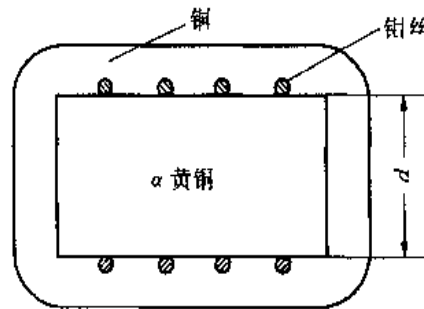


图 5-14 Kirkendall 实验示意

在发现有克根达尔效应的合金中 (如面心立方的 AgAu, AgCd, AuNi, CuAl, CuZn 以及体心立方的 CuZn, TiMo 等)，是不可能采用交换机构进行原子迁移的，因为如果扩散通过原子交换进行，那对于任意平面，过来过去的原子数必定相等，即  $D_1 = D_2$ 。所以此实验支持了空位机构。

#### 2. 达肯 (Darken) 公式

达肯对克根达尔效应进行了详尽的讨论，他引入了两个平行的坐标系，一个是固定坐标系  $x, y$ ；另一个是坐落在铂丝上和铂丝一起运动的动坐标系  $x', y'$  (图 5-15)。对动坐标系有扩散性流动，也就是说，对铂丝平面，反向的扩散通量  $J_{Zn}$  和  $J_{Cu}$  是许多空位机构单元过程的总和。所以对动坐标系

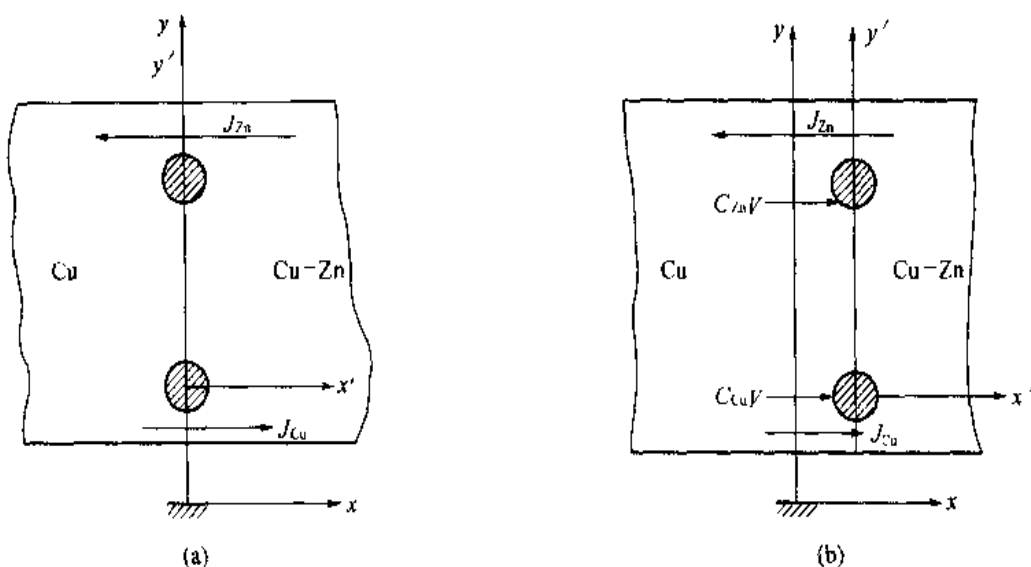


图 5-15

(a) 对动坐标系的扩散性通量；(b) 对固定坐标系的通量

$$J_{Cu} = -D_{Cu} \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} \quad (5-57)$$

$$J_{Zn} = -D_{Zn} \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} \quad (5-58)$$

由于  $J_{Zn} > J_{Cu}$ ，纯 Cu 边有流体静压力，使铜丝和金属一起作整体流动，和扩散性流动不同，这时原子间相互位置不变。相对于固定坐标系，增加了方向相同的两个附加通量  $C_{Zn} V$  和  $C_{Cu} V$ ， $V$  是铜丝标记移动的速度。所以对固定坐标系，总通量为

$$J_{Cu\text{总}} = -D_{Cu} \frac{\partial C_{Cu}}{\partial x} + C_{Cu} V \quad (5-59)$$

$$J_{Zn\text{总}} = -D_{Zn} \frac{\partial C_{Zn}}{\partial x} + C_{Zn} V \quad (5-60)$$

由于物质守恒，由连续性原理  $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$ ，有

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - C_1 V \right) \quad (5-61)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - C_2 V \right) \quad (5-62)$$

式中为了过渡到一般性的讨论，脚码改为数字。两式相加，且使  $C_1 + C_2 = C$ ，有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV \right) \quad (5-63)$$



达肯假定  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ，即单位体积内总的摩尔数不随时间而变。但在非稳定扩散过程中，浓度  $C_1$  和  $C_2$  随时间变化，所以单位体积内的总原子数和浓度无关，当空位浓度不变时，相当于假定不同组元的原子是等径刚球。有

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV \right) = 0$$

积分后

$$D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} - CV = I$$

在离原点很远处， $\frac{\partial C_1}{\partial x} = 0$ ， $\frac{\partial C_2}{\partial x} = 0$ ，所以  $CV_\infty = I$ 。 $V_\infty$  是放在无穷远处标记的速度，它等于零，所以积分常数  $I = 0$ 。因而有

$$V = \frac{1}{C} \left( D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \quad (5-64)$$

将式 (5-64) 代入式 (5-61)

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{C_1}{C} D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

用原子百分数表示浓度， $N_1 = \frac{C_1}{C}$ ， $N_2 = \frac{C_2}{C}$ ，得

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ (N_2 D_1 + N_1 D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x} \right] \quad (5-65)$$

和菲克第二定律比较。现在我们已经区分组元的扩散系数  $D_1$ 、 $D_2$ （即偏扩散系数或本征扩散系数），为了和偏扩散系数相区别，菲克定律中的化学扩散系数（或互扩散系数）改用另一个符号，记作  $\tilde{D}$ ，第二定律即改写为

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \tilde{D} \frac{\partial N_1}{\partial x} \right)$$

得到

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2 \quad (5-66)$$

由式 (5-64)

$$\left. \begin{aligned} V &= (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x} \\ V &= (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (5-67)$$

式 (5-66)、(5-67) 合称为达肯公式。在一定浓度下测化学扩散系数  $\tilde{D}$ 、标记移动速度  $V$  和浓度梯度，可以确定该浓度下的偏扩散系数  $D_1$ 、 $D_2$ ，它们是浓度梯度下的组元的扩散系数。对于 Cu-30% Zn 和纯铜的扩散偶，标记面上的浓度保持 22.5% Zn，达肯计算在该浓度

下  $D_{\text{Cu}} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{\text{Zn}} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{\text{Zn}}/D_{\text{Cu}} = 2.3$  倍。当  $N_{\text{Zn}} \rightarrow 0$ ,  $\tilde{D} \sim D_{\text{Zn}}$ , 这时  $D_{\text{Zn}} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 可见浓度由 0→22.5% Zn,  $D_{\text{Zn}}$  增加了 17 倍。

在本章开始提出菲克方程时, 只讨论了一个通量方程, 式 (5-10), 认为二元系在扩散时两组元反向扩散, 它们的扩散系数是相同的, 虽然有两个方程

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -D_1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \\ J_2 &= -D_2 \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-68)$$

只要研究其中的一个就够了。现在我们的认识深入了一步, 知道  $D_1$  可以不等于  $D_2$ , 式 (5-68) 是对动坐标而言, 是描述扩散性流动的。人们原先的设想, 对于固定坐标系还是对的, 不过应当把菲克方程理解为

$$\left. \begin{aligned} J_{1\text{总}} &= -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \\ J_{2\text{总}} &= -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-69)$$

它们描述了扩散性流动和整体流动的总和。

作为另一个例子, 对于 CoO 和 NiO 在高温时的相互扩散过程, 由于这两者能形成固溶体 (Co, Ni) O, 因此过程的实质是  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  在固定的氧离子基质中的扩散。其相互扩散系数可以写成

$$\tilde{D} = (N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + N_{\text{Ni}} D_{\text{Co}}^*) \cdot \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{Co}}}{d \ln N_{\text{Co}}} \right) \quad (5-70)$$

式中  $D_{\text{Co}}^*$ ,  $D_{\text{Ni}}^*$  分别是  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的自扩散系数。由于此固溶体近似于理想溶液, 故有

$$\tilde{D} = [N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + (1 - N_{\text{Co}}) D_{\text{Co}}^*] \quad (5-71)$$

图 5-16 (a) 是按上式计算的  $\tilde{D}$  值与实测值比较; 图 5-16 (b) 是  $\text{Co}^{60}$  和  $\text{Ni}^{57}$  在 (Co, Ni) O 晶体中的示踪扩散系数。可以看到, 上式关系与实测结果是良好一致的。图 5-17 示出几种特定组成的氧化物的相互扩散系数。

现在, 我们把描述 Kirkendall 效应时接触到的三个平面及其它们的相对位置的变化关系作以介绍, 以建立扩散过程中物质流动的明确图像。其中各个面代表如下 (图 5-18): 原始焊接平面 ( $S_0$ )、侯野面 ( $S_M$ ) (即向其两侧扩散物质相同的面) 和钼丝标记平面 ( $S_I$ )。

(1) 当  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ , 且  $D_1 = D_2$  时, 由式 (5-67)  $V = 0$ , 动坐标系不动, 所以  $S_0 = S_I$ ; 对固定坐标系, 由式 (5-57)、(5-58)、(5-59) 和 (5-60) 有  $J_1 = -J_2 = J_{1\text{总}} = -J_{2\text{总}}$ , 所以  $S_0 = S_M$ 。

(2) 当  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ ,  $D_1 \neq D_2$  时, 对动坐标系,  $J_1 \neq -J_2$ , 所以  $S_I \neq S_0$ ; 对固定坐标系,

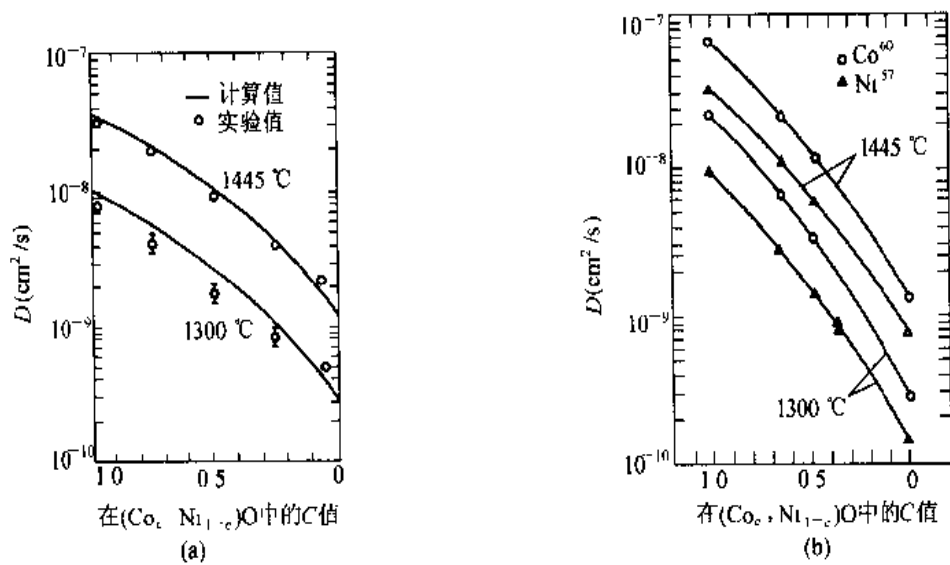


图 5-16

(a) 空气介质中互扩散系数比较; (b) 示踪扩散系数

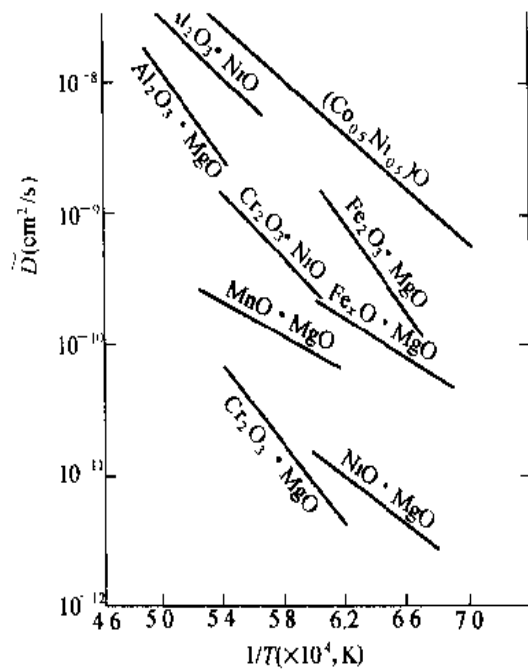


图 5-17 几种特定组成氧化物的交互扩散系数

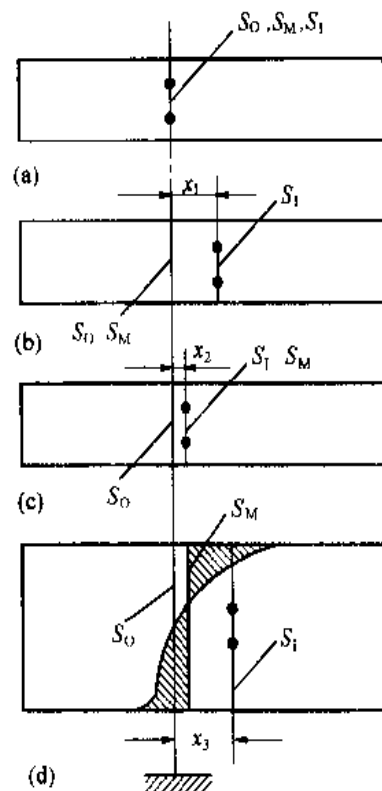


图 5-18 在不同条件下  $S_0$ 、 $S_M$  与  $S_I$  的位置

按推导达肯公式时相同的步骤，有

$$J_{1\oplus} = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1 V = -(N_2 D_1 + N_1 D_2) \frac{\partial C_1}{\partial x} = -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right)$$

同理

$$J_{2\oplus} = -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right)$$

所以  $J_{1\oplus} = -J_{2\oplus}$ ， $S_0 = S_M$ 。也就是说，以标记面为准， $J_1 \neq -J_2$ ，必然引起整体流动；以  $S_0$  面为准，Zn 过来得多，又退回去了一部分，Cu 过去得少，又补充了一部分，经过这样的调整以后，通过  $S_0$  面的总通量  $J_{1\oplus} = -J_{2\oplus}$ ，所以  $S_0$  面是保野面，图中  $x_1$  是 Kirkendall 效应引起的。

(3) 当  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ，且  $D_1 \neq D_2$  时，由于等量原子交换也会引起标记移动， $x_2$  是点阵常数变化引起的，在这种情况下， $S_0 \neq S_M = S_1$ 。

(4) 当  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ， $D_1 \neq D_2$  时， $S_0 \neq S_M \neq S_1$ ，在 Cu-Zn 系中实际观察到的就是如此。

作为一个应用计算实例，现讨论一个克根达尔扩散，假定：(1) 晶体为简单立方结构；(2) 单位体积内原子数为一常数  $10^{23}$ ；(3) A 原子的跃迁频率  $\Gamma_A$  为  $10^{10} \text{ s}^{-1}$ ，B 原子的跃迁频率  $\Gamma_B$  为  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ；(4) 点阵常数  $a = 2.5 \text{ \AA}$ ；(5) 浓度梯度为  $10^3 \text{ at\% cm}^{-1}$ ；(6) 截面面积  $S$  为  $0.25 \text{ cm}^2$ 。试求 A、B 原子通过标志界面的扩散量，以及标志界面移动速度  $V$ 。

首先计算两种原子的偏扩散系数  $D_A$  和  $D_B$ ，根据已知的条件并利用式 (5-38)，得

$$D_A = \frac{1}{6} a^2 \Gamma_A = \frac{1}{6} \times (2.5 \times 10^{-8})^2 \times 10^{10} = 1.04 \times 10^{-6} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$D_B = \frac{1}{6} a^2 \Gamma_B = \frac{1}{6} \times (2.5 \times 10^{-8})^2 \times 10^9 = 1.04 \times 10^{-7} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

单位体积内原子的浓度梯度为

$$\frac{dC}{dz} = 10^3 \% \times 10^{23} = 10^{24} (\text{at} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$$

求出 A、B 原子的扩散通量值为 (注意通量的方向相反)

$$J_A = D_A \frac{dC}{dz} = 1.04 \times 10^{-6} \times 10^{24} = 1.04 \times 10^{18} (\text{at} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

$$J_B = D_B \frac{dC}{dz} = 1.04 \times 10^{-7} \times 10^{24} = 1.04 \times 10^{17} (\text{at} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

则 A、B 原子通过给定截面面积的标志界面扩散量为

$$J_A \cdot S = 1.04 \times 10^{18} \times 0.25 = 2.6 \times 10^{17} (\text{at} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$J_B \cdot S = 1.04 \times 10^{17} \times 0.25 = 2.6 \times 10^{16} (\text{at} \cdot \text{s}^{-1})$$

而界面移动速度  $V$  则可利用式 (5-64) 求得如下

$$V = \frac{1}{C}(J_A - J_B) = \frac{1}{10^{23}}(10^{18} - 10^{17}) \times 1.04 = 9.36 \times 10^{-6} (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

## 第二节 扩散机制及影响扩散的因素

### 一、扩散机制

为了深入认识固体中扩散的规律，有必要仔细了解各种不同的扩散机制。

#### (一) 空位扩散

空位扩散机制是通过空位进行跳动。晶体中总有一定数量的空位，并且它们总是不断地移动位置。在空位扩散时，扩散原子跳入空位，此时所需的能量不大，但每次跳动必须有空位移动与之配合，即原子进入相邻空位实现一次跳动之后，必须等到一个新的空位移动到它的邻位，才能实现第二次跳动。因此实现空位扩散，必须同时具备两个条件：(1) 扩散原子近旁存在空位；(2) 邻近空位的扩散原子具有可以超过能垒的自由能。

在第二章中已经指出，温度  $T$  时晶体中平衡空位数  $n_v$  与结点总数  $N$  之比为

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] \quad (5-72)$$

式中  $\Delta E_v$  为形成空位的内能增值， $\Delta S_v$  为熵增值。在置换固溶体或纯金属中，若配位数为  $z_0$ ，则在空位周围的原子所占的分数应为

$$z_0 \frac{n_v}{N} = z_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] = z_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right) \quad (5-73)$$

若扩散原子跳入空位所需的自由能为  $\Delta G = \Delta E - T\Delta S$ ，那么此时原子跳动频率  $\Gamma$  应与原子的振动频率  $\nu$ 、空位周围原子所占分数  $z_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right)$  以及具有跳动条件的原子所占百分数  $\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$  成正比，即

$$\Gamma = \nu z_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] \exp\left[\frac{-(\Delta E - T\Delta S)}{kT}\right] \quad (5-74)$$

扩散系数  $D$  为

$$D = a^2 P \Gamma = D_0 \exp\left[\frac{-(\Delta E_v + \Delta E)}{kT}\right] \quad (5-75)$$

其中

$$D_0 = a^2 P \nu z_0 \exp\left[\frac{(\Delta S_v + \Delta S)}{k}\right] \quad (5-76)$$

空位扩散机构的扩散主要是通过空位的迁移来实现扩散，它的扩散激活能由原子跳动激活能与空位形成能两部分组成。置换扩散就属于空位扩散机制。

#### (二) 间隙扩散

在间隙固溶体中，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳动到其近邻的另一个间隙位



置,即发生间隙扩散。图 5-19 中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跳动后的位置。在跳动时,必须把结点上的原子 3、4 或这个晶面上下两侧的相邻结点原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分应变能就构成间隙原子跳动的阻力,这也就是间隙原子跳动时必须克服的能垒。如图 5-20 所示,间隙原子从位置 1 跳动到位置 2 必须越过的能垒是  $G_2 - G_1$ ,因此只有那些自由能超过  $G_2$  的原子才能发生跳动。

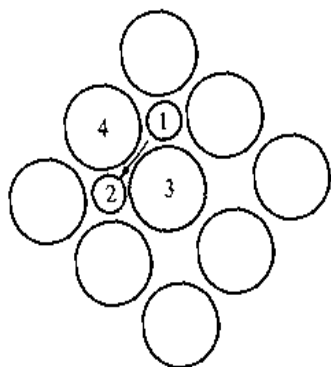


图 5-19 间隙原子扩散示意图

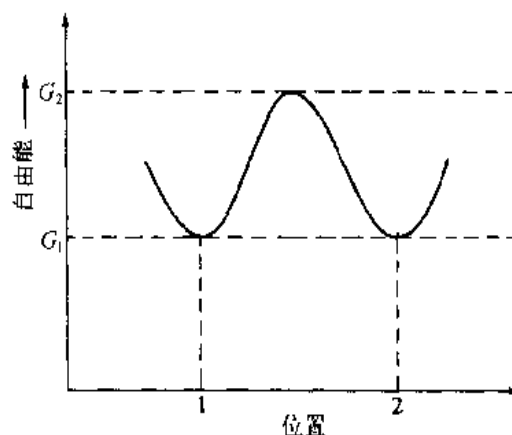


图 5-20 原子自由能与其位置的关系

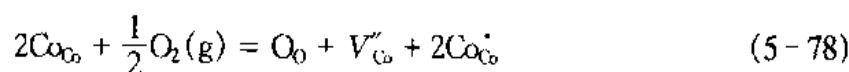
根据上述模型,我们已经在上一节“自扩散系数”中详细讨论了当间隙原子的浓度极稀时的扩散系数的基本理论关系。利用这一关系,可以确定有关晶体结构的扩散系数。例如在立方晶系 bcc 结构晶体中,具有八面体间隙。处在八面体间隙中的原子周围最近邻的八面体间隙位置为  $Z=4$ ,且有最近邻间隙之间的距离  $a = \frac{1}{2}a_0$ ,其中  $a_0$  是点阵常数。那么,具有这种扩散机制的稀薄间隙固溶体间隙原子的扩散系数可表述为

$$D = \frac{1}{6} a_0^2 v \exp\left(-\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (5-77)$$

式中  $\Delta H_m$  和  $\Delta S_m$  是原子从平衡状态转变到活化状态的焓变和熵变。

### (三) 氧化物中的空位扩散

前面提到的空位扩散机构,没有涉及到晶体中原子的不同。对于一般的纯金属元素,空位主要来自于热缺陷,上述公式可以较好地描述以这种机构进行的扩散。对于其他一些复杂的氧化物,特别像那些过渡金属氧化物,由于正离子是可变价的,常会形成缺金属型的非化学计量化合物,其中存在有金属离子空位,如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  中的铁离子空位可达 5%~15%。这类空位的形成在“固体的不完整性”一章中已经作了介绍,例如氧化钴的空位浓度可以通过其缺陷反应方程得到,氧化钴的缺陷反应为



该反应使二价钴  $\text{Co}^{2+}$  变成了三价钴  $\text{Co}^{3+}$ ,一个电子空穴存在于正离子上。式 (5-78) 也就

是氧溶解于 CoO 中, 其溶解度是由平衡时的溶液自由焓  $\Delta G_f$  决定的。平衡常数  $K_0$  为

$$K_0 = \frac{[V_{Co}''][Co_{Co}^*]^2}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (5-79)$$

$$[V_{Co}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right) \quad (5-80)$$

与式 (5-74) 类似, 可以有

$$\Gamma = vz_0 [V_{Co}''] \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (5-81)$$

所以, 对形成钴空位的空位扩散机构, 其扩散系数为

$$\begin{aligned} D &= a^2 P\Gamma = a^2 P vz_0 [V_{Co}''] \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \\ &= a^2 P vz_0 (V_{Co}'') \exp\left[\frac{\frac{\Delta S_{V_{Co}''}}{3} + \Delta S}{k}\right] \exp\left[\frac{\frac{\Delta E_{V_{Co}''}}{3} + \Delta E}{kT}\right] \end{aligned} \quad (5-82)$$

图 5-21 示出了氧分压对 CoO 内 Co 的示踪扩散系数的实验数据与理论曲线。由图可见, 理论分析与实测结果十分符合。

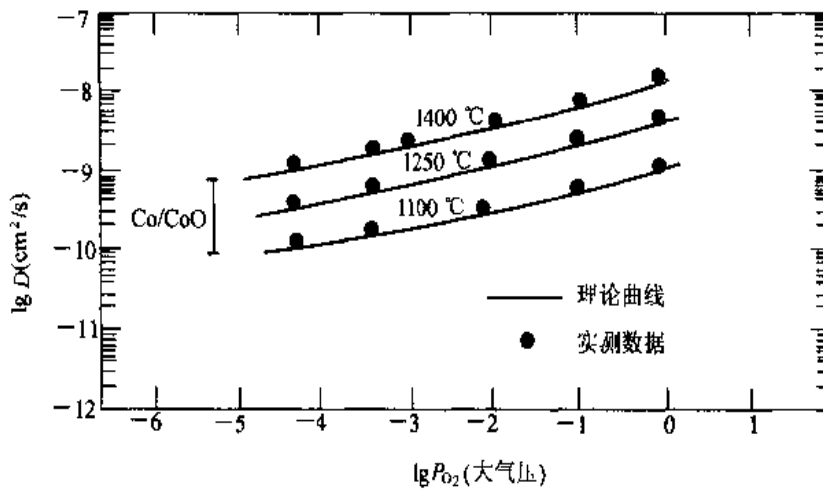
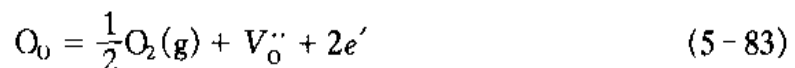


图 5-21 氧分压对 Co 在 CoO 中扩散系数的影响

类似地, 对于缺氧氧化物的氧空位, 其空位扩散过程可以  $ZrO_{2-x}$  为例进行分析,  $ZrO_{2-x}$  的缺陷反应如下



有

$$[V_o''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right) \quad (5-84)$$

以此, 同样可得出式 (5-82) 一样的关系式。有时氧离子空位是由杂质决定的, 例如  $\text{ZrO}_2$  添加  $\text{CaO}$  时,  $[V_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\prime\prime}]$ , 这时氧分压浓度  $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$  与温度和氧分压无关, 扩散系数与钙的浓度有关, 所以有

$$D = a^2 P_{\text{O}_2} [\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\prime\prime}] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-85)$$

在这种条件下的扩散叫杂质或非本征扩散。随温度升高, 产生热缺陷, 这时杂质扩散可以转变为本征扩散。即  $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$  与温度和氧分压有关了。两种扩散的活化能是不同的, 这可以从  $\ln D - 1/T$  曲线上反映出转折区。

## 二、影响扩散的因素

### (一) 温度的影响

在固体中原子或离子的运动是热激活过程。因而, 扩散对温度的依赖关系相当大。以  $\text{KCl}$  为例, 其中钾离子的扩散是通过钾离子和阳离子空位交换而进行的, 已知纯晶体中肖特基空位浓度为

$$[V_{\text{K}}^{\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right)$$

因  $\text{K}^{\bullet}$  的自扩散系数可以写作

$$D = a^2 P_{\text{K}} = a^2 P_{\text{VZ}_0} [V_{\text{K}}^{\bullet}] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) = D_0 \exp\left[-\left(\frac{\Delta E_s/2 + \Delta E}{kT}\right)\right] \quad (5-86)$$

其中  $D_0$  为

$$D_0 = a^2 P_{\text{VZ}_0} \exp\left[\frac{(\Delta S_s/2 + \Delta S)}{k}\right]$$

扩散的激活能通常是通过测定一定温度下的扩散系数, 并用  $\ln D - 1/T$  作图, 由图中直线的斜率而求得。但由于扩散现象的复杂性, 在不同温度下往往会发生不同的扩散机制, 因而使  $\ln D - 1/T$  图中直线出现转折。由此可求得各个扩散机制下的激活能。如图 5-22 中, 高温区域为纯  $\text{KCl}$  的本征扩散, 在这个区域内  $\ln D - 1/T$  曲线的斜率为  $(\Delta E_f/2 + \Delta E)/K$ , 这表示本征扩散的激活能为钾空位生成能和钾离子迁移能之和。对本征晶体,  $1/T = 0$  时的截距为  $D_{\text{in}}$  (in 表示本征扩散)。在较低温度区, 晶体内的杂质使空位浓度保持不变。非本征区扩散系数由下式得出

$$D = a^2 P_{\text{VZ}_0} [V_{\text{K}}^{\bullet}] \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-87)$$

如杂质为  $\text{Ca}^{2+}$  则

$$[V_{\text{K}}^{\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{K}}^{\prime}]$$

式中  $[\text{Ca}_{\text{K}}^{\prime}]$  表示占据钾离子位置的二价钙离子 (杂质) 的浓度, 非本征区扩散激活能为钾离子迁移能  $(\Delta E/K)$ 。由图 5-22 可以看到  $D_{\text{ex}} \ll D_{\text{in}}$  (ex 表示非本征扩散)。图中曲线的弯

曲部分发生在本征缺陷浓度和由杂质引起的非本征缺陷浓度相近的区域内。

同样，对于缺氧氧化物的氧空位，如前面所说的  $\text{ZrO}_{2-x}$ ，若再考虑在高温区发生本征扩散，那么其扩散系数随温度的变化在  $\ln D - 1/T$  图中应该出现两个转折点。也即随温度升高，扩散机制有三种变化：(1) 低温区，氧空位浓度由杂质控制。例如  $\text{ZrO}_2$  中添加  $\text{CaO}$  时， $[V_{\text{O}}^{\bullet}] = [\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet}]$ 。扩散系数与温度关系服从式 (5-85)，即只与  $[\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\bullet}]$  有关。(2) 中温区，由于氧溶解度随温度而变化（非化学计量），这时扩散系数与温度关系服从式 (5-82)。(3) 高温区，氧离子发生本征扩散，同样用式 (5-86) 的形式来表示。扩散系数与温度关系的示意图如图 5-23 所示。

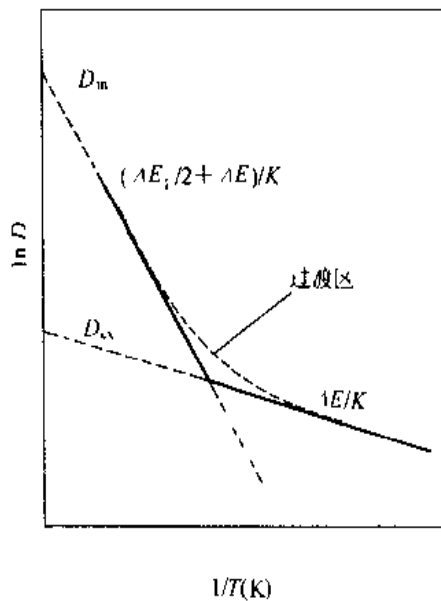


图 5-22 KCl 扩散与温度关系示意图

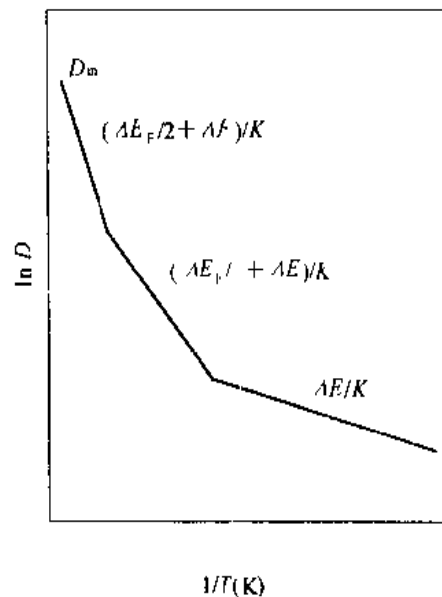


图 5-23 缺氧氧化物中扩散系数与温度关系示意图

## (二) 扩散介质结构的影响

通常扩散介质结构愈紧密，扩散愈困难，反之亦然。例如在一定温度下，锌在具有体心立方点阵结构（紧密度较小）的  $\beta$ -黄铜中的扩散系数大于具有面心立方点阵结构（紧密度较大）的  $\alpha$ -黄铜中的扩散系数。同样，同一物质在晶体中的扩散系数要比在玻璃或熔体中小几个数量级；而同一物质在不同的玻璃中的扩散系数随玻璃密度而变化。如氦原子在石英玻璃中的扩散远比在钠钙玻璃中为大，因为后者比前者结构更为紧密。

铁在  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 中的自扩散系数分别为  $D_{\alpha}^*$  和  $D_{\gamma}^*$ ，两者的比值  $D_{\alpha}^*/D_{\gamma}^* = 10 \exp\left(\frac{8200}{RT}\right)$ 。在转变温度 ( $T=1183 \text{ K}$ ) 时，两者相差 280 倍。碳在  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Fe 中的扩散系数分别为  $D_{\alpha}^{\text{C}}$  和  $D_{\gamma}^{\text{C}}$ ，两者的比值  $D_{\alpha}^{\text{C}}/D_{\gamma}^{\text{C}} = 0.3 \exp\left(\frac{11900}{RT}\right)$ 。形成置换固溶体的 Cr、Mo、W 在  $\alpha$ -Fe 中的扩散系数也比  $\gamma$ -Fe 中大。在对称性高的立方系晶体中，没有发现扩

散的各向异性。而对称性低的菱方结构如 Bi，平行  $c$  轴方向的自扩散激活能和垂直  $c$  轴方向差别很大，各向异性非常明显（图 5-24）。

对于形成固溶体系统，则固溶体结构类型对扩散有着显著的影响。例如，间隙型固溶体比置换型容易扩散，因为前者在扩散过程无需消耗脱离结点所需的功，从而降低了扩散活化能。

H、C、N 在  $\gamma$ -Fe 中的扩散激活能分别为 10、31.4、34.6 kcal/mol；而 Al、Ni、Mn、Mo、W、Cr 固溶在  $\gamma$ -Fe 中形成置换固溶体，它们的扩散激活能分别为 44、67.5、66、59、62.5、80 kcal/mol，所以前者扩散快。在缺位固溶体中，缺位愈多，扩散也愈快。

空位在置换固溶体的扩散过程中也起重要作用。在高温，起作用的是在一定温度下的平衡空位浓度。但将高温的扩散系数外推到室温（即考虑理论平衡冷却），却比室温的观测值小很多，这是因为试样从高温冷却，高温的平衡空位浓度可以保留到低温，保留的程度因冷速而异。这些非平衡的过剩空位在它们运动过程中如果遇到缺陷，就“沉没”了。所以高温时形成的空位达到低温的平衡浓度需要一定的时间。如果过剩空位浓度很高，多数空位还可以结合成空位对，空位对比单个空位在晶体中有更大的迁移率。所以在较低温度的扩散，非平衡空位起很大作用。

### （三）扩散物质的影响

从扩散的微观机构可以看到，原子迁移在达到位垒顶点时，要引起局部的点阵畸变，也就是说，要部分的破坏邻近原子的键合才能使原子通过位垒，所以扩散激活能和表征原子间结合力的宏观参量有关。实验已经指出，纯金属的自扩散激活能和熔点的比值  $Q/T_m$  接近一个常量； $Q$  和熔化潜热  $L_m$ ，升华热  $L_s$ ，体积膨胀系数  $\alpha$ ，压缩系数  $\chi$  分别有下列近似关系： $Q$  约  $16.5 L_m$ ； $Q$  约  $0.7 L_s$ ； $Q$  约  $\frac{2.4}{\alpha}$ ； $Q$  约  $\frac{V_0}{8\chi}$ ，其中  $V_0$  为摩尔体积。这些关系可以帮助我们粗略地估计自扩散激活能。

对于二元系，例如在 Ag 中溶入 B 副族元素的  $Z'$  愈大，杂质的自扩散激活能愈小，在铜基合金中也有这种规律性，但金基是例外。在铅基合金中，扩散元素与铅在周期表中的位置相隔愈远，激活能愈低。

扩散系数是浓度的函数，不论互扩散系数  $\tilde{D}$ ，偏扩散系数  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_1^*$ 、 $D_2^*$  都随浓

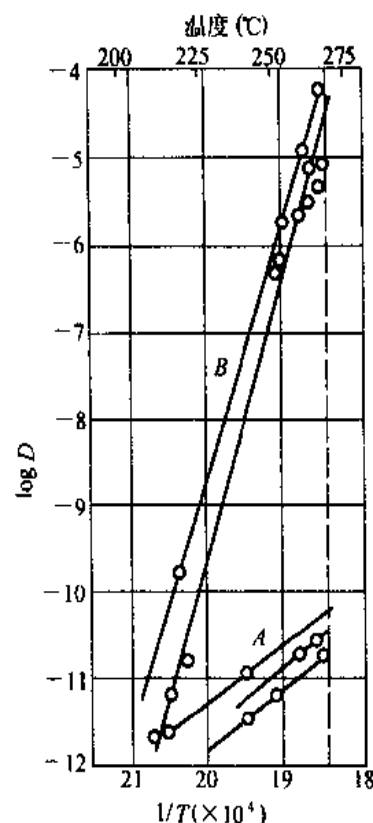


图 5-24 铋的自扩散系数与温度的关系

A—平行  $c$  轴；B—垂直  $c$  轴



度而变。图 5-25 是  $\gamma$ -Fe 中含碳量对碳的扩散系数的影响，此例的变化是较小的，在有些合金中扩散系数的变化将更为显著。

#### (四) 第三组元的影响

当均匀晶体中引入第三组元时，一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变；另一方面也可能使扩散粒子附加上键力。前者将使扩散系数增大；后者则使之减小。一般说来凡第三组元能与扩散介质形成化合物的，扩散将减慢，而不形成化合物的，则会因使晶格畸变、活化能降低而加速扩散。

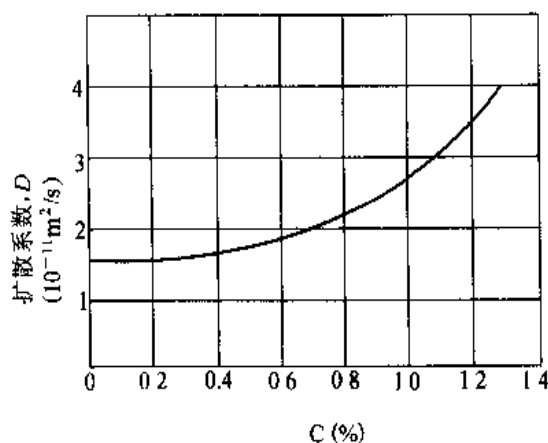


图 5-25 碳在铁中的扩散系数随浓度而变化的情况 (927℃)

达根将 Fe-0.4%C 和 Fe-0.4%C-4%Si 的两根合金棒对接，在 1050℃ 扩散退火 13 d，扩散偶两边都是单相 fcc 结构，由于不存在碳的浓度梯度，由菲克第一定律，碳的浓度分布应当不变；但实验结果如图 5-26 所示，反而形成了碳的浓度梯度。这是由于硅使碳的活度增加，从而使化学位增加，为了使碳的化学位梯度为零，碳在扩散过程中要重新分布。

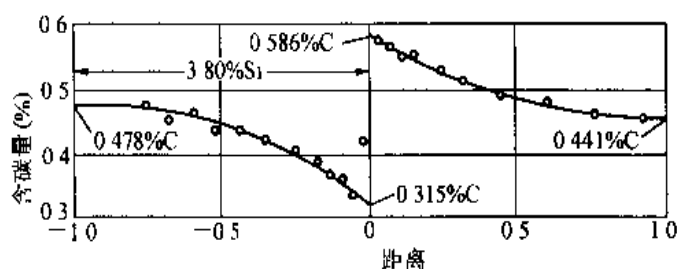


图 5-26 硅影响碳的活度使碳重新分布

再分析以合金元素对碳在  $\gamma$ -Fe 中的扩散系数的影响，可分三种情况 (图 5-27)：

- (1) 形成碳化物的元素，如 W、Mo、Cr 等，由于它们和碳的亲合力较大，能强烈阻止碳的扩散，降低碳的扩散系数。
- (2) 不能形成稳定碳化物，但易溶解于碳化物中的元素，如 Mn 等，它们对碳的扩散影响不大。
- (3) 不形成碳化物而溶于固溶体中的元素影响各不相同，如 Co、Ni 等能提高碳的扩散系数，而 Si 则降低碳的扩散系数。

#### (五) 位错、晶界和表面的影响

以上讨论的都限于原子 (或缺陷) 通过晶格的扩散。但由于处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子，它们扩散所需的活化能也较小，相应的扩散系数较

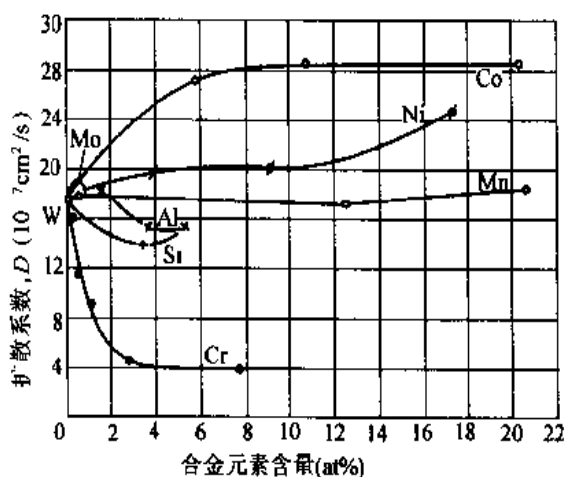


图 5-27 合金元素对碳的扩散系数的影响  
(0.4% C 钢, 1200 °C)

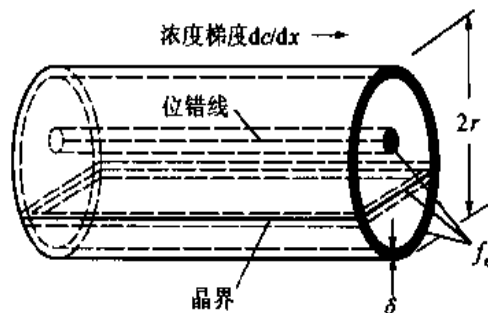


图 5-28 在晶体表面、晶界和位错线扩散时有效扩散面积示意图

大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子（或缺陷）扩散的快速通道，从而对扩散速度产生重要的影响。

考虑到沿界面扩散的通量  $J$  可以用下式表示

$$J = -Df_e \frac{dc}{dx} \quad (5-88)$$

此处  $f_e$  是对一个已知扩散机构中，扩散界面占总面积的有效分数。对纯体积扩散  $f_e = 1$ 。如有界面扩散参与，情况就不同了。如图 5-28 所示，表面扩散发生在厚度为  $\delta$  的区域内，其中  $f_e = \frac{2\delta}{r}$ 。因  $\delta$  值通常约为  $5\text{\AA}$  左右，故对  $r = 10^{-2}\text{m}$  的棒， $f_e = 10^{-7}$ 。尽管在高温时，表面扩散系数较体积扩散系数一般约大  $10^4$ ，相比之下，通过表面的扩散通量仍只占不大的部分（约占  $10^{-3}$  左右）而可忽略。只有当该试棒或晶粒细微到  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下，表面扩散才和体积扩散具有相同程度或更为重要。在这样小的情况下，弯曲表面引起的额外推动力也将变得重要了。

位错对扩散的效应，一般仅在相当低温时，才能觉察到。如图 5-28 所示的位错线，其  $f_e = \left(\frac{\delta}{r}\right)^2$ 。若  $r = 10^{-2}\text{m}$ ，则  $f_e = 10^{-15}$ 。当位错密度较高如达到  $10^7$  条，则  $f_e \approx 10^{-8}$ 。所以高温时沿位错线扩散通量是很小的。但位错扩散系数和自扩散系数之比  $D_d/D$  是随温度降低而增大的。只有当温度较低，位错密度足够大时，位错扩散的贡献才能与体积扩散相比拟而显得重要。位错对固体金属中的扩散所起的作用，目前较为一致的看法是：至少刃型位错会显著加速扩散。沿刃型位错的扩散激活能大致上是体积扩散的一半。可以把位错看作为“管道”，其存在使扩散沿着它较快地进行。

晶界扩散现象是更为复杂的。为了比较多晶体与单晶体的扩散系数，可利用单晶体测出单纯体积扩散的扩散系数。图 5-29 是银单晶体与银多晶体两者扩散系数随温度变化的情

况，可以看出：

(1) 在高温时晶界的作用不明显，大约冷却至约  $0.75 T_m$  ( $T_m$  为熔点) 时，多晶体与单晶体的扩散系数开始有差别，并且温度越低晶界的作用就越显著。但当温度低于  $0.3 \sim 0.4 T_m$  左右时，晶界扩散也很困难，因而合金中的扩散就难以进行。

(2) 多晶体  $\lg D - 1/T$  直线的斜率约为单晶体的  $1/2$ ，这表明晶界扩散的激活能仅为晶内扩散的一半。但是这只适用于纯金属和置换固溶体，对于间隙固溶体，溶质原子较小而易于扩散，故晶界与晶内两者扩散的差别就不太显著。

图 5-30 是用富含  $O^{18}$  的气相与  $Al_2O_3$

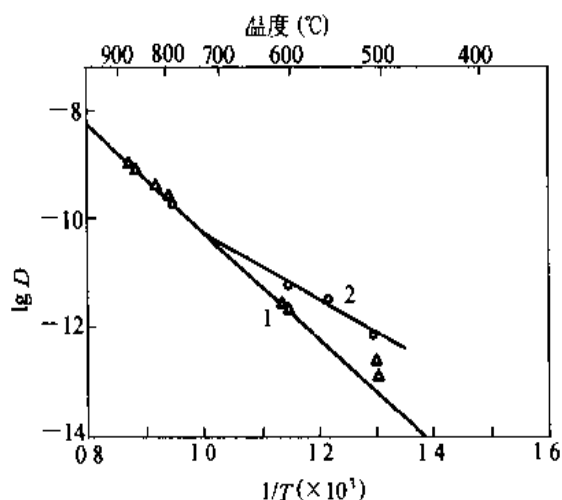


图 5-29 单晶体银与多晶体银扩散系数的比较  
1—单晶体银；2—多晶体银

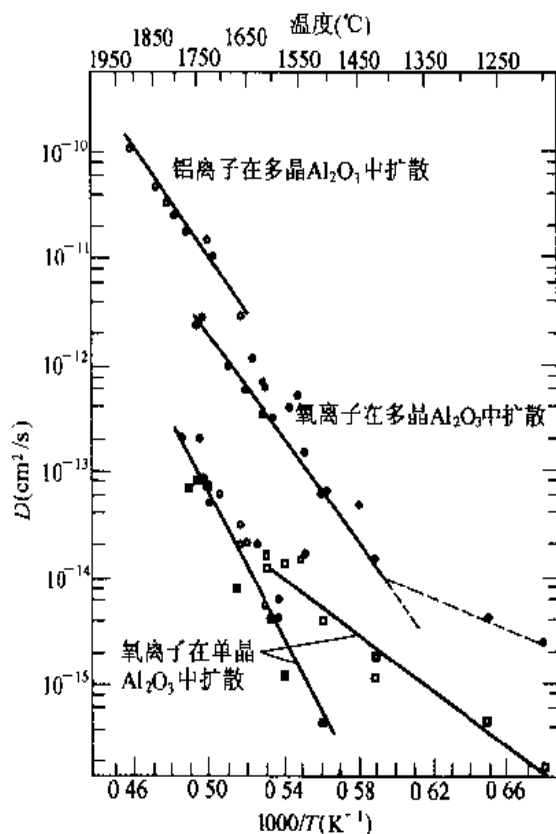


图 5-30  $O^{2-}$  和  $Al^{3+}$  在氧化铝单晶和多晶体中的自扩散系数

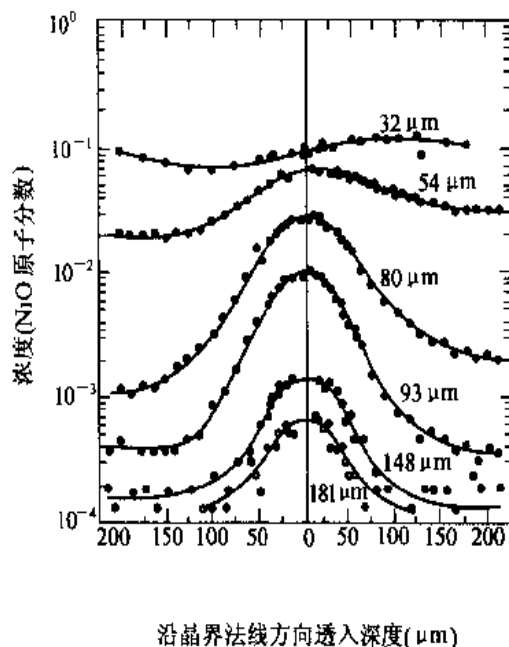


图 5-31  $Ni^{2+}$  沿  $MgO$  晶界法线方向透入深度的浓度分布图

单晶和多晶进行氧扩散的试验结果，它清楚表明晶界使扩散加强。同样发现，对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$  和  $\text{SrTiO}_3$  沿晶界或位错的氧扩散也有所加强；但对  $\text{BeO}$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$  和钇铝石榴子石却没有得到预期的加强作用。反之， $\text{UO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$  有正离子扩散的加强作用；而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{BeO}$  则没有。这种晶界扩散中仅有一种离子优先扩散的现象是和该组成晶粒的晶界电荷有关，即和晶界电荷符号相同的离子有优先扩散的加强作用。由此可见，这种晶界中过剩的离子迁移机构，似乎是晶界扩散加强效应的原因。若果真如此，那么异性杂质的浓度将影响晶界上电荷及其增加的离子浓度。

有人用  $\text{Ni}^{2+}$  扩散到  $\text{MgO}$  双晶及其多晶试样，以研究晶界对扩散的影响，发现  $\text{NiO}$  沿晶界法线方向两边晶粒体内渗透的速度明显地随晶粒尺寸而变化。从图 5-31 可见，晶粒尺寸愈小，渗入的深度和浓度也愈大，说明晶界扩散的影响也随之加剧。

#### (六) 外场作用的影响及离子电导

##### 1. 外场作用的影响

为考虑外场作用对扩散的影响，设某一填隙原子沿图 5-32 (a) 中的虚线运动，当没有外力存在时，它在各个位置上的势能是对称的，如图 5-32 (b) 所示。由于势能的对称性，填隙原子越过势垒向右或向左运动的几率是一样的，即

$$P = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) \quad (5-89)$$

即运动是无规则的布朗运动。但是当它受到外力的作用时，情况就完全不同。今设有恒定的外力  $F$  (指向右) 作用，势能函数为  $U(x) = -Fx$ ，因此在有恒定外力  $F$  存在时，势能曲线变为如图 5-32 (c) 所示的情况，这时势垒不再是对称的了，填隙原子左端的势垒增高了  $(1/2)Fa$ ，而右端的势垒却降低了  $(1/2)Fa$ 。所以，在新的情况下，填隙原子每秒向左和向右跳动的几率分别是

$$P_{\text{左}} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-90)$$

$$P_{\text{右}} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-91)$$

每秒向左或向右跳动的几率，实际上也可以认为是每秒向左或向右跳动的步数，因此

$$\text{每秒净余向右的步数} = v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) - v_{02} \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-92)$$

所以

$$\text{向右运动的速度} = av_{02} \left[ \exp\left(-\frac{E_2 - Fa/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_2 + Fa/2}{k_B T}\right) \right] \quad (5-93)$$

对于空位，也可得出同样结果，如图 5-33 所示。不过所要注意的是，不是外力作用在空位上，而是作用在其周围的原子上，使空位一方的原子跳向空位的几率和另一方的原子跳向空位的几率不同，引起空位向一方移动。在没有外力的情形下，空位左边和右边的原子跳

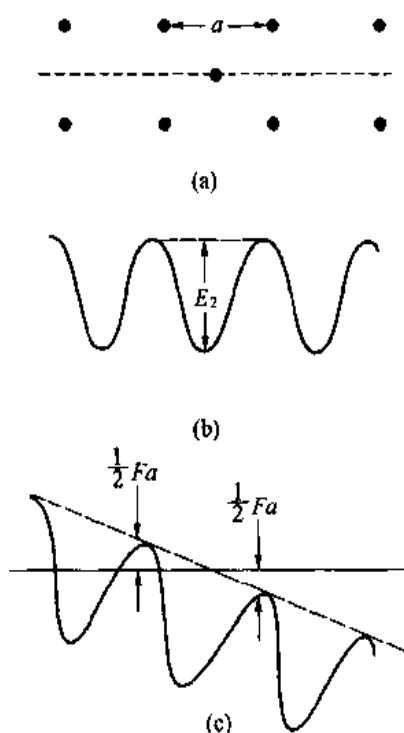


图 5-32 在外力  $F$  作用下填隙原子的势场  
(a) 填隙原子沿虚线运动; (b) 没有外力作用的势场;  
(c) 在外力作用下的势场

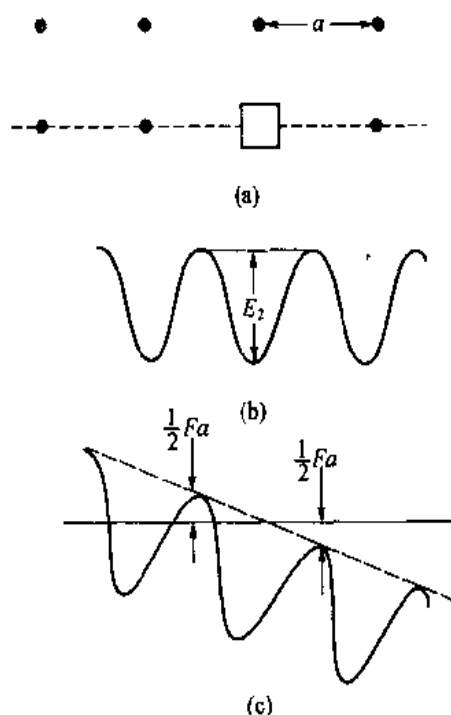


图 5-33 在外力作用下空位运动的势场

到空位上的几率是一样的, 也即空位每秒向左或向右跳动的几率是一样的, 即

$$P = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (5-94)$$

因此, 空位作无规则的布朗运动。当有恒定的外力 (指向右) 存在的时候, 势能曲线变为如图 5-33 (c) 所示的情况, 这时势垒不再是对称的, 空位左边的有效势垒降低了  $(1/2)Fa$ , 右边的有效势垒增高了  $(1/2)Fa$ , 因此左边原子跳向空位的几率比右边原子跳向空位的几率要大, 左边原子跳向空位的几率, 也即空位每秒向左跳动的几率

$$P_{\text{左}} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-95)$$

右边原子跳向空位的几率, 也即空位每秒向右跳动的几率

$$P_{\text{右}} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-96)$$

所以

$$\begin{aligned} \text{空位每秒净余} \\ \text{向右跳动步数} \end{aligned} = v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) - v_{01} \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \quad (5-97)$$

因此



$$\text{空位向右运动的速度} = av_{01} \left[ \exp\left(-\frac{E_1 + Fa/2}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_1 - Fa/2}{k_B T}\right) \right] \quad (5-98)$$

在上两式中,前面的负号表示空位受到指向右的外力作用,实际上空位是指向左运动的,即运动的方向和外力的方向相反。

以上表明了缺陷在受外力场作用时,缺陷在不同方向上的跃迁几率发生了变化。这种跃迁势垒的改变使扩散系数随外力的不同而变化。对于离子晶体而言,离子导电性就是由于热缺陷在外电场作用下的运动所引起的。

## 2. 离子的电导

离子晶体的扩散除服从上述一般规律外,尚有一个显著特点,即自扩散与离子电导有密切联系。这是因为两者都取决于同一正、负离子空位和间隙离子的迁移。

如图 5-32 (b) 所示,在没有外电场和浓度梯度时,晶格势垒是对称的。由热涨落引起的离子从左迁移到右或从右迁移到左的几率相等。但当加上外电场  $E$  时(图 5-34),则沿  $x$  方向就形成了一个附加势能  $qE\delta$ 。其中  $q$  是电量,  $E$  是电场,  $\delta$  是两相邻晶格的位置间距离。这时  $qE\delta$  迭

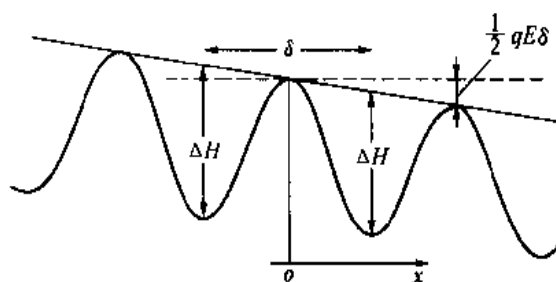


图 5-34 在外电场作用下晶体势垒的起伏

加于晶体中周期性势能上,并导致势垒高度变化了  $(1/2)qE\delta$ 。于是从  $a$  到  $b$  的迁移几率将大于从  $b$  到  $a$  的反向迁移几率。就是说,在电场  $E$  的方向上将出现离子电导。

倘若在与上述电场  $E$  相反方向存在一个浓度梯度  $\left(\frac{dc}{dx}\right)$ , 当电场引起的离子电导和由于浓度梯度  $\left(\frac{dc}{dx}\right)$  引起的扩散作用处于平衡时,那么系统将没有电流,即  $j=0$ 。在一维情况下,单位时间内通过单位截面的电荷量(即电流密度)为

$$j = qE\mu c - Dq \frac{dc}{dx} = 0 \quad (5-99)$$

并且

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (5-100)$$

式中  $c$  是载流子浓度;  $q$  是电量;  $\mu$  是单位电场作用下带电粒子漂移速度或称载流子迁移率,它等于载流子漂移速度和电场  $E$  之比;  $\varphi$  是电场  $E$  的电势。将式 (5-100) 代入式 (5-99) 后积分得

$$c = K \exp\left(-\frac{\mu}{D}\varphi\right) \quad (5-101)$$

式中  $K$  是积分常数。考虑到处于势场中粒子能量状态是服从波兹曼分布的,对于带电粒子

的浓度  $c$  可写成

$$c = K' \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (5-102)$$

对比式 (5-101) 和式 (5-102) 可得

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \quad (5-103)$$

按欧姆定律, 电导  $\sigma$  为

$$\sigma = \frac{1}{E} = q\mu c \quad (5-104)$$

式 (5-103) 两边乘以  $qc$ , 并考虑到式 (5-104), 则

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{q^2 c}{kT} \quad (5-105)$$

此式也称爱因斯坦公式。它表明, 离子晶体中扩散和电导是由同一些载流子实现的。因而离子晶体电导和自扩散系数间存在着单一关系, 自扩散系数愈大, 电导率愈大, 反之亦然。其次, 无论是电导率或自扩散系数都随着温度呈指数关系增加, 而且指数因子中的指数值相等。

按理, 对于任何浓度分布符合波兹曼统计的带电粒子的平衡系统, 爱因斯坦公式都应是正确的。但是对于某些离子晶体的测定数据表明, 有时实验结果与式 (5-105) 会有偏差, 或是  $\frac{\sigma}{D} > \frac{q^2 c}{kT}$ ; 或是  $\frac{\sigma}{D} < \frac{q^2 c}{kT}$ 。引起这种偏差的原因是由于离子晶体中可能存在着参与扩散, 但不参与电导的中性复合体; 或者是加在研究试样上的外电场  $E$  与作用在迁移离子上的有效电场  $E'$  之间的差异。如图 5-35 所示, 在高温区域,  $\text{Na}^+$  在  $\text{NaCl}$  中的扩散系数实测值和

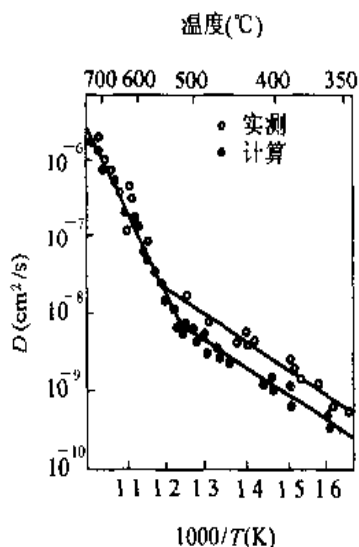


图 5-35  $\text{NaCl}$  中  $\text{Na}^+$  的自扩散系数  
实测值与计算值的比较

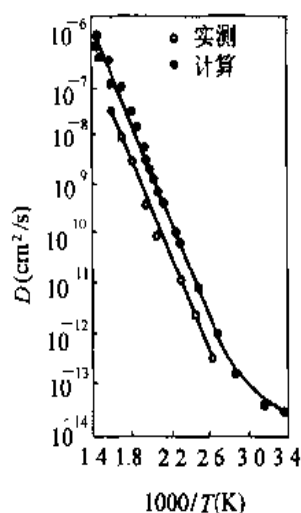


图 5-36  $\text{AgCl}$  中  $\text{Ag}^+$  的自扩散系数  
实测值与计算值的比较

根据式(5-105)从电导率计算的扩散系数值是基本一致的。但在500℃以下的低温区域,计算值明显地低于实测值,曲线开始偏离,表现出 $\frac{\sigma}{D} < \frac{q^2 c}{kT}$ 的偏差。这可能是由于存在着不参与电导的中性缺陷有关。反之,对于AgCl中Ag<sup>+</sup>的自扩散系数实测值几乎比由电导率计算的扩散系数值小2倍,如图5-36所示,表现出 $\frac{\sigma}{D} > \frac{q^2 c}{kT}$ 的偏差。

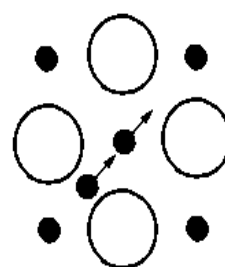


图5-37 间隙中离子迁移示意图

引起这一偏差的原因可能是Ag<sup>+</sup>在AgCl中是以准间隙扩散机构迁移的,如图5-37。由于扩散系数比例于自由程的平方和迁移频率的乘积,但电荷的扩散却是比例于每个离子的扩散,因而是两倍的自由行程。电荷每移动一次伴随有两个离子迁移,故迁移频率变为1/2,总计的电荷扩散系数为离子扩散系数的2倍。

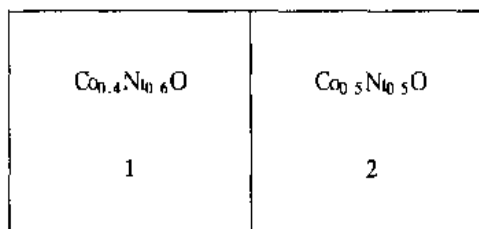
### 习题与解答

1. 在一定温度下,若扩散退火的时间加倍,那么扩散物质的平均渗透深度将增加几倍?
2. 硅表面沉积了一层硼薄膜,经短时间扩散后硼的浓度分布情况如图5-11所示,试考虑若硅表面硼浓度达到饱和并恒定不变( $C_s = 3 \times 10^{26} \text{ cm}^{-3}$ ),要求于1200℃下扩散深度为8 μm处硼的浓度为 $10^{24} \text{ cm}^{-3}$ ,则所需扩散时间为多少?

已知  $D_B/1200^\circ\text{C} = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

解答:  $t = 92472 \text{ s} = 25.68 \text{ h}$

3. 如右图所示,两块全等方块氧化物陶瓷1和2,其组成分别是 $\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}$ ,压紧后加热保温40 h (144000 s)快速冷却至室温。化学分析表明,从接缝往陶瓷2内2 mm处的成分为 $\text{Co}_{0.461}\text{Ni}_{0.539}\text{O}$ 。设 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 的扩散系数相同。



习题3图

- (1) 计算该温度时扩散系数D;
- (2) 从接缝往合金2内4 mm处成分为 $\text{Co}_{0.461}\text{Ni}_{0.539}\text{O}$ 需多少时间;
- (3) 从接缝往合金2内4 mm处成分为 $\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.55}\text{O}$ 需多少时间

解答: (1)  $D = 1.7361 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; (2) 160 h; (3) 无限长时间

4. 试分析碳原子在面心立方和体心立方铁八面体空隙间跳跃情况并以 $D = Pa^2\Gamma$ 形式写出其扩散系数(设点阵常数为 $a_0$ )

解答: 对于面心立方,  $P = 1/6$ ,  $a = \sqrt{2}a_0/2$ ,  $D = Pa^2\Gamma = \frac{a_0^2\Gamma}{12}$ ;

对于体心立方,  $P = 1/6$ ,  $a = a_0/2$ ,  $D = Pa^2\Gamma = \frac{a_0^2\Gamma}{24}$

5. 设有一种由等直径的 A、B 原子组成的固溶体。该固溶体具有简立方的晶体结构，点阵常数  $a = 3\text{\AA}$ ，且 A 原子在固溶体中分布成直线变化，0.12 mm 距离内由 0.15 at% 增至 0.63 at%。又设 A 原子频率  $\Gamma = 10^{-6}\text{s}^{-1}$ ，试求每秒内通过单位截面 A 的原子数。

$$\text{解答: } D = Pa^2\Gamma = \frac{1}{6} \times (3 \times 10^{-8})^2 \times 10^{-6} = 1.5 \times 10^{-22} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

$$\text{单位体积中原子数为: } 10^{24}/3^3 = 3.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$$

$$\frac{dc}{dz} = \frac{0.63 - 0.15}{0.012} \times 3.7 \times 10^{22} = 1.48 \times 10^{24} \text{ (at/cm}^4\text{)}$$

$$J = -D \frac{dc}{dz} = 1.5 \times 10^{-22} \times 1.48 \times 10^{24} \\ = 2.2 \times 10^2 \text{ (at/s} \cdot \text{cm}^2\text{)}$$

6. 在 NaCl 单晶中添加  $10^{-4}\text{mol\%}$  的  $\text{ZnCl}_2$ ，已知 NaCl 的 Schottky 缺陷形成能为 2.3 eV，试分析在高温和低温时分别是由本征和非本征扩散机制的哪一种控制的？并求出转变温度 ( $k = 8.616 \times 10^{-5}\text{eV/K}$ )。

$$\text{解答: } T = 693 \text{ }^\circ\text{C}$$

7. 根据 ZnS 的烧结数据，在  $563\text{ }^\circ\text{C}$  时，测得扩散系数为  $3 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ ；在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  时，测得扩散系数为  $1 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$ 。(1) 试确定扩散活化能  $\Delta E$  和系数  $D_0$ ；(2) ZnS 与 ZnO 的性质相似，有类似的缺陷反应，试求扩散系数  $D$  与硫分压的关系。

$$\text{解答: (1) } D_0 = 0.339 \text{ cm}^2/\text{s}, \Delta E = 11.67 \text{ kcal/mol}$$

$$(2) D \propto \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \times P_{\text{S}_2}^{-1/6} \times \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right)$$

$$\text{也即: } D \propto P_{\text{S}_2}^{-1/6}$$

8. (1) 贫铁的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，结构式可写成  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ，相当于 FeO 体系中氧增加，且有铁的空位形成。试推导铁离子扩散系数与氧分压的关系。(2) 铁过剩的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，结构式可写成  $\text{Fe}_{2+x}\text{O}_3$ ，相当于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  体系中氧缺少，且有氧的空位形成。试推导氧扩散系数与氧分压的关系。

$$\text{解答: (1) } D_{\text{Fe}} \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}; (2) D_{\text{O}} \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

9. 在克根达尔扩散实验中，取得下列数据：(1) 扩散时间  $t = 200 \text{ h}$ ；(2) 标志界面移动量  $\Delta L = 0.0144 \text{ cm}$ ；(3) 互扩散系数  $\tilde{D} = 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ ；(4) 成分-距离曲线在标志界面处的斜率  $\frac{\partial N_A}{\partial x} = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ ；(5) A 组元的原子百分比浓度  $N_A = 0.4$ 。试求 A、B 二组元的扩散系数。

$$\text{解答: } D_A = 1.04 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}; D_B = 9.4 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$$

# 第六章 固体材料的晶格振动与电子运动

## 第一节 晶格振动与热性质

### 一、晶格的振动

在第一章中，我们把组成晶体的原子看作是处在自己的平衡位置上，以使整个晶体的势能最低。实际上，晶体内的原子并不是在各自的平衡位置上固定不动的，而是围绕其平衡位置作振动。由于晶体内原子间存在着相互作用力，各个原子的振动也并非孤立的，而是相互联系着的，因此在晶体中形成了各种模式的波。只当振动甚为微弱时，原子间非谐的相互作用才可以忽略，即在简谐近似下，这些模式才是相互独立的。由于晶格的周期性条件，模式所取的能量值不是连续的而是分立的。对于这些独立而又分立的振动模式，可用一系列独立的简谐振子来描述。和光子的情形相似，这些谐振子的能量量子  $\hbar\omega$  称为声子，其中  $\omega$  是振动模式的角频率。这样晶格振动的总体就可看作是声子的系统。若原子间非谐的相互作用可看作为微扰项，则声子间发生能量交换，并且在相互作用过程中，某种频率的声子产生，另外频率的声子则湮灭了。

晶格振动对晶体的许多性质有重要的影响。例如固体的比热、热膨胀、热导等直接与晶格振动有关，这些都可以用声子的概念来描述。又如晶格振动破坏了晶格的周期性，使电子在晶格中的运动受到散射而电阻增加，这可看作是电子受到声子的碰撞。另外，晶体中的光学性质也与晶格振动有密切关系，这在很大程度上可看作是光子与声子的相互作用乃至强烈的耦合。

#### (一) 一维原子链的振动

晶格振动是个很复杂的问题，在此先考虑一维单原子晶格的振动。考虑如图 6-1 所示的一维单原子链，每个原子都具有相同的质量  $m$ ，平衡时原子间距（晶格常数）为  $a$ 。由于热运动各原子离开了它的平衡位置，用  $x_n$  代表第  $n$  个原子离开平衡位置的位移，第  $n$  个原子和

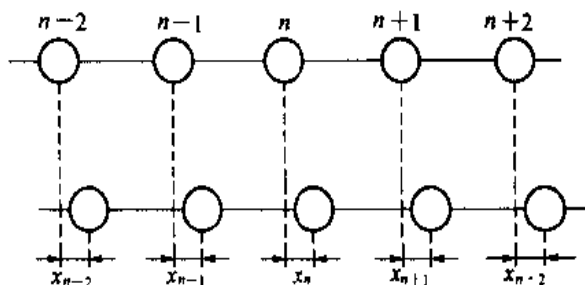


图 6-1 一维原子链的振动



第  $n+1$  个原子间的相对位移是  $x_{n+1} - x_n$ 。下面先求由于原子间的相互作用，原子所受到的恢复力与相对位移的关系。

设在平衡位置时，两个原子间的相互作用势能是  $U(a)$ ，令  $\delta = x_{n+1} - x_n$ ，则产生相对位移后，相互作用势能变成  $U(a + \delta)$ 。将  $U(a + \delta)$  在平衡位置附近用泰勒级数展开，得到

$$U(a + \delta) = U(a) + \left( \frac{dU}{dr} \right)_a \delta + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_a \delta^2 + \cdots \quad (6-1)$$

其中首项为常数，次项为零（因为在平衡时势能取极小值）。当  $\delta$  很小，即振动很微弱时，势能展开式中可只保留到  $\delta^2$  项，则恢复力为

$$-\frac{dU}{d\delta} = - \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_a \delta = -\beta\delta \quad (6-2)$$

这叫做简谐近似。上式中的  $\beta$  称为恢复力常数，在简谐近似下，认为当原子离开其平衡位置发生位移时它受到的相邻原子作用力（恢复力）与该原子的位移成正比。如果只考虑相邻原子的相互作用，则第  $n$  个原子所受到的总作用力是

$$\beta(x_{n+1} - x_n) - \beta(x_n - x_{n-1}) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

第  $n$  个原子的运动方程可写成

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (n = 1, 2, \cdots, N) \quad (6-3)$$

对于每一个原子，都有一个类似式（6-3）的运动方程，因此方程的数目和原子数相同。设方程组（6-3）的解是一振幅为  $A$ ，角频率为  $\omega$  的简谐振动

$$x_n = A \cdot e^{i(qna - \omega t)} \quad (6-4)$$

其中  $qna$  表示第  $n$  个原子振动的位相因子。如果第  $n'$  个和第  $n$  个原子的位相因子之差  $(qn'a - qna)$  为  $2\pi/q$  的整数倍，即  $n'a - na = 2\pi s/q$  ( $s$  为整数) 时

$$x_{n'} = A \cdot e^{i(qn'a - \omega t)} = A \cdot e^{i(qna - \omega t)} = x_n$$

换言之，当第  $n'$  个原子和第  $n$  个原子的距离  $(n'a - na)$  为  $2\pi/q$  的整数倍时，原子因振动而产生的位移相等。由此可见晶格中各个原子间的振动相互间都存在着固定的位相关系，也即在晶格中存在着角频率为  $\omega$  的平面波，这种波称为格波。因为这里所讨论的是简谐近似，这时的格波显然是简谐平面波，如图 6-2

所示。格波的波长  $\lambda = 2\pi/q$ 。若令  $n$  代表沿

格波传播方向的单位矢量，则  $q = n \frac{2\pi}{\lambda}$ ，

这就是格波的波矢。波速（相速） $v_p = \omega/q$ 。将式（6-4）代入到运动方程组式（6-3）中，可得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos(qa)] \quad (6-5)$$

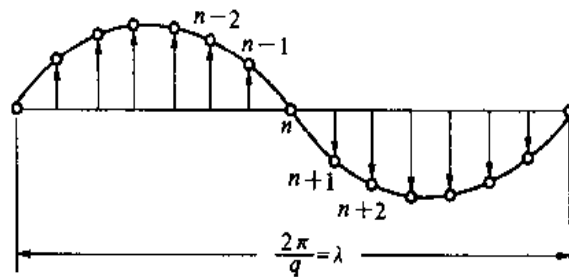


图 6-2 格波（纵坐标表示振动位移）

亦即

$$\omega = 2 \left( \frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin \left( \frac{qa}{2} \right) \right| \quad (6-6)$$

由此看出, 格波的波速  $v_p$  一般是波长  $\lambda$  的函数。式 (6-5) 或式 (6-6) 代表一维格子中格波的色散关系。图 6-3 为式 (6-6) 所表示的  $\omega$  与  $q$  的关系, 即是一维单原子格子的振动频谱, 其中取  $qa$  介于  $(-\pi, \pi)$  之间, 也即  $q$  的取值范围是  $(-\pi/a, \pi/a)$ , 其中  $a$  为这种格子的晶格常数。

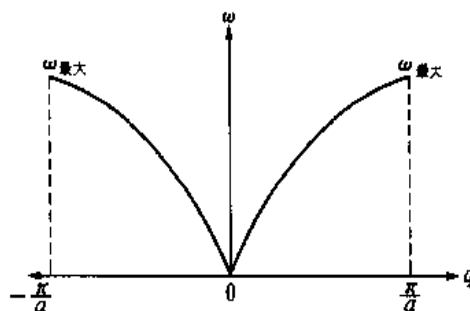


图 6-3  $\omega$  与  $q$  的关系

当  $q$  很小至趋于 0 时, 也即波长很长时,  $\sin(qa/2) \approx qa/2$ , 这时波速  $v_p = a(\beta/m)^{1/2}$ , 是常数。当  $\sin(qa/2) = \pm 1$  时,  $\omega$  有最大值,  $\omega_{\text{最大}} = 2(\beta/m)^{1/2}$ , 如图 6-3 所示。

通过式 (6-5) 和式 (6-6) 就可以求出特定边界条件, 也即具有特定原子数的一维单原子晶格的振动频率。如原子质量为  $m = 8.35 \times 10^{-24} \text{ g}$  的单原子晶格, 若恢复力常数  $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ , 则其振动频率求解如下:

首先利用周期性边界条件  $x_1 = x_{N+1}$ , 并设  $N=5$ , 据式 (6-4) 得到

$$A \cdot e^{i(qa-\omega t)} = A \cdot e^{i[q(5+1)a-\omega t]} = A \cdot e^{i(qa-\omega t)} \cdot e^{i(q5a)}$$

满足上式的条件是

$$e^{i(q5a)} = 1$$

即

$$5aq = 2\pi s$$

其中  $s$  为整数。注意格波波矢的取值范围为:  $-\pi/a < q \leq \pi/a$ , 于是有

$$-\frac{5}{2} < s \leq \frac{5}{2}$$

即  $s$  只能取  $-2, -1, 0, 1, 2$  等 5 个值, 波矢  $q$  也只能取相应的 5 个值:  $-\frac{4\pi}{5a}, -\frac{2\pi}{5a}, 0, \frac{2\pi}{5a}, \frac{4\pi}{5a}$ 。将  $\beta, m$  及各个  $q$  值代入式 (6-5) 或式 (6-6), 得到对应的各个角频率如下 (rad/s)

$$8.06 \times 10^{13}; \quad 4.99 \times 10^{13}; \quad 0; \quad 4.99 \times 10^{13}; \quad 8.06 \times 10^{13}$$

对于由两个不同原子组成的一维双原子链, 设相邻同种原子间的距离为  $2a$  ( $2a$  是这种复式格子的晶格常数), 如图 6-4 所示, 质量为  $m$  的原子位于  $\cdots 2n-1, 2n+1, 2n+3 \cdots$  各点; 质量为  $M$  的原子位于  $\cdots 2n-2, 2n, 2n+2 \cdots$  各点。类似于方程 (6-3) 得到

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} &= \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} &= \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{aligned} \right\} \quad (6-7)$$

这里设  $M > m$ 。与方程 (6-3) 类似, 方程组 (6-7) 的解也可以是角频率为  $\omega$  的简谐振动

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1} &= A \cdot e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \\ x_{2n+2} &= A \cdot e^{i[q(2n+2)a - \omega t]} \end{aligned} \right\} \quad (6-8)$$

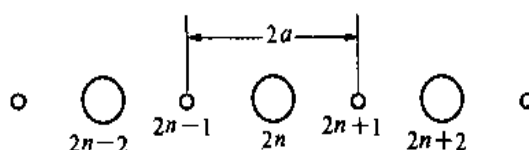


图 6-4 一维双原子复式格子

由于这里包含有两种不同原子, 它们的振动一般来说也是不同的。

将式 (6-8) 代入式 (6-7), 得

$$\left. \begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B &= \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})A - 2\beta B \end{aligned} \right\} \quad (6-9)$$

上式又可改写为

$$\left. \begin{aligned} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B &= 0 \\ -(2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-10)$$

若  $A$ 、 $B$  有异于零的解, 则其系数行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6-11)$$

由此可以解得下述两个方程

$$\omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m + M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \} \quad (6-12)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m + M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \} \quad (6-13)$$

可以看到,  $\omega$  与  $q$  之间存在着两种不同的色散关系, 即对一维复式格子, 可以存在两种独立的格波 (这一点是与前面讨论的一维单原子格子只能存在一种格波不同)。

取  $2qa$  值介于  $(-\pi, \pi)$  之间, 即  $q$  的取值范围为  $(-\pi/2a, \pi/2a)$ , 其中  $2a$  是这一复式格子的晶格常数。根据式 (6-12) 和式 (6-13), 有

$\omega_1$  的最大值是

$$(\omega_1)_{\text{最大}} = \left( \frac{\beta}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} [(m + M) - (M - m)]^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2\beta}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-14)$$

$\omega_2$  的最小值是

$$(\omega_2)_{\text{最小}} = \left( \frac{\beta}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} [(m + M) + (M - m)]^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-15)$$

因为  $M > m$ ，从而  $\omega_2$  的最小值比  $\omega_1$  的最大值的最大值还要大。说明  $\omega_1$  这支格波总比  $\omega_2$  支的频率为低。实际上， $\omega_2$  支的格波可以用光来激发，所以常称为光频支格波，简称光学波；而  $\omega_1$  支则称为声频支格波，简称声学波，可用高频超声波激发。

声学波的频率  $\omega_1$  在  $q = \pm \pi/2a$  时有最大值为  $\left(\frac{2\beta}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ ；当  $q \rightarrow 0$  时  $\omega_1$  有最小值为 0。而光学波的频率  $\omega_2$  可以证明在  $q \rightarrow 0$  时得最大值  $\left(\frac{2\beta}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ，其中  $\mu = \frac{mM}{m+M}$  是两种原子的折合质量；在  $q = \pm \pi/2a$  时则有最小值为  $\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。由此可以得到一维双原子复式格子中声学波与光学波的色散曲线，如图 6-5 所示。

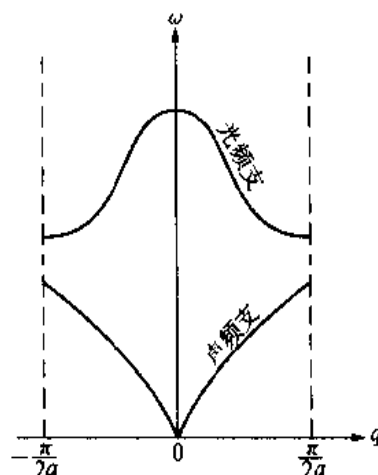


图 6-5 一维双原子复式格子的振动频谱

实际上，对于声学波，相邻原子都是沿着同一方向振动的（图 6-6），其振动位移概况如图 6-8 所示。当波长相当长时，声学波代表原胞质心的振动；而对于光学波，相邻两种不同原子的振动方向是相反的（图 6-7）。对波长很长的光学波（长光学波），原胞的质心保持不动，也即光学波是代表原胞中两个原子的相对振动。光学波的振动位移概况如图 6-9 所示。

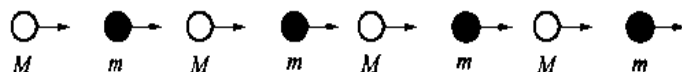


图 6-6 一维复式格子声学波的(离子)振动模式



图 6-7 一维复式格子光学波的(离子)振动模式

上述一维原子链上每个原子的运动，我们已经知道可以用式 (6-3) 和式 (6-7) 解得，但在实际晶体中原子不可能是无限的，也即不可能像上述推导一维原子链那样认为是无限的，实际晶体总有边界，这种边界对内部原子的振动状态总会有影响；在只有近邻作用时，最两端的两个原子只受到一个近邻的作用，因此它们也将有与其他原子形式不同的运动方程。虽然边界只是少数，但由于所有原子的方程都是联立的，具体解方程就变得十分复杂。为此，波恩-卡曼把边界对内部原子的影响考虑成一个周期性的边界条件，也即设想对

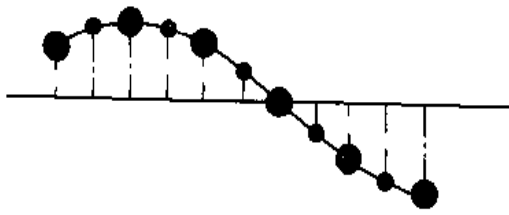


图 6-8 声学波示意图 (纵坐标代表振动位移)

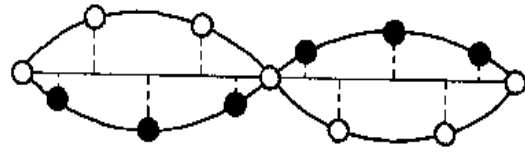


图 6-9 光学波示意图 (纵坐标代表振动位移)

一个由  $N$  个原胞组成的一维原子链, 其第一个原胞的原子应和第  $N+1$  个原胞的原子振动情况相同。

对于一维单原子链, 有  $x = x_{N+1}$ 。再根据式 (6-4) 可以求出应满足的条件为

$$e^{iqNa} = 1 \quad (6-16)$$

要式 (6-16) 成立, 必须有

$$qNa = 2\pi l \quad (6-17)$$

其中  $l$  为整数。该式反映了晶格振动状态的波矢  $q$  只能取一些分立的值。因为  $q$  介于  $(-\pi/a, \pi/a)$ , 所以  $l$  介于  $(-N/2, N/2)$ 。也即

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (6-18)$$

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \quad (6-19)$$

由此可知,  $l$  只能取  $N$  个不同值, 因而  $q$  也只能取  $N$  个不同的值。

对于一维复式格子, 每个原胞含有两个不同的原子。根据周期性边界条件  $x_{2\pi+1} = x_{2(\pi+N)+1}$ , 得到

$$e^{i2qNa} = 1 \quad \text{即} \quad 2qNa = 2\pi l \quad (l \text{ 为整数}) \quad (6-20)$$

关系, 式 (6-18) 同样适用, 而  $q$  限制在

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a} \quad (6-21)$$

所以, 一维复式格子的  $q$  也同样只能取  $N$  个不同的值。波矢  $q$  的数目亦即振动状态的数目, 等于原胞的数目。在波矢空间, 一维双原子复式格子的每一个可能的  $q$  所占据的线度为  $\pi/Na$ 。这里对应于每个  $q$  值有两个不同的  $\omega$ , 一个是光学波角频率, 另一个是声学波角频率。因此对于一维双原子的复式格子, 角频率数为  $2N$ , 可见格波数也为  $2N$ 。在一维双原子的复式格子中, 每个原胞有两个原子, 晶体的自由度是  $2N$ , 这与晶格振动的频率数目正好相等。这些关系在三维晶格振动中也是适用的。

## (二) 三维晶格的振动

双原子链的模型已较全面地表现了晶格振动的基本特征, 在此只简单地以对比双原子链的方法来说明三维晶格的振动。



考虑原胞含有  $n$  个原子的复式晶格,  $n$  个原子的质量为  $m_1, m_2, \dots, m_n$ 。原胞以  $l$  ( $l_1, l_2, l_3$ ) 标志, 表明它位于格点

$$\mathbf{R}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (6-22)$$

原胞中各原子的位置用

$$\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 1 \end{smallmatrix}\right), \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 2 \end{smallmatrix}\right), \dots, \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ n \end{smallmatrix}\right) \quad (6-23)$$

表示, 偏离格点的位移则写成

$$\mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 1 \end{smallmatrix}\right), \mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 2 \end{smallmatrix}\right), \dots, \mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ n \end{smallmatrix}\right) \quad (6-24)$$

和双原子链的情形一样, 可以写出一个典型原胞中的运动方程

$$m_k u_{\alpha} \left( \begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix} \right) = \dots \quad (6-25)$$

其中  $k$  标明原胞中的各原子, 取值  $1, 2, \dots, n$ 。  $\alpha$  代表原子的三个位移分量, 方程右端是原子位移的线性齐次函数。方程解的形式和一维完全相似, 可以写成

$$\mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = \mathbf{A}_k e^{i[\omega t - \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \cdot \mathbf{q}]} \quad (6-26)$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式

$$e^{i(\omega t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r})} \quad (6-27)$$

其中  $\mathbf{q}$  是平面波的波数矢量 ( $\mathbf{q}$  的方向指波传播方向);  $\mathbf{A}_1 (A_{1x}, A_{1y}, A_{1z})$ ,  $\mathbf{A}_2 (A_{2x}, A_{2y}, A_{2z})$ ,  $\dots$  可以是复数, 表示各原子的位移分量的振幅和位相可以有区别。式 (6-26) 实际上表示了三维晶格格波的一般形式。

同样可以证明, 式 (6-26) 代入式 (6-25) 以后, 得到以  $A_{1x}, A_{1y}, A_{1z}, \dots, A_{nx}, A_{ny}, A_{nz}$  为未知数的  $3n$  个线性齐次联立方程

$$m_k \omega^2 A_{k\alpha} = \sum_{k\beta} C_{\beta} \left( \begin{smallmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{smallmatrix} \right) A_{k\beta} \quad (6-28)$$

它的有解条件是  $\omega^2$  的一个  $3n$  次方程式, 从而给出了  $3n$  个解  $\omega_j$  ( $j=1, 2, \dots, 3n$ )。具体分析证明, 当  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  时, 有三个解  $\omega_j \propto q$ , 而且对这三个解  $A_1, A_2, \dots, A_n$  趋于相同, 也就是说在长波极限整个原胞一齐移动。另外  $(3n-3)$  个解的长波极限描述  $n$  个格子之间的相对振动, 并具有有限的振动频率。所以在三维晶格中, 对一定的波矢  $\mathbf{q}$ , 有 3 支声学波,  $(3n-3)$  支光学波。声学波描述不同原胞之间的相对运动, 而光学波则描述同一原胞内各原子之间的相对运动。和前面一维情况所得的结果相同, 格波波矢  $\mathbf{q}$  的数目等于原胞数; 而独立振动频率数等于系统的自由度数。

### (三) 晶格振动的长波分析

晶格振动反映了格点上原子的位移, 前面我们讨论这种振动时没有讨论原子的位移方

向,实际上,这种位移可以考虑有纵向振动和横向振动之分,分别称为纵波和横波。图 6-8、图 6-9 所示的声学波和光学波如果考虑成晶体中实际原子振动时的移动位置,则它们分别代表的都是横波的形式,它们的振动频率分别以  $\omega_{TA}$  和  $\omega_{TO}$  表示,而声学波和光学波的纵波振动形式则如图 6-6 和图 6-7 所示,光学纵波和声学纵波的振动频率则分别以  $\omega_{LA}$  和  $\omega_{LO}$  表示。

晶格振动是晶体中诸原子(离子)集体地在作振动,其结果表现为晶格中的格波。一般而言,格波不一定是简谐的,但可以展成为简谐平面波的线性迭加。当振动微弱时,即相当于简谐近似的情况,格波直接就是简谐波。这时,格波之间的相互作用可以忽略,从而可以认为它们的存在是相互独立的,称为独立的模式。每一独立的模式对应一个振动态( $q$ )。晶格的周期性又给予了格波以一定的边界条件(波恩—卡曼条件),使得独立的模式亦即独立的振动态是分立的。因此,我们可以用独立简谐振子的振动来表述格波的独立模式,这就是声子概念的由来。声子就是晶格振动中的简谐振子的能量量子。晶格振动的总能量可以表述为独立简谐振子能量之和。

晶格的振动,特别是  $q \rightarrow 0$  的长波在许多实际问题中具有特别重要的作用,例如若晶体由正负两种离子组成,那么波长很长的光学波会使晶格中出现宏观的极化。实际上,光学波和声学波的命名也主要是由于它们在长波极限的性质。

就声学波而言,在长波极限的情形下,根据式(6-12),其角频率  $\omega_1$  和波矢  $q$  的关系可以简化成

$$\omega_1 \approx \left( \frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} qa \quad (6-29)$$

而长声学波的波速  $v_p$  可表示为

$$v_p = \frac{\omega_1}{q} = \left( \frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} a \quad (6-30)$$

这和弹性波的相速度  $v_{\#}$  是完全一样的。弹性波的相速度可表示如下

$$v_{\#} = \left( \frac{\text{弹性模量}}{\text{线密度}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[ \beta a / \left( \frac{m+M}{2a} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} a \quad (6-31)$$

可见,长声学波和弹性波完全一样。所以对长声学波,晶格可以看作是连续介质。在三维晶体中,三支声学波实际上与弹性波相合。

对光学波而言,我们已经知道相邻的两种原子的振动方向相反(对于离子也一样)。当波长比原胞的尺度大得多时,也即在长波近似情况下,相邻的同一种离子的位移将趋于相同;这样,在半波长的范围内正离子向同一侧位移而负离子向另一侧位移使晶体出现宏观的极化,所以长光学波又称为极化波。在光学波中,位移与波矢相垂直的部分构成横波,位移与波矢平行的部分构成纵波。极化所引起的宏观场是个纵向场,它趋于减小纵向位移,从而增加了纵向振动的恢复力,因此提高了光学波的纵向频率  $\omega_{LO}$ 。长光学纵波的频率  $\omega_{LO}$  恒大

于长光学横波的频率  $\omega_{LO}$ 。另一方面，由于长光学波是极化波，长光学波声子称为极化声子，但只有长光学纵波伴随有宏观的极化电场，所以，极化声子应该主要是指纵光学声子 (LO)。长光学横波则具有电磁性，因此，长光学横波声子 (TO) 是电磁声子。长光学横波的电磁性可以和光场发生耦合，这种电磁振荡耦合场具有很特殊的物理性质。

现在以金刚石为例，具体讨论一下实际晶体的声学波和光学波的情况。金刚石是复式格子，每一个原胞中有两个原子，按照上面的讨论，有三支声学波和三支光学波。对于某一传播方向，频率  $\omega$  和波矢  $q$  的关系曲线如图 6-10 所示。光学波的频率随  $q$  变化很小，在实际计算中，常常将其视为与波矢  $q$  无关的常数。在三支声学波中，一支是纵波，两支是横波。当  $q$  很小时， $\omega$  与  $q$  成比例，这时，声学波与弹性波一样，波速为常数，而且就是弹性波的速度。

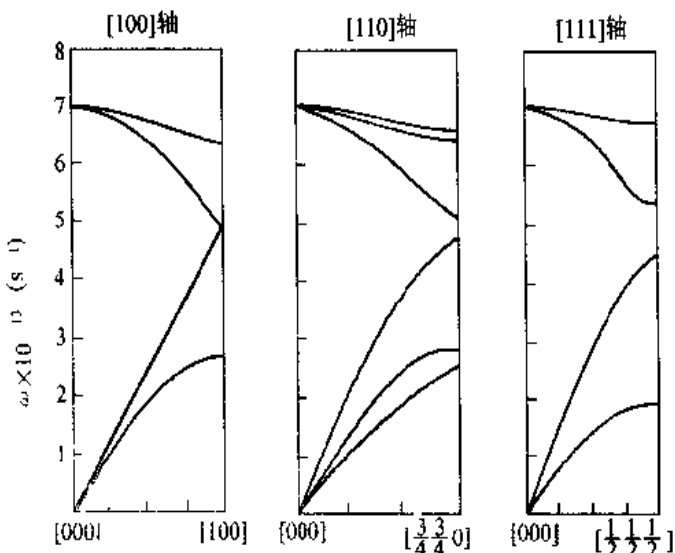


图 6-10 频率  $\omega$  和波矢  $q$  的关系曲线  
沿  $[100]$  及  $[111]$  轴两支横波简并  
(图中横坐标以  $2\pi/l$  为单位，其中  $l$  代表有关轴向的格点间距)

利用声子的概念，格波在晶体中传播受到散射的过程可以理解为

声子同晶体中的原子的碰撞；电子波在晶体中被散射也可看作是由电子和声子的碰撞引起的。实践证明，这样的概念是正确的，而且这样的理解对于处理问题带来了很大的方便。光在晶体中的散射很大程度上也可看作是由于光子与声子的相互作用乃至强烈的耦合。

## 二、晶格振动与热过程

### (一) 爱因斯坦和德拜比热理论

爱因斯坦理论和德拜理论在这里是针对体系热振动与比热的关系提出来的一种近似。为了解体系的比热与原子热振动的关系，我们首先从讨论振动格波的能量开始。

上一节中，我们提到了晶格振动中的简谐振子的能量量子，也即声子。从经典力学看，晶格振动是一个典型的小振动理论问题。如果晶体包含  $N$  个原子， $m_i$  和  $u_i$  ( $u_i, v_i, w_i$ ) 分别表示它们的质量和偏离格点的位移矢量，我们对  $3N$  个变量

$$\sqrt{m_1} u_1; \quad \sqrt{m_1} v_1; \quad \sqrt{m_1} w_1; \quad \sqrt{m_2} u_2; \quad \sqrt{m_2} v_2; \quad \sqrt{m_2} w_2; \quad \cdots \quad (6-32)$$

通过一定的正交变换，可以引入所谓简正坐标

$$Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N} \quad (6-33)$$

用这种坐标表示，可使动能和势能分别化为一些平方项之和

$$T = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \cdots) \quad (6-34)$$

$$U = \frac{1}{2}(\omega_1^2 Q_1^2 + \omega_2^2 Q_2^2 + \cdots) \quad (6-35)$$

势能的系数为正值，这里写成  $\omega_1^2, \omega_2^2, \cdots$ ，表明原来原子在格点上是一稳定平衡的状态。于是，由动能和势能公式，可以得到晶格的总能量（亦即总哈密顿量）

$$H = \frac{1}{2}(P_1^2 + \omega_1^2 Q_1^2) + \frac{1}{2}(P_2^2 + \omega_2^2 Q_2^2) + \cdots \quad (6-36)$$

其中  $P_j = \dot{Q}_j$ ，表明各简正坐标描述独立的简谐振动； $\omega_j$  是振动的圆频率。根据量子力学的方法，计算这一系列相互独立的简谐振子，各振子的能级具有量子力学中熟知的值

$$\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j \quad (n_j = \text{整数}) \quad (6-37)$$

把晶体看成一个热力学系统，各简正坐标  $Q_j$  ( $j=1, 2, \cdots, 3N$ ) 所代表的振子构成近独立的子系，利用波尔兹曼统计理论，可以直接写出在温度  $T$  时的统计平均能量

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\sum_j n_j \hbar\omega_j e^{-n_j \hbar\omega_j / kT}}{\sum_j e^{-n_j \hbar\omega_j / kT}} \quad (6-38)$$

令  $\alpha = 1/kT$ ，上式可以写成

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \sum_{n_j} e^{-n_j \alpha \hbar\omega_j} \quad (6-39)$$

对数中的连加式是一个几何级数，可以简单求和

$$\sum_{n_j} e^{-n_j \alpha \hbar\omega_j} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha \hbar\omega_j}} \quad (6-40)$$

代入式 (6-39) 得

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j / kT} - 1} \quad (6-41)$$

其中前一项为常数，一般称为 0 点能，在考虑热过程时，由于它和温度无关，常可略去；后一项代表平均热能。因此，对于一个系统的平均能量，可以写成

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} E_j = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j / kT} - 1} \right) \quad (6-42)$$

如果频率分布可以用一个积分函数表示，就可以把式中的累加号变为积分。设  $\rho(\omega)d\omega$  表示角频率在  $\omega$  和  $\omega + d\omega$  之间的格波数，而且满足

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega)d\omega = 3N \quad (6-43)$$

其中  $\omega_m$  表示最大的角频率， $\rho(\omega)$  是每单位频率间隔内的格波数，且设固体包含  $N$  个原子，平均能量可以写成

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_m} \left( \frac{1}{2} \hbar \omega_j + \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / kT} - 1} \right) \rho(\omega) d\omega \quad (6-44)$$

在热力学里, 已经知道, 固体的比热表示为

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (6-45)$$

一般情况下, 固体的内能应该包括晶格振动能量和电子运动能量, 在不同温度下, 晶格振动能量及电子运动能量的变化都对比热有贡献。当温度不太低时, 电子对比热的贡献远比晶格的贡献小, 因而一般可以略去。这时只需考虑式 (6-44) 给出的晶格振动能量, 所以比热  $C_V$  可以写成

$$C_V = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_m} k \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega \quad (6-46)$$

分析式 (6-46), 发现求比热的关键是如何求角频率的分布函数  $\rho(\omega)$ 。对于具体的晶体,  $\rho(\omega)$  的计算非常复杂。爱因斯坦模型和德拜模型对这种利用量子理论求比热的方法进行了简化。前者设晶体中所有的原子都以相同的频率振动, 而后者则以连续介质的弹性波来代表格波。

对于  $N$  个振子都以相同的频率振动的三维晶体, 晶体的平均能量为

$$\bar{E} = 3N \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (6-47)$$

而比热为

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \quad (6-48)$$

或

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2} \quad (6-49)$$

式 (6-49) 中  $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$ ,  $\theta_E$  称为爱因斯坦温度。对于大多数固体,  $\theta_E$  在 100~300K 的范围内, 但也有高于或低于这个范围的。图 6-11 给出了金刚石的实验数据和爱因斯坦理论曲线的比较。

实际上, 式 (6-49) 在高温时满足熟知的杜隆—珀替定律, 与实验符合得很好, 有关系式

$$C_V = 3Nk \quad (6-50)$$

在低温时, 实验指出绝缘体的比热按  $T^3$  趋近于零; 导体的比热则按  $T$  趋近于零。

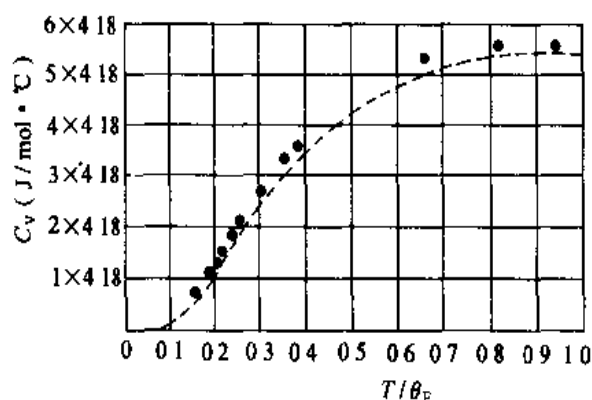


图 6-11 金刚石比热的实验值和爱因斯坦模型计算值的比较 (用  $\theta_E = 1320\text{K}$ )



但当温度非常低时，式 (6-49) 则变为

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\theta_E/T} \quad (6-51)$$

式 (6-51) 得到的  $C_V$  值则比  $T^3$  更快地趋近于零，和实验结果有很大差别。爱因斯坦把每个原子当作一个三维的独立简谐振子，绕平衡点振动。但是，如同上面看到的，每个原子和它的邻近原子之间实际上是存在着联系的，尤其是在低温下，这种联系表现得更为显著。晶体内部原子是以格波的形式运动。这样看来，爱因斯坦模型实质上是忽略了各格波的频率差别，以为所有格波的频率同为  $\omega$ ，这个假设是过于简化了。特别对于那些长声学波，其振动频率相当低，即使在温度  $T \ll \theta_E$  的情况下，仍然有相当多的低频振动会被激发，亦即比热不会像式 (6-51) 表示的那样较快地按照指数规律下降而趋近于零，而只能缓慢地趋近于零。因而，爱因斯坦模型常常用于描述声子谱的一部分，特别是对光学声子的贡献。

根据爱因斯坦理论的分析，可知在低温下只有频率较低的格波对比热才有重要贡献；另一方面，对于长声学波，晶格又可以视为连续介质，长声学波具有弹性波的性质。而德拜的比热模型正是把晶格看作是各向同性的连续介质，把格波看作是弹性波进行处理的，同时还假定纵的和横的弹性波的波速相等，都是  $v_p$ ，可以求出角频率在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  之间的格波数，并考虑到三种弹性波后有

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \omega^2 d\omega \quad (6-52)$$

式 (6-52) 中的  $V$  为晶体的体积。将式 (6-52) 代入式 (6-46) 可得

$$C_V = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \omega^2 d\omega \quad (6-53)$$

由式 (6-43) 和式 (6-52) 可以得到

$$\omega_m = \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p \quad (6-54)$$

令  $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$  和  $x_m = \frac{\hbar\omega_m}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$ ，据式 (6-53) 可以求出

$$C_V = 9Nk \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6-55)$$

上式在高温时，即当  $T \gg \theta_D$  时，比热趋于经典极限。在极低温度下，有

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (6-56)$$

可见比热和温度  $T^3$  成比例，叫做德拜定律。温度越低，德拜近似越好。因为在非常低的温度下，只有长波的激发是主要的，对于长波，晶格是可以看作连续介质的。铝和铜的理论曲线和实验数据比较如图 6-12 所示。

作为一个实例，若已知金刚石的弹性模量为  $10^{12} \text{ N/m}^2$ ，密度为  $3.5 \text{ g/cm}^3$ ，则可以计算

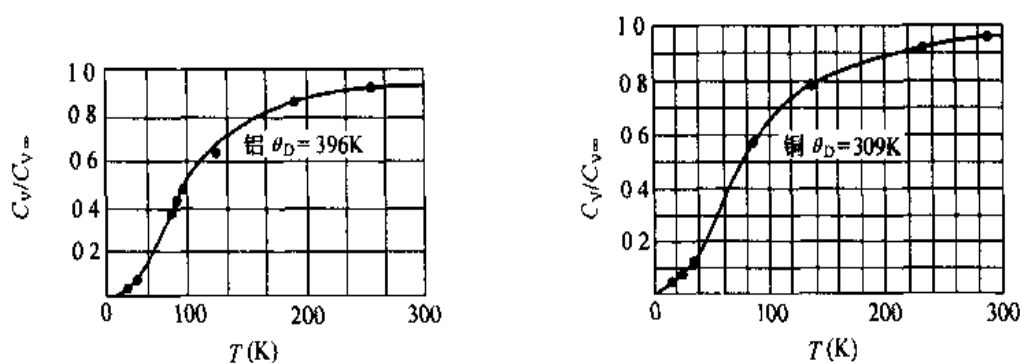


图 6-12 铝和铜比热的实验数据和德拜模型计算曲线的比较

金刚石的德拜温度  $\theta_D$  如下:

按照德拜模型, 频率在  $\omega$  到  $\omega + d\omega$  之间的振动方式为式 (6-52) 所示。引入德拜温度  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k}$ , 并结合式 (6-54), 可以得到

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p$$

在长波极限下, 波速  $v_p$  等于弹性波速度, 有

$$v_p = \sqrt{\frac{E}{d}}$$

其中,  $E$  为弹性模量,  $d$  为晶体密度。由于  $N/V = d/m$ , 于是

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left( 6\pi^2 \frac{d}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{E}{d}}$$

其中  $m$  为碳原子的质量。代入下列数据:  $\hbar = 1.05 \times 10^{-24} \text{ J/s}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $E = 1 \times 10^{12} \text{ N/m}^2$ ,  $d = 3.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $m = 12 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , 便可求得德拜温度  $\theta_D \approx 2700 \text{ K}$ 。

## (二) 晶格的热膨胀

在简谐近似下, 晶格的原于振动可以描述成为一系列线性独立的谐振子。由于振动是线性独立的, 相应的振子之间不发生作用, 因而不能交换能量。这样, 在晶体中某种声子一旦被激发出来, 它的数目就一直保持不变, 它既不能把能量传递给其他频率的声子, 也不能使自己处于热平衡分布。

实际情况当然不是这样。原子间的相互作用力(恢复力)并非严格地与原子的位移成正比。当考虑到原子的相互作用势能表, 式 (6-1) 中  $\delta$  的三次项和高次项, 则晶格的原于振动就不能描述成为一系列严格线性独立的谐振子。如果原子的位移还相当小, 式 (6-1) 中  $\delta$  高次项与  $\delta^2$  比较起来为一小量, 则可把这些  $\delta$  高次项看成微扰项。由于微扰项的存在, 这些谐振子就不再是相互独立的, 而相互间要发生作用, 即声子与声子间将相互交换能量。这样, 如果开始时只存在某种频率的声子, 由于声子间的互作用, 这种频率的声子转换成另

一种频率的声子，即一种频率的声子要湮灭，而另一种频率的声子会产生。这样，经过一定的弛豫时间后，各种声子的分布就能达到热平衡，所以这些  $\delta$  高次项亦即非简谐项，是使晶格振动达到热平衡的最主要原因。

两个声子通过非简谐项的作用，而产生第三个声子，这可看成是两个声子相互碰撞，最后变成第三个声子。亦即一个声子的存在将在晶体中引起周期性的弹性应变，由于非简谐项的影响，晶体的弹性模量不是常数，而受到弹性应变的调制，由于弹性模量的变化，将使第二个声子受到散射而产生第三个声子。声子间的相互作用，还必须遵守能量守恒定律和动量守恒定律。

如果晶体中的振动是严格的简谐振动，晶体将不会因受热而膨胀。如一维晶格双原子分子的情况如图 6-13 所示。假定左边的原子固定不动，而右边的原子可以自由地振动。如果势能曲线对原子的平衡位置对称，则当原子振动后，其平均位置将和振幅的大小无关；如果这种振动就是热振动，则两原子间的距离将与温度无关。实际上，两原子之间的相互作用势能曲线并不是严格的抛物线，而是不对称的复杂函数，如图 6-13 中的实曲线所示。平衡位置的左边较陡，右边较平滑，因此当原子振动后，随着振幅（或总能量）的增加，平均位置将向右边移动。例如，当振动的总能量为某一个  $E_i$  时，平均位置移至  $p_i$ 。与各个能量相应的平均位置如图 6-13 中的 AB 曲线所示。物体的热膨胀就是由于势能曲线的这种不对称性所导致。

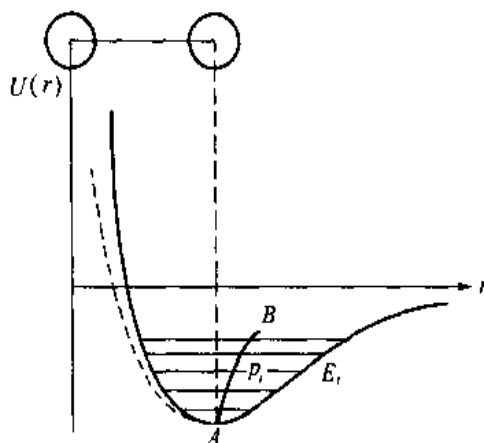


图 6-13 原子间相互作用势能曲线

平均位置向右边移动的距离可讨论如下。设  $r_0$  是原子的平衡位置， $\delta$  是离开平衡位置的位移。把原子在  $r_0 + \delta$  点的势能  $U(r_0 + \delta)$  对平衡位置  $r_0$  按式 (6-1) 展开，其中第一项为常数，第二项为零。如果取  $U(r_0) = 0$ ，并且忽略  $\delta^3$  以上各项，可以得到

$$U(r_0 + \delta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 \quad (6-57)$$

按波耳兹曼统计，平均位移  $\bar{\delta}$  是

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-U/kT} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} d\delta} \quad (6-58)$$

如果在势能的展开式中只保留  $\delta^2$  项，即假定力是准弹性的，振动是简谐振动，则  $\bar{\delta} = 0$ ，即原子的平均位置和平衡位置相同，没有热膨胀现象发生。如果计入非对称项，则  $\bar{\delta} \neq 0$ ，设

$\delta$  很小, 则式 (6-58) 的分子可证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-U/kT} d\delta = \frac{g}{kT} \left( \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} \right) \left( \frac{kT}{f} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (6-59)$$

同时, 式 (6-58) 式的分母可证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} d\delta = \left( \frac{\pi kT}{f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-60)$$

所以有

$$\bar{\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} kT \quad (6-61)$$

上述各式中

$$f = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0}; \quad g = -\frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \quad (6-62)$$

由此可以得到线性膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{kg}{f^2 r_0} \quad (6-63)$$

这是一个与温度无关的常数。显然, 如果计入展开式中的更高次项, 线性膨胀系数将和温度有关。

当两原子间的相互作用能关系式确定后, 即可直接求出线性膨胀系数  $\alpha$ 。例如, 设一维原子链中, 两原子间的相互作用能由下式表示

$$u(x) = u_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{x} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$$

其中  $x$  为相邻原子间距。考虑在  $x_0$  处有平衡条件  $du(x)/dx = 0$ , 再利用式 (6-62), 可以得到

$$f = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} = \frac{36}{\sigma^2} u_0; \quad g = -\frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} = \frac{252}{\sigma^3} u_0$$

将上式代入式 (6-63), 有

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{k \cdot g}{f^2 \cdot x_0} = \frac{7}{48} \frac{k}{u_0}$$

### (三) 晶格的热传导

如果晶体内存在温度梯度  $\frac{dT}{dx}$ , 则在晶体内将有能流密度  $Q$  (单位时间内通过单位面积的热能) 流过

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (6-64)$$

其中  $\kappa$  是晶体的热导系数。

如果不考虑电子对热传导的贡献, 则晶体中的热传导主要依靠声子来完成。设晶体的单

位体积热容量为  $C$ ，晶体的一端温度为  $T_1$ ，另一端温度为  $T_2$ 。温度高的那一端，晶体的晶格振动将具有较多的振动模式和较大的振动幅度，亦即较多的声子被激发，具有较多的声子数。当这些格波传至晶体的另一端，使那里的晶格振动趋于具有同样多的振动模式和幅度，这样就把热量从晶体一端传到另一端。如果晶格振动间亦即声子间不存在相互作用，则热导系数  $\kappa$  将为无穷大，即在晶体间不能存在温度梯度。实际上，声子间存在相互作用，当它们从一端移向另一端时，相互间会发生碰撞，也会与晶体中的缺陷发生碰撞，因此声子在晶体中移动时，有一个自由路程  $l$ ，这是在两次碰撞之间声子所走过的路程。假设晶体存在温度梯度  $\frac{dT}{dx}$ ，则在晶体中距离相差  $l$  的两个区域间的温度差  $\Delta T$  可写成

$$\Delta T = - \frac{dT}{dx} l \quad (6-65)$$

声子移动  $l$  后，把热量  $C\Delta T$  从距离  $l$  的一端携带到另一端。若声子在晶体中沿  $x$  方向的移动速率为  $v_x$ ，则单位时间内通过单位面积的热量，即热能流密度  $Q$  可表示成

$$Q = C\Delta T v_x \quad (6-66)$$

将式 (6-65) 代入式 (6-66)，则

$$Q = - C v_x \frac{dT}{dx} l \quad (6-67)$$

面自由路程  $l$  可表示成

$$l = \tau v_x \quad (6-68)$$

其中  $\tau$  代表声子两次碰撞间相隔的时间，把上式代入式 (6-67) 得

$$Q = - C v_x^2 \tau \frac{dT}{dx} \quad (6-69)$$

这里  $v_x^2$  应是对所有声子的平均值，由能量均分定理可知

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (6-70)$$

因此式 (6-69) 可表示成

$$Q = - \frac{1}{3} C \overline{v} l \frac{dT}{dx} \quad (6-71)$$

其中  $\overline{v}$  代表声子的平均速率， $l$  代表声子的平均自由程。将式 (6-71) 与式 (6-64) 相比较，热导系数  $\kappa$  可写成

$$\kappa = - \frac{1}{3} C \overline{v} l \quad (6-72)$$

这和气体的热导系数形式上是一样的。

式 (6-72) 中，声子的平均自由程  $l$  在高温下主要由它们的碰撞过程决定。计入原子间相互作用的非简谐项，可以从理论上导出在高温下  $l \propto T^{-1}$ ，而在低温下  $l \propto e^{B/T}$ 。因此从式 (6-72) 可以看到，当  $T \rightarrow 0$  K 时，热导系数  $\kappa$  将趋向无穷大。从物理意义上讲，这是



可以理解的, 因为当  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  时, 声子数将变得非常少, 声子间相互碰撞的几率当然也变得非常小, 即  $l$  变得非常大, 因而热导系数趋向于无穷大。但是, 实际上当  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  时, 热导系数并不会趋向无穷大, 因为还必须考虑晶体内的杂质、缺陷对声子的散射作用, 所以并不会变得非常大; 对于非常完整的晶体如果不存在任何杂质和缺陷, 那么声子的平均自由程  $l$  将由晶体的几何线度所决定, 在这种情形下, 式 (6-72) 变成

$$\kappa = -\frac{1}{3} C v L \quad (6-73)$$

此处  $L$  是晶体的线度尺寸, 是一个常数, 因此这时  $\kappa$  与温度的关系主要决定于热容量  $C$  对温度的关系, 在前一节中已经知道在低温下,  $C \propto T^3$ , 所以在低温下, 晶体的热导将按  $T^3$  变化。

## 第二节 晶体中的电子运动与能带理论

### 一、一维周期场中的电子运动与能带

通过最简单的一维模型的讨论, 可以使我们了解, 在周期场中运动的电子的波函数以及能级分布的一些最基本的特点。

在量子力学中我们已经知道, 自由电子的运动方程可以用薛定谔方程来表示, 对于一维的情况, 有

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E \varphi(x)$$

其中  $V(x)$  为晶格势场,  $m$  是电子的质量,  $\varphi(x)$  为波函数。如图 6-14 所示, 上部表示一个孤立原子的势场, 下部表示原子等距排列成为一维晶格后各原子势场 (虚线) 叠加形成的势场 (实线)。晶格势场的特点是它的周期性

$$V(x + na) = V(x) \quad (6-74)$$

图中  $E_0$  表示在孤立原子中的束缚能级。根据量子力学隧道效应, 形成晶格后, 电子将能穿透到其他原子而不再束缚于一个原子。图中能量  $E$  超过势垒, 可见, 电子可以相当自由地在整个固体内运动。在这种情形下, 作为零级近似, 可以用场的平均值  $\bar{V}$  代替  $V(x)$ 。  $[V(x) - \bar{V}]$  代表场在平均场上的周期起伏, 可以作为微扰来处理。

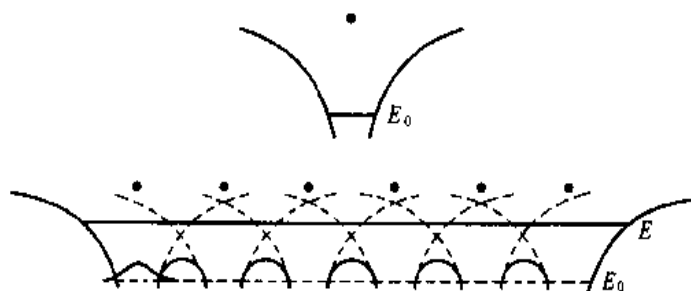


图 6-14 一维周期场

零级近似的波动方程为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}(x) \right] \varphi^0(x) = E^0 \varphi^0(x) \quad (6-75)$$

它的解是熟知的，便是恒定场  $\bar{V}$  自由粒子的解

$$\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}; \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6-76)$$

它表示波矢为  $k$  的德布罗意波， $\hbar k$  为相应的电子动量。

上式在归一化因子中引入晶格长度

$$L = Na \quad (6-77)$$

$N$  为原胞的数目， $a$  是晶格常数（原子间距）。如果是无穷晶格，任何波矢都是可以的。但是对子有限长度的晶格，必须考虑边界条件。可以和讨论晶格振动时一样，引入波恩—卡曼条件得到  $kNa = 2\pi l$  ( $l$  为整数)。即  $k$  只能取下列值

$$k = \frac{2\pi l}{Na} \quad (6-78)$$

可以证明，波函数满足正交归一化条件

$$\int_0^L \varphi_k^{0*} \varphi_l^0 dx = \delta_{kl} \quad (6-79)$$

其中  $\varphi_k^{0*}$  是  $\varphi_k^0$  的共轭复数。

考虑到周期势场中微扰项的存在，可将  $V(x)$  用傅立叶级数展开为

$$V(x) = \bar{V} + \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi n x}{a}} \quad (6-80)$$

其中右边第二项代表势能偏离平均值的部分，它随  $x$  的坐标变化而周期变化，变化周期为  $a$ 。这一项比  $\bar{V}$  小，可以当作微扰项。这时，其一级微扰能量为

$$E_k^{(1)} = \int_0^L \varphi_k^{0*}(x) \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi n x}{a}} \varphi_k^0(x) dx = 0 \quad (6-81)$$

二级微扰能量为

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m |V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left( k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (6-82)$$

根据  $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$ ，计入微扰后，电子波函数可写成

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u(x) \quad (6-83)$$

其中

$$u(x) = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2m V_n^* e^{-i \frac{2\pi n x}{a}}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left( k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (6-84)$$

式 (6-76) 的结果实际上是在式 (6-82) 小到可以忽略时的情况。当  $k = \pi n/a$  时，式

(6-82)趋于无穷大,实际上在波矢接近该值时,式(6-82)的值已经变得非常大了,显然这种计算方法就不适用了。

考虑周期函数 $u(x)$ ,这种波函数由两部分迭加而成,第一部分是波矢为 $k$ 的前进平面波,第二部分是该平面波受周期势场作用而产生的散射波。一般情况下,各原子所产生的散射波的位相之间没有什么关系,彼此互相抵消,周期势场对平面波影响不大,散射波中各成分的振幅较小。而在波矢接近 $\pi n/a$ 值时,实际是由于两个相邻原子的反射波相位相同,使前进平面波受到很大干涉,因而,这时需要用简并微扰处理。零级近似波函数应该是前进平面波 $\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 和反射波 $\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$ 两者的线性组合

$$\Psi^0 = A\varphi_k^0 + B\varphi_{k'}^0 = A\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + B\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x} \quad (6-85)$$

可以解出

$$E = T_n(1 + \delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\delta^2} \quad (6-86)$$

其中 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$ 。 $\delta$ 为一个小量,表示偏离 $k = n\pi/a$ 的程度,即考虑下述情况

$$k = \frac{n\pi}{a}(1 + \delta) \quad \text{及} \quad k' = -\frac{n\pi}{a}(1 - \delta)$$

将式(6-86)的根式用二项式定理展开并保留到 $\delta^2$ 项,得

$$\begin{aligned} E_+ &= T_n + |V_n| + T_n \left( 1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \delta^2 \\ E_- &= T_n - |V_n| - T_n \left( \frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \delta^2 \end{aligned} \quad (6-87)$$

式中假定 $T_n\delta \ll |V_n| < T_n$ 。分析该式可见,若 $\delta$ 为零时,原来能量都等于 $T_n$ 的两个状态, $k = \frac{n\pi}{a}$ 及 $k' = -\frac{n\pi}{a}$ ,由于波的相互作用很强,变成两个能量不同的状态,其能量宽度为

$$E_g = 2|V_n| \quad (6-88)$$

电子的能量是不能处在这个能量范围内的。所以,这个能量范围被称为禁带。在离 $k$ 和 $k'$ 较远的波矢,电子能量与自由电子的能量相似,满足式(6-76)。图6-15为近自由电子模型的能量-波矢关系图,其中给出了不同 $n$ 取值时的禁带 $E_g = 2|V_n|$ 的情况。对应于自由电子近似,即零级近似的情况,有相应的能量-波矢关系如图6-16所示。图6-15表示的是按 $2\pi/a$ 为周期在 $k$ 空间拓展后 $E(k)$ 的完整图象,对应图6-16的自由电子模型,在图6-15中的相应能量波矢曲线是图中中间部分用粗线表示的那些。在图6-15中,实线代表的 $E-k$ 关系分成许多区域,波矢介于 $-\pi/a$ 到 $\pi/a$ 之间的区域称为第一个布里渊区;波矢介于 $-2\pi/a$ 到 $-\pi/a$ ,以及 $\pi/a$ 到 $2\pi/a$ 之间的区域称为第二个布里渊区,其余类推。对于任何能带均可在 $-\pi/a$ 到 $\pi/a$ 的波矢范围内表达。这个区间称为简约布里渊区。在简约布里渊区内

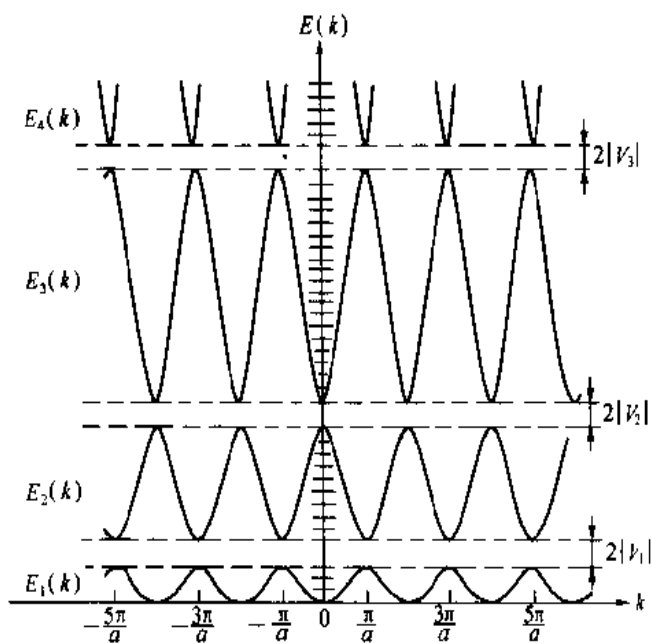


图 6-15 近自由电子模型的能量-波矢关系

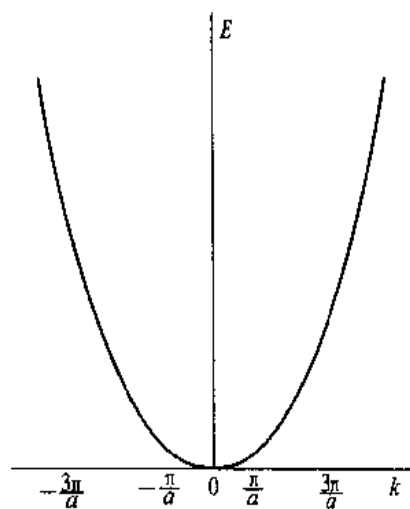


图 6-16 自由电子模型的能量-波矢关系

$E-k$  关系是多值函数, 记为  $E_s(k)$ , 其中  $s$  是能带的编号。在  $k$  空间每个波矢占有的线度是  $2\pi/Na$ 。这里  $N$  是晶体的原胞数, 而简约布里渊区在  $k$  空间的线度为  $2\pi/a$ , 因而简约布里渊区中含有  $(2\pi/a)/(2\pi/Na) = N$  个简约波矢。每个能带有  $N$  个简约波矢标志的能态, 计入自旋后, 每个能带可容纳  $2N$  个电子。例如每个原胞只有一个价电子的情形, 能带中只有一半的能态被电子占据, 另一半状态是空的。

## 二、三维周期场中的电子运动与能带

三维情况下, 与上节所述完全相似, 波动方程可以写成

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \varphi = E\varphi \quad (6-89)$$

其中  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $V(\mathbf{x})$  是具有晶格周期性的势场, 并且有

$$V(\mathbf{x} + \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{x}) \quad (6-90)$$

式中  $\mathbf{R}_m$  表示布拉菲格子的格矢量, 有

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (6-91)$$

作为零级近似, 与一维情况相似, 波函数可以取为波矢为  $k$  的德布罗意波

$$\varphi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (6-92)$$

其中设晶体的体积为  $V$ 。

设晶体是规则的平行六面体，它的棱沿着  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  三个基矢方向，边长分别为  $N_1\mathbf{a}_1, N_2\mathbf{a}_2, N_3\mathbf{a}_3$ 。显然，晶体共含  $N = N_1N_2N_3$  个原胞，其体积为

$$V = Nv_0 = N_1N_2N_3v_0 \quad (6-93)$$

$v_0$  表示原胞体积。解三维波函数时，一般采用的边界条件，是一维波恩—卡曼条件的推广，即

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\mathbf{x} + N_1\mathbf{a}_1) &= \varphi(\mathbf{x}) \\ \varphi(\mathbf{x} + N_2\mathbf{a}_2) &= \varphi(\mathbf{x}) \\ \varphi(\mathbf{x} + N_3\mathbf{a}_3) &= \varphi(\mathbf{x}) \end{aligned} \right\} \quad (6-94)$$

亦即波函数在相对的两个边界面对应点上相等。在用于波函数式 (6-92) 时要求

$$\begin{cases} N_1\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi l_1 \\ N_2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi l_2 \\ N_3\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l_3 \end{cases} \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数}) \quad (6-95)$$

定义基矢为  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  的矢量所处的空间为坐标空间，也称之为正格子，那么它还存在着相应的倒格矢，倒格矢所在的空间有时称之为状态空间。对应该倒格矢的基矢为

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_0} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_0} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_0} \end{aligned} \quad (6-96)$$

它们满足关系式

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \begin{cases} = 2\pi & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (6-97)$$

在倒格子空间中，并考虑周期性边界条件，波矢  $\mathbf{k}$  可以写成

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1}\mathbf{a}_1 + \frac{l_2}{N_2}\mathbf{a}_2 + \frac{l_3}{N_3}\mathbf{a}_3 \quad (6-98)$$

可以确定  $l$  的范围为  $-\frac{N_j}{2} < l_j \leq \frac{N_j}{2}$ ；波矢  $\mathbf{k}$  相应的范围是  $-\frac{\mathbf{b}_j}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{b}_j}{2}$ ，其中  $j = 1, 2, 3$ 。此范围在倒格子空间是倒格基矢的垂直平分面围成的多面体，为简约布里渊区（即第一布里渊区），它的体积是

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \quad (6-99)$$

可见它等于倒格子原胞的体积，其中含有的波矢的数目正好等于晶体的原胞数目  $N$ ，且波矢  $\mathbf{k}$  代表的点是均匀分布的，每个代表点所占体积为  $(2\pi)^3/Nv_0$ 。

三维晶体中的体心立方格子，其三个基矢为（注意：这里的  $\mathbf{k}$  代表  $ox$  轴的单位矢量）



$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k) \end{aligned} \right\} \quad (6-100)$$

其倒格矢的基矢为

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(j + k); \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(i + k); \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(i + j) \quad (6-101)$$

倒格矢

$$K_n = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 = \frac{2\pi}{a}[(n_2 + n_3)i + (n_1 + n_3)j + (n_1 + n_2)k]$$

实际上, 体心立方的倒格子是面心立方, 离原点最近的有十二个倒格点, 相应的倒格矢长度为

$$K_{(n_1, n_2, n_3)} = \frac{\sqrt{2}}{a} 2\pi$$

十二个倒格矢的中垂面围成菱形十二面体, 如图 6-17 所示, 其体积正好是倒格子原胞的大小。通常布里渊区中某些对称点和若干对称轴上的点的能量较易计算, 这些点的常用符号如下所示:

符 号	$\Gamma$	$H$	$P$	$N$	$\Delta$	$\Sigma$	$\lambda$
波矢 $k$	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$ ( $0 < \delta < 1$ )	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, \sigma, 0)$ ( $0 < \sigma < \frac{1}{2}$ )	$\frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$ ( $0 < \lambda < \frac{1}{2}$ )

对于面心立方格子同样可以推出布里渊区。面心立方格子的基矢是

$$a_1 = \frac{a}{2}(j + k); \quad a_2 = \frac{a}{2}(i + k); \quad a_3 = \frac{a}{2}(i + j) \quad (6-102)$$

它的倒格子基矢是

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-i + j + k); \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(i - j + k); \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(i + j - k) \quad (6-103)$$

倒格矢

$$\begin{aligned} K_n &= n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \\ &= \frac{2\pi}{a}[(-n_1 + n_2 + n_3)i + (n_1 - n_2 + n_3)j + (n_1 + n_2 - n_3)k] \end{aligned}$$

面心立方的倒格子是体心立方, 离原点最近的倒格点有八个, 相应倒格矢的长度为

$$\mathbf{K}_{(n_1, n_2, n_3)} = \frac{\sqrt{3}}{a} 2\pi$$

它们与原点连线的中垂面围成一个八面体，这个八面体的六个锥顶被第二布里渊区截掉后形成一个十四面体，这就是面心立方格子的第一布里渊区，它的体积正好等于该倒格子原胞的体积。该布里渊区如图 6-18 所示，布里渊区的一些对称点及其常用符号如下所示：

符 号	$\Gamma$	X	K	L	$\Delta$	$\Sigma$	$\lambda$
波矢 $k$	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$ ( $0 < \delta < 1$ )	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, \sigma, 0)$ ( $0 < \sigma < \frac{3}{4}$ )	$\frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$ ( $0 < \lambda < \frac{1}{2}$ )

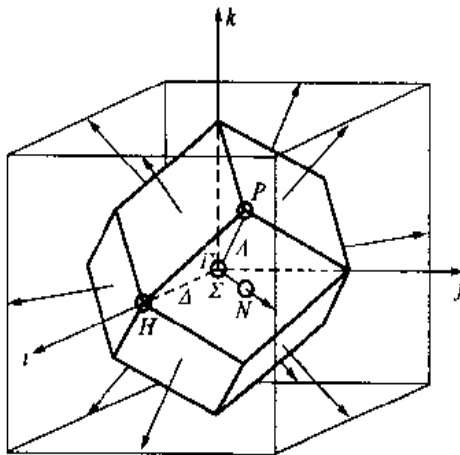


图 6-17 体心立方格子的布里渊区

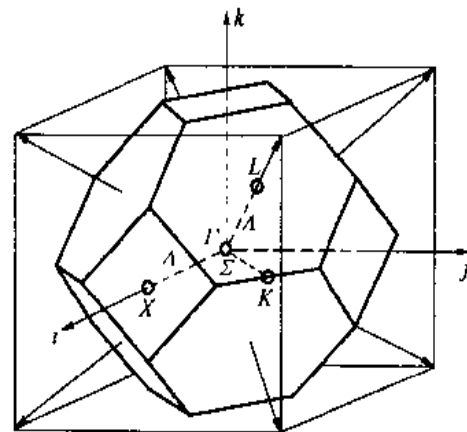


图 6-18 面心立方格子的布里渊区

三维和一维的情况有一个重要的区别，不同能带在能量上不一定分隔开，面可以发生能带之间的交叠。在图 6-19 (a) 中，B 表示第二区能量最低的点，A 是与 B 相邻而在第一区的点，它的能量和 B 点是断开的。图 6-19 (b) 表示从 O 到 A，B 联线上各点的能量，在 A、B 间是断开的。C 点表示第一区能量最高的点，图 6-19 (c) 表示沿 OC 各点的能量，如果像图示的情形，C 点能量高于 B 点，则显然两个带在能量上将发生交叠，如图 6-19 (d) 所示。另一方面，由于三维晶体在各个方向上的能量随该方向波矢的变化规律可以是不一样的，因面对实际晶体而言，真正的禁带出现时也不一定就是某一方向布里渊区边界上能量被分隔开的宽度，实际的禁带宽度可能是几个方向上的禁带宽度共同决定的。如图 6-20 所示是通过正交平面波方法计算的锗和硅的能带结构，分别计算了两个方向  $\Delta$  和  $\Lambda$  上的能量变化情况。从图中可以看出锗的禁带宽度是由布里渊区中心点的能量与布里渊区界面的六角形中心点 (L 点) 的能量差决定的；而硅晶体的禁带宽度则是由布里渊区中心点 ( $\Gamma$  点) 的能量与布里渊区正方形界的中心点 (X 点) 的能量差决定的。

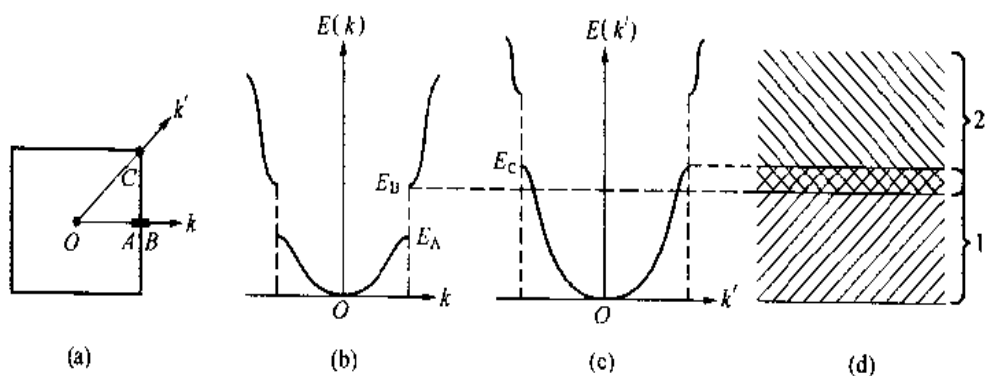


图 6-19 能带间的交叠

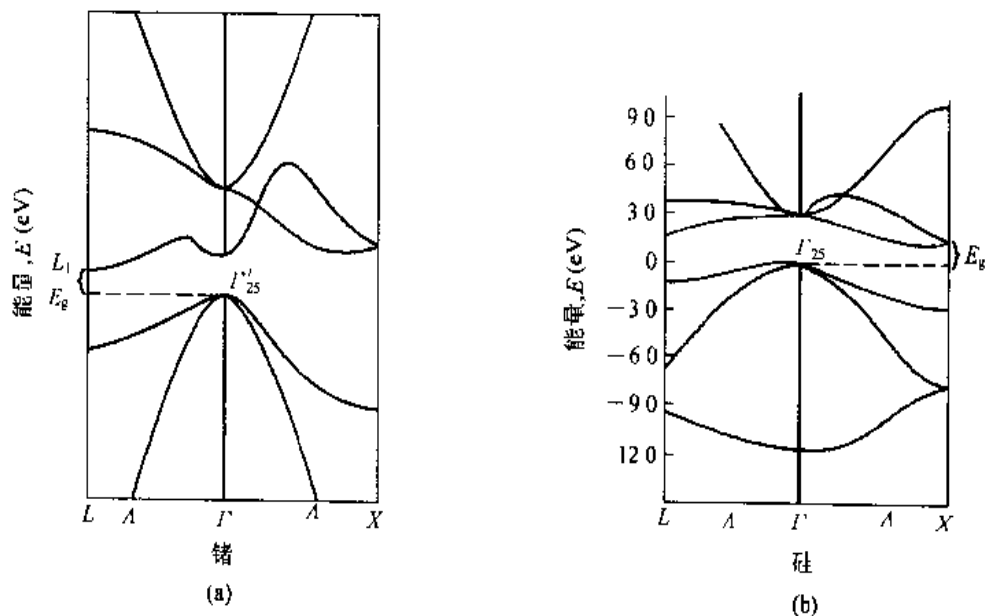


图 6-20 锗和硅的能带

### 三、电子运动的速度与加速度

在一维运动情况下，晶体电子的运动速度，即其群速度，经量子论的计算为

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-104)$$

故在状态为  $k$  的电子所贡献的电流为

$$i = -ev = -\frac{e}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-105)$$

在三维运动的情况下

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}; \quad v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_y}; \quad v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_z}$$

故有

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6-106)$$

$$\mathbf{i} = -e\mathbf{v} = -\frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6-107)$$

对完全自由的电子，在一维运动的情形下，我们有

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \therefore v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (6-108)$$

若  $E$  与  $k_x$  的关系如图 6-21 (a) 所示，则  $v_x$  与  $k_x$  的关系由图 6-21 (b) 所示，在能带的底部，电子的平均速度为 0，因为这时  $dE/dk=0$ 。

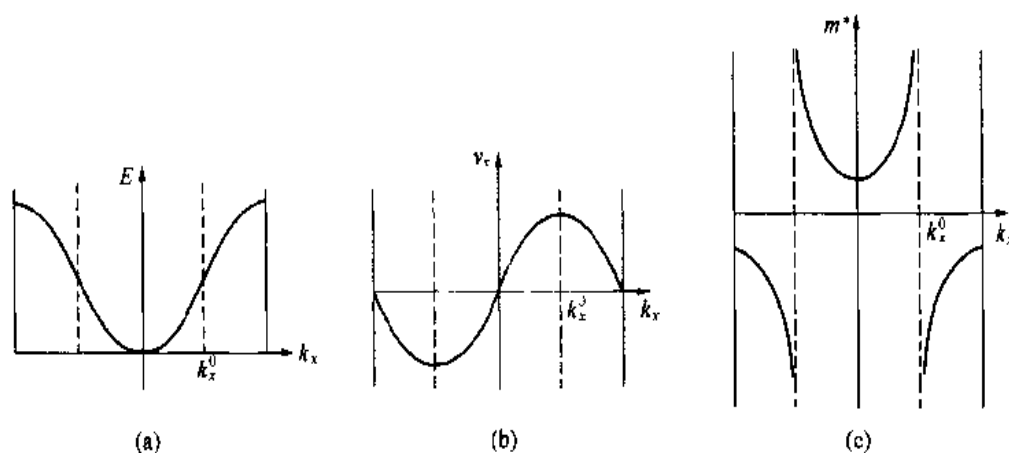


图 6-21 能量、速度、有效质量与  $k_x$  的关系

在外力  $F_x$  的作用下，对晶体电子的加速度，按照力学原理，在  $dt$  时间内电子获得的能量  $dE$  等于外力所作的功，即

$$dE = F_x v_x dt \quad \text{或} \quad \frac{dE}{dt} = F_x v_x = F_x \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

然而，电子的加速度

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk_x} \left( \frac{dE}{dt} \right) \quad (6-109)$$

将  $\frac{dE}{dt}$  的表达式代入上式，得

$$\frac{dv_x}{dt} = F_x \frac{d}{dk_x} \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} F_x \quad (6-110)$$

同牛顿定律比较，可以确定电子的有效质量  $m^*$  满足下述关系式

$$m^* = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \right)^{-1}$$

这由  $E-k$  函数的二阶导数决定。前面已经讨论过电子波在波矢  $k_0 = \frac{n\pi}{a}$  时发生布拉格全反射，才导致禁带宽度的出现。在能量较高的能带，可以算出电子的有效质量为正值，而在该能带底部的电子有效质量可以表示为

$$m_{\text{底}}^* = \frac{m}{2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |V_n|} \quad (6-111)$$

能带底部的电子好像是一个具有质量为  $m_{\text{底}}^*$  的电子。而对于能量较低的那个能带，可以算出电子的有效质量为负值，该能带顶部的电子有效质量可以表示为

$$m_{\text{顶}}^* = \frac{m}{2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |V_n| - 1} \quad (6-112)$$

这说明在能带顶部，电子的运动好像是具有负质量  $m_{\text{顶}}^*$  的自由电子，有负有效质量的电子相当于一个带正电荷的质点。图 6-21 (c) 示出了电子有效质量与  $k_x$  的关系。

晶体中电子的有效质量  $m^*$  不同于自由电子的质量  $m$ ，这是因为计入了周期场的影响，而这种影响主要通过布拉格反射的形式在电子和晶格之间交换动量。在有效质量  $m^* > 0$  的情况，电子从外力场  $F_x$  获得的动量多于电子交给晶格的动量；在有效质量  $m^* < 0$  的情况，电子从外场中得到的动量比它交给晶格的动量少。

#### 四、电子导电与能带模型

固体能带理论的一个主要贡献是成功地说明为什么有些晶体是导体，有些却是绝缘体或半导体。

可以知道能带中电子的能量  $E$  是波矢  $k_x$  的函数，且是偶函数。而速度  $v$  则是  $k_x$  的奇函数。在没有外电场时，在一定的温度下，电子占据某个状态的几率只同该状态的能量  $E$  有关。既然  $E_s(k_x)$  是  $k_x$  的偶函数，电子占有  $k_x$  状态的几率等于它占有  $-k_x$  状态的几率，因此在这两个状态的电子电流互相抵消，晶体中总的电流为零，如图 6-22 所示。若有外电场存在，充满了电子的能带和不满的能带对电流的贡献有很大差别。在外力  $F_x$  作用下，电子能量的增加可写成

$$\frac{dE}{dk_x} \Delta k_x = F_x v_x \Delta t \quad (6-113)$$

有

$$\hbar \Delta k_x = F_x \Delta t \quad \text{或} \quad \frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_x \quad (6-114)$$

前已指出，状态在布里渊区内的分布是均匀的。在满带的情况，虽有电场存在，但由于没有其他空能级，所以电子不可能在此能带中有任何转移，在这个意义上可以认为所有的电



子都被束缚着，不能改变它的电子态，不能使电子的运动趋向于一个优势的方向，而产生电流，即电子没有导电的作用。相反，如果一个不满的带，由于电场的作用，电子在布里渊区中的分布不再是对称的。如图 6-23 所示，此时向电场相反方运动的电子比较多，两个相反速度的波矢状态中电子的数量不同，所以总的电流不是零。因此在电场作用之下，如果能带不满，则在晶体中有电流。即在不满的能带中，由于电子的运动，可以产生电流。

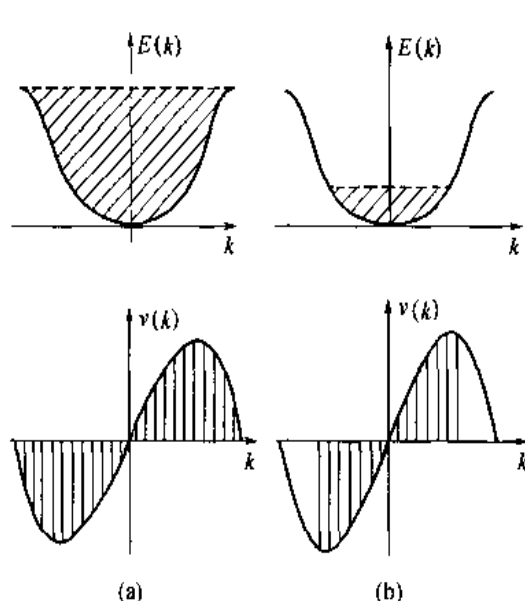


图 6-22 无外场时晶体电子的能量  $E(k)$  和速度  $v(k)$  示意图 (划线部分表示被电子填充的状态)  
(a) 满带; (b) 不满的带

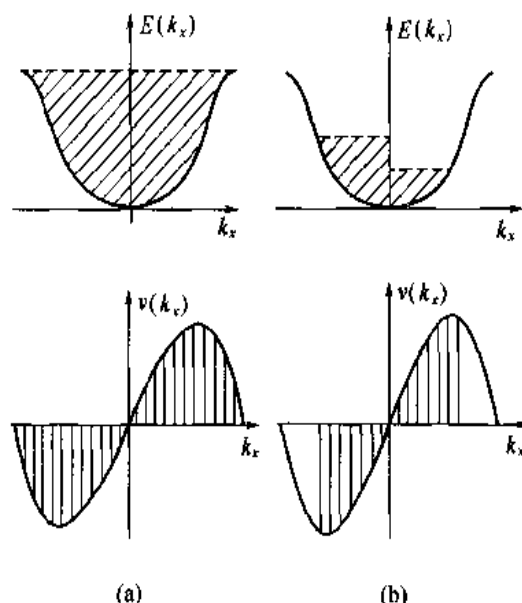


图 6-23 有电场时电子的能量状态和速度的分布  
(a) 满带; (b) 不满的带

以上的结果说明，在电场的作用下，一个充满了电子的能带不可能产生电流。如果孤立原子的电子都形成满壳层，当有  $N$  个原子组成晶体时，能级过渡成能带，能带中的状态是能级中的状态数目的  $N$  倍。因此，原有的电子恰好充满能带中所有的状态，这些电子并不参与导电，相反的，如果原来孤立原子的壳层并不满，例如金属钠，最外层有一个  $3s$  电子， $3s$  能级过渡成能带，能带中有  $2N$  个状态，可以容纳  $2N$  个电子。但钠只有  $N$  个  $3s$  电子，因此能带是半满的，在电场作用下，可以产生电流。周期表中第一族元素的情况都和钠相似，因此，它们都是善于导电的金属。

对于金属，价电子处在未被充满的带，这种能带称为价带。金属锂、钠、钾就属于这种情况。但是如锌、镉、镁等，虽然具有两个价电子，正好填满一个能带，但这个能带有一部分与紧接在上面的一个能带相交叠，此时下面能带中上部能级的电子，就在上面能带里面，可以很轻易地跳到上面能带中的其他能级上去，因而它们仍是导体。从整个晶体看，某一个方向上周期场产生的一个禁带被另一个方向上的许可带覆盖，晶体的禁带就消失，如图 6-24 所示。而价电子在不满带或能带的这种交叠，都可以使晶体具有金属的性质。

对于绝缘体，它的价电子正好把价带填满，而更高的许可带与价带之间隔着一个很宽的禁带。除非外电场非常强，上而许可带总是没有电子的，因此在电场作用之下不会有电流。

至于半导体，从能带结构上看，基本上与绝缘体相似，只是禁带较窄。它们的禁带宽度都在  $2\text{ eV}$  以下，因此可以依靠热激发，把满带（价带）的电子激发到本来是空带的许可带（从而成为导带），于是有导电的本领。温度越高，电子越过禁带的机会越多，因而导电性越大。当满带中的电子越过禁带进入上而的空带中去后，在下而的满带中就产生了一个空的位置——“空穴”，使满带中其他较高能级的电子可以跃迁到这个空穴来，因而使满带中的电子也能够参与导电的过程。由于电子在外电场作用下移动，“空穴”沿与电子运动方向相反的方向移动。这种空穴的移动相当于正电荷的移动，称为“空穴”电流。图 6-25 分别给出了绝缘体和半导体的能带模型。

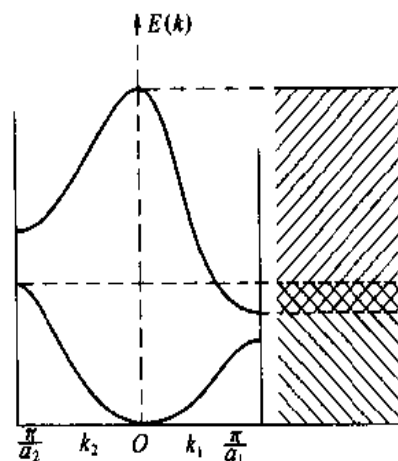


图 6-24 能带交叠

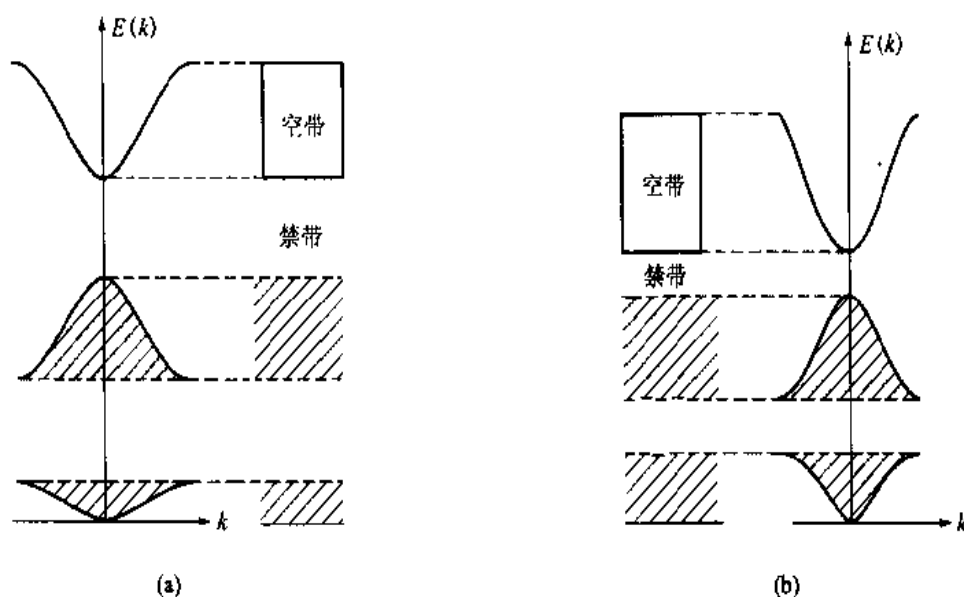


图 6-25

(a) 绝缘体能带模型；(b) 半导体能带模型

### 习题与解答

1. 设有一维双原子链，链上最近邻原子间的恢复力常数交错地等于  $\beta$  和  $10\beta$ 。若两种原子的质量相等，并且最近邻间距为  $a/2$ ，试求在波矢  $q=0$  和  $q=\pi/a$  处的  $\omega(q)$ ，并画出其

色散关系曲线。

2. 对于 NaCl 晶体, 已知其恢复力常数  $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ 。试求 NaCl 晶体中格波光学支的最高频率和最低频率以及声学支的最高频率。已知 Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 35.5, 每摩尔的原子数为  $6.024 \times 10^{23}$ 。

解答: 光学支, 最大  $\omega \approx 3.6 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$ , 最小  $\omega \approx 2.8 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$ ;

声学支, 最大  $\omega \approx 2.26 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$

3. 对于 NaCl 晶体, 测知其密度  $\rho = 2.18 \text{ g/cm}^3$ , 正负离子的平衡距离  $a = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 格波光学支的最高频率为  $3.6 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$ , 试以一维双原子晶链模型计算: (1) NaCl 的恢复力常数  $\beta$ ; (2) 长声学波的波速; (3) NaCl 的弹性模量。已知 Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 35.5, 每摩尔的原子数为  $6.024 \times 10^{23}$ , 且由弹性波理论得到波速

$$v = \left( \frac{\text{弹性模量}}{\text{介质密度}} \right)^{\frac{1}{2}} = [E/\rho]^{\frac{1}{2}}。$$

解答: (1)  $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ ; (2)  $v \approx 4.94 \times 10^5 \text{ cm/s}$ ; (3)  $E = 5.2 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$

4. 设一维晶链由二价正离子组成, 晶键靠离子之间的相互斥力而达到平衡, 其根据库仑定律, 两离子间相互斥力为  $f = k \frac{4e^2}{r^2}$ , 离子的质量为  $1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$ , 平衡时的离子间距为  $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。试求纵向格波的最高频率  $\omega_{\max}$  以及最大波速  $v_{\max}$ 。

解答:  $\omega_{\max} = 1.8 \times 10^{14} \text{ (rad/s)}$ ,  $v_{\max} = 4.5 \times 10^4 \text{ (m/s)}$

5. 设一维双原子链中, 原子间的平衡距离  $a = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 光学支和声学支格波的最高频率分别为  $4.0 \times 10^{13} \text{ rad/s}$  和  $3.0 \times 10^{13} \text{ rad/s}$ , 试求长声学波在晶链中的传播速度  $v_p$ 。

解答:  $v_p = 5.95 \times 10^3 \text{ (m/s)}$

6. 金刚石的爱因斯坦温度  $\theta_E = 1320 \text{ K}$ , 德拜温度  $\theta_D = 1860 \text{ K}$ 。试分别用爱因斯坦比热公式计算在温度  $T = 2000 \text{ K}$  和  $T = 0.2 \text{ K}$  时金刚石的摩尔比热数值以及用德拜比热公式计算在温度  $T = 0.2 \text{ K}$  时金刚石的摩尔比热数值。

解答: 爱因斯坦比热值,  $T = 2000 \text{ K}$  时  $C_V = 24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $T = 0.2 \text{ K}$  时  $C_V \approx 0$ ;

德拜比热值,  $T = 0.2 \text{ K}$  时  $C_V = 23.8 \times 10^{-10} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

7. 设某离子晶体中离子间的相互作用能  $U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^9}$ , 式中  $B$  为待定常数,  $r$  为近邻离子间距。求该离子晶体的线胀系数  $\alpha$ 。已知近邻离子的平衡间距为  $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ ,  $e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。

解答:  $\alpha \approx 1.5 \times 10^{-5}$

8. 对于简单立方结构, 已知原胞的基矢为  $a_1 = ai$ ,  $a_2 = aj$ ,  $a_3 = ak$ 。绘出它的第一布里渊区, 计算出该布里渊区的体积, 并计算波矢  $k$  处在离最近布里渊区边界的一半处相应自由电子的能量。

解答：原胞体积  $v_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a^3$ ，倒格矢： $\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{i}$ ， $\mathbf{b}_2 =$

$2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{j}$ ， $\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{k}$ ，可见也为简立方格子，晶格常数为  $\frac{2\pi}{a}$ ；

$$\begin{aligned} \text{第一布里渊区体积 } \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) &= \frac{(2\pi)^3}{v_0} = \frac{(2\pi)^3}{a^3}； E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} \\ &= \frac{\hbar^2}{32ma^2} \quad . \end{aligned}$$

## 参 考 文 献

- [1] Relva C. Buchanan, Materials Crystal Chemistry, Marcel Dekker. Inc. New York, 1997
- [2] A. C. Cheetham, Peter Day, Solid State Chemistry Compounds Oxford University Press, 1992
- [3] Lawrence H. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering, Addison - Wesley Publishing Company. Inc. , 1975, 1985
- [4] M. N. Rudden, J. Wilson, Elements of Solid State Physics. John Wiley & Sons Ltd. , 1980
- [5] C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan, New Directions in Solid State Chemistry. Cambridge University Press, 2nd Edition, 1997
- [6] F. E. Luborsky, Amorphous Metallic Alloys. Butterworth & Co Ltd. , 1983
- [7] Anthony R. West, Basic Solid State Chemistry John Wiley & Sons Ltd. , 1984
- [8] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann 著. 陶瓷导论. 清华大学译. 北京: 中国建筑工程出版社, 1982
- [9] 戴道生, 韩汝琪等. 非晶态物理. 北京: 电子工业出版社, 1989
- [10] 余宗森, 田中卓. 金属物理 北京: 冶金工业出版社, 1982
- [11] 黄昆. 固体物理学. 北京: 人民教育出版社, 1966
- [12] 浙江大学等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工程出版社, 1980
- [13] 苟清泉. 固体物理学简明教程. 北京: 人民教育出版社, 1978
- [14] J. Friedel 著. 位错. 王煜译. 北京: 科学出版社, 1980
- [15] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- [16] S. Roy Morrison 著. 表面化学物理 赵璧英等译. 北京: 北京大学出版社, 1984
- [17] 何宇亮, 陈光华, 张仿清等. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1989
- [18] 陈治明. 非晶态半导体材料与器件. 北京: 科学出版社, 1991
- [19] 作花济夫著. 玻璃非晶态科学. 蒋幼梅等译. 北京: 中国建筑工程出版社, 1986
- [20] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1982
- [21] 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工程出版社, 1986
- [22] 华南工学院等. 硅酸盐盐相学. 北京: 中国建筑工程出版社, 1980
- [23] 叶良修. 半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1983
- [24] 陈坤基. 非晶态半导体物理引论. 北京: 中国学术出版社, 1986
- [25] 侯增寿, 卢光照. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- [26] C. Kittl 著. 固体物理导论. 杨顺华等译. 北京: 科学出版社, 1979
- [27] 胡赓祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980



- [28] 华东化工学院等. 玻璃工艺原理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- [29] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [30] 于福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- [31] K. M. Ralls, T. H. Courtney, J. Wulff, Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd , 1976
- [32] 潘鉴元, 席世平, 黄少慧. 高分子物理. 广州: 广东科技出版社, 1981
- [33] 金光日, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [34] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 北京: 高等教育出版社, 1995

- [28] 华东化工学院等. 玻璃工艺原理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- [29] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [30] 于福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- [31] K. M. Ralls, T. H. Courtney, J. Wulff, Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd , 1976
- [32] 潘鉴元, 席世平, 黄少慧. 高分子物理. 广州: 广东科技出版社, 1981
- [33] 金光日, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [34] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 北京: 高等教育出版社, 1995

- [28] 华东化工学院等. 玻璃工艺原理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- [29] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [30] 于福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- [31] K. M. Ralls, T. H. Courtney, J. Wulff, Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd , 1976
- [32] 潘鉴元, 席世平, 黄少慧. 高分子物理. 广州: 广东科技出版社, 1981
- [33] 金光日, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [34] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 北京: 高等教育出版社, 1995

- [28] 华东化工学院等. 玻璃工艺原理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- [29] 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
- [30] 于福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
- [31] K. M. Ralls, T. H. Courtney, J. Wulff, Materials Science and Engineering. John Wiley & Sons Ltd , 1976
- [32] 潘鉴元, 席世平, 黄少慧. 高分子物理. 广州: 广东科技出版社, 1981
- [33] 金光日, 华幼卿. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [34] 刘凤歧, 汤心颐. 高分子物理. 北京: 高等教育出版社, 1995