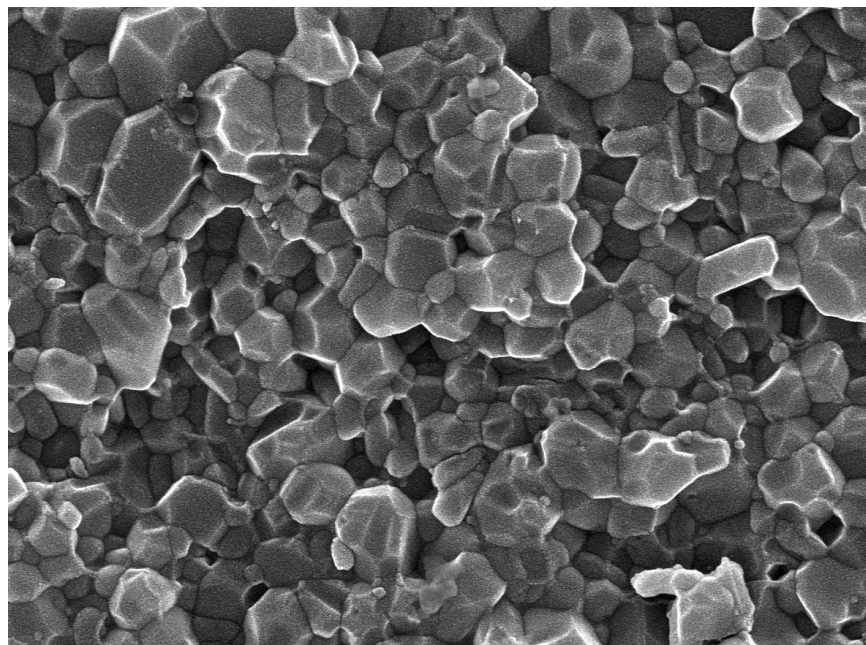
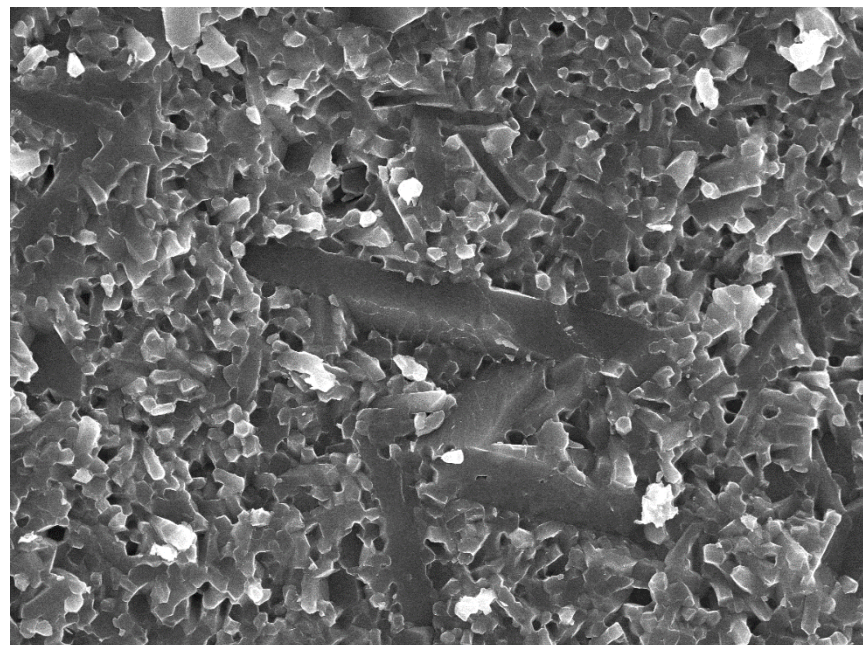


第二章：无机非金属材料的结构



006005 10.0kV X30.0K 1.00μm



007566 15.0kV X5.00K 6.00μm

2.1、不同层次上的陶瓷结构含义

1) 微观结构 (原子、分子尺度上)

指：键，晶体类型，缺陷类型及浓度等

- 固体材料是原子（离子、分子）排列、聚合而成，不但取决于原子本性（物质组成），还和排列、聚合方式有关（晶体结构）
- 晶体的性质是由晶体的组成和结构决定的，而组成和结构之间由存在密切的内在联系。

2) 显微结构

烧结体的晶粒大小、分布，粒界，气孔、裂纹等

2.1、化学键

1 化学键种类

➤ **离子键**：阳离子和阴离子通过静电引力结合；

1) $f=f(r)$ 结构严紧； 2) 无方向性和饱和性

3) 离子晶体键能大，熔点、沸点高，硬度大、脆，延展性差。

➤ **共价键**：当两种电负性相差很小或相等的原子结合时，由双方原子各提供一定数量的电子组成共用电子对，通过这些共用电子对把原子联系起来，这种键称为共价键。

1) $f=f(r, \theta, \varphi)$ 结构疏松,电子轨道

2) 有方向性和饱和性，种类决定堆积形状, SP^2 (三角形), SP^3 (四面体)

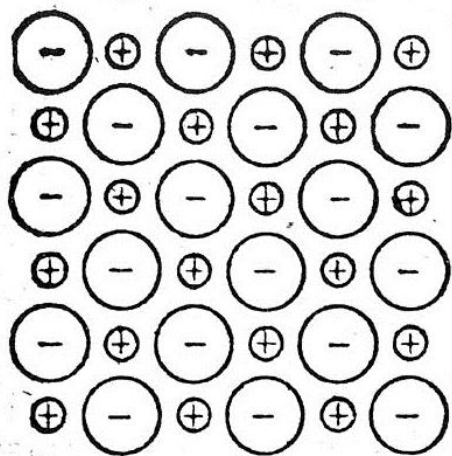
3) 共价键晶体（原子晶体）具有高的硬度和低的导电性。

➤ **金属键 (电子键)**：每个金属原子都贡献出价电子，形成由整个金属晶体所共有的电子云。

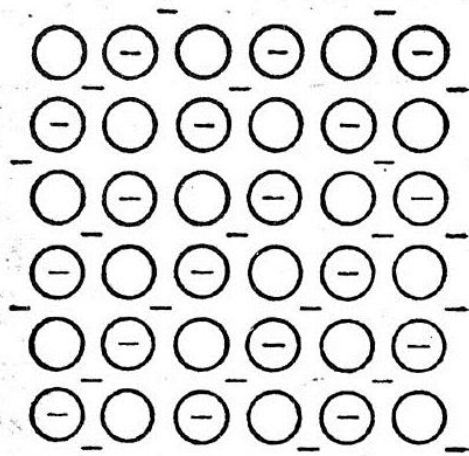
导电性、导热性、延展性

➤ **氢键** (小的氢核被相邻分子的并不共有的电子吸引)

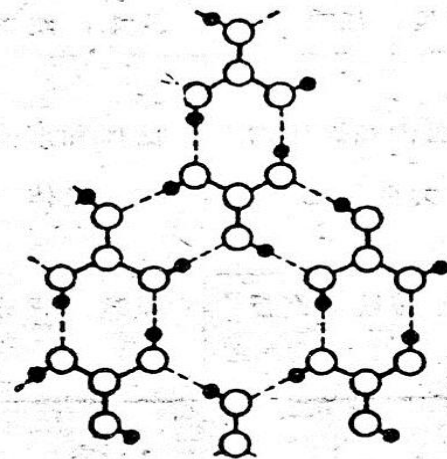
➤ **范德华力 (物理键)**：分子正负电荷中心不重合，使分子之间产生吸引力。是各种键中键力最弱的一种。



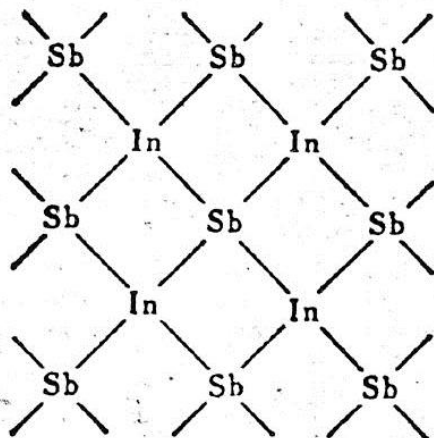
(a)
离子晶体 (NaCl)



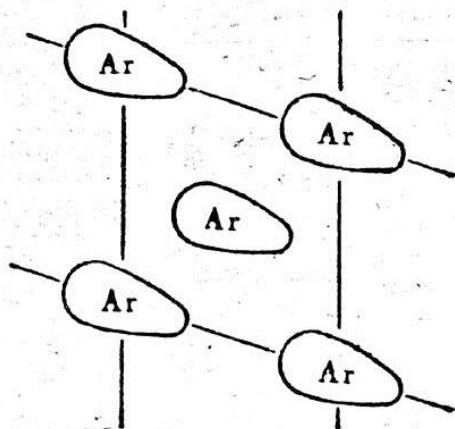
(b)
金属



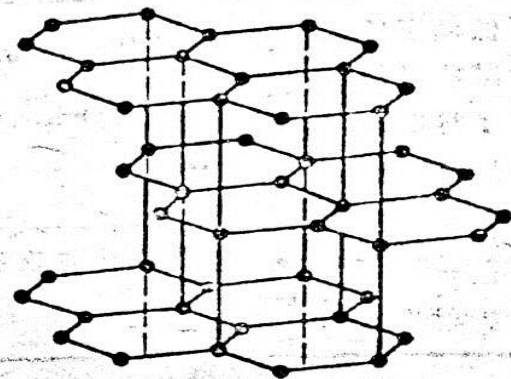
(c)
氢键晶体 (硼酸)



(d)
共价键晶体 (锑化铟)



(e)
分子晶体 (固态氩)



(f)
混合键晶体 (石墨)

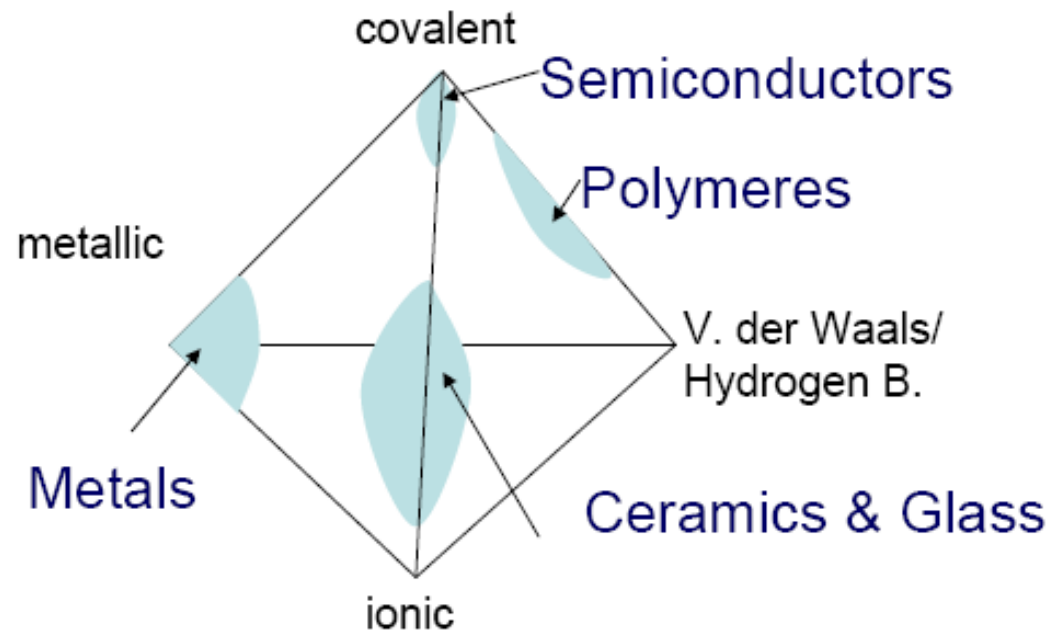
各种晶体类型示意图

2.1、化学键

晶体类型	离子晶体	共价晶体	金属晶体	分子晶体
结构特征	正负离子相间最密堆积，离子键，键能较高约 800kJ/mol	共价键结合，有方向性和饱和性，键能约 80kJ/mol	金属键结合，无方向性，配位数高，键能约 80kJ/mol	范德华力结合，键能低，约 8-40 kJ/mol
例	NaCl, CaF₂, Al₂O₃	Si, InSb, PbTe	Na, Cu, W	Ar, H₂, CO₂
热学性质	熔点高	熔点高	热传导性良好	熔点低，热膨胀率高
力学性质	强度高，硬度高，质地脆	强度和硬度由中到高，质地脆	具有各种强度和硬度，压延性好	强度低，可压缩，硬度低
电学性质	低温下绝缘，某些晶体有离子导电，熔体导电	绝缘体或半导体，熔体不导电	固体和熔体均为良导体	固体和熔体均为绝缘体
光学性质	多为无色透明，折射率较高	透明晶体具有高折射率	不透明，高反、折射率	呈现组成分子的性质

2.1、化学键

➤ Relative Contributions of Bonding Types



2.1、化学键

2 离子、共价键很难严格区分，许多是混合键。

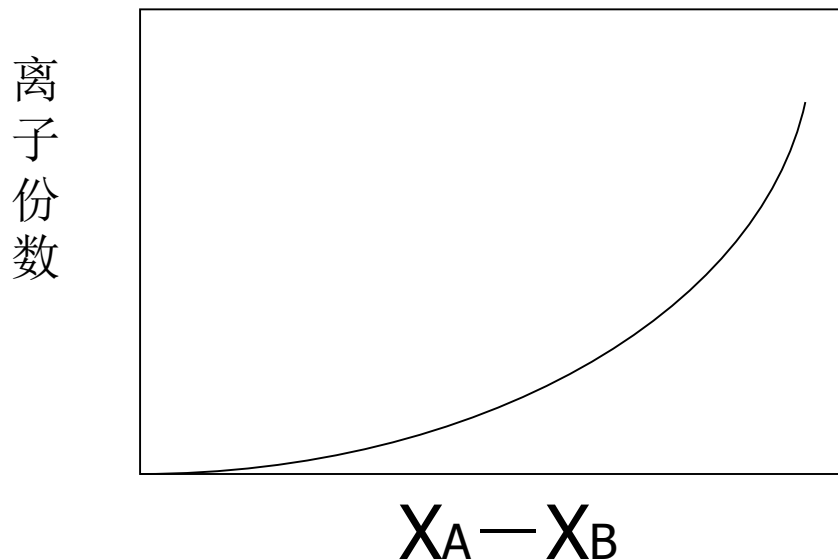
判断键的离子性，一般用下式（经验式）：

$$P_{AB} = 1 - \exp[-1/4 (X_A - X_B)^2]$$

X_A 、 X_B 分别为A、B的电负性，

$X_A = X_B$ 则是纯粹共价键。

一般 $P_{AB} > 0.5$ 时为离子键。



$$P_{Mg-O} = 0.73$$

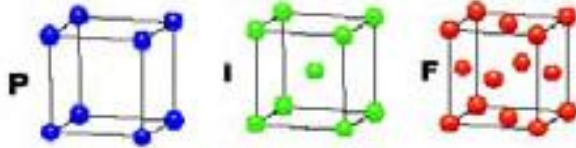
$$P_{Zn-O} = 0.59$$

$$P_{Si-O} = 0.51$$

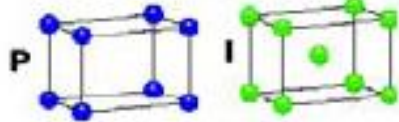
2.2、晶体结构： 立方、四方、斜方（正交）、六方（六角）、单斜、三斜、三方晶系

➤ 14 Crystal Lattices are also known as “Bravais Lattices”

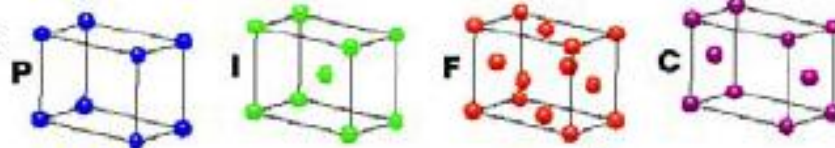
CUBIC
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



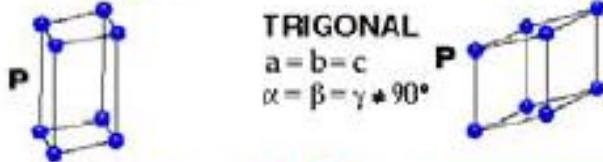
TETRAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



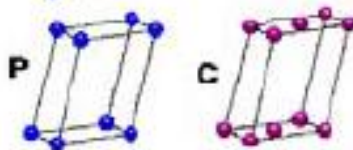
ORTHORHOMBIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



HEXAGONAL
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



MONOCLINIC
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 120^\circ$



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



4 Types of Unit Cell
 P = Primitive
 I = Body-Centred
 F = Face-Centred
 C = Side-Centred
 +
 7 Crystal Classes
 → 14 Bravais Lattices

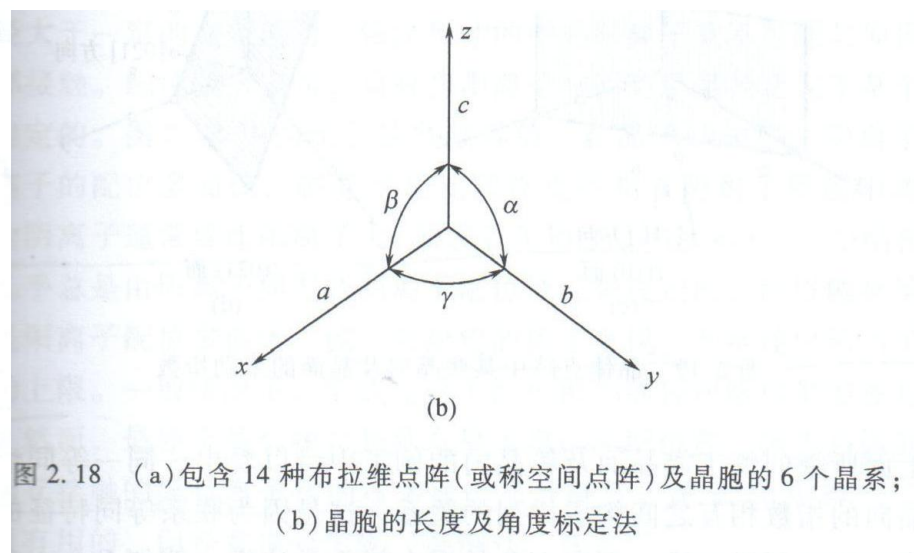


August Bravais (23 August 1811, Annonay – 30 March 1863, Le Chesnay, France) was a French physicist, well known for his work in crystallography (the Bravais lattices, and the Bravais laws). Bravais also studied magnetism, the northern lights, meteorology, botanical geography, astronomy, and hydrography.

2.2、晶体结构

晶系	晶系内的点阵数	晶胞轴及夹角特点	标定用的长度及角度
三斜	1	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	a, b, c α, β, γ
单斜	2	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	a, b, c β
斜方	4	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, b, c
四方	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a, c
六角	2	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	a, c
立方	3	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	a

(a)



2.2、晶体结构

最稳定的晶体结构:

- 1) 满足每个a)原子大小;b)价键数; c)价键的方向等
- 2) 原子堆积最紧密
- 3) 能量最低的状态: 最大的静电引力及最小的静电斥力

晶体结构确定的粗略步骤:

- 1) 阴离子堆积类型---面心立方、体心立方、六方最密堆积
- 2) 阳离子配位数 (阴阳离子半径大小比) ---根据阴阳离子价态推出 阴离子配位数
- 3) 阴阳离子多体面以怎样的形式连接---共点、共面、共棱

晶体结构的形成

2.2.1 球堆积原理

★ 相同直径球堆积 有规则堆积

配位数 (CN): 在晶体结构中, 该原子或离子的周围与它直接相邻的原子个数或所有异号离子的个数。

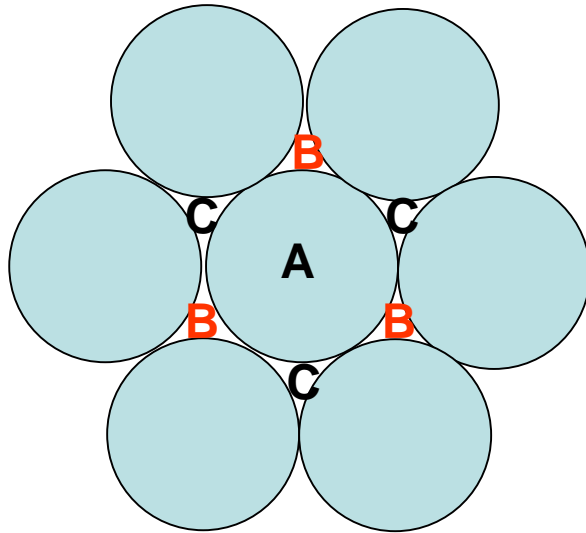
配位多面体(Coordination polyhedron): 与某一原子相邻结合的各个原子或与某一离子相邻结合的全部异号离子的中心连线所构成的几何多面体

空间占有率: 原子刚球所占体积与晶体体积之比: $K = \frac{nV_0}{V}$

晶体结构的形成

2.2.1 球堆积原理——相同直径球堆积

<http://gs.zju.edu.cn/down/%E5%9C%B0%E7%89%A9/%E7%BB%93%E6%99%B6%E5%AD%A6/%E6%99%B6%E4%BD%93%E5%8C%96%E5%AD%A6/紧密堆积原理.html>



晶体结构的形成

2.2.1 球堆积原理——相同直径球堆积

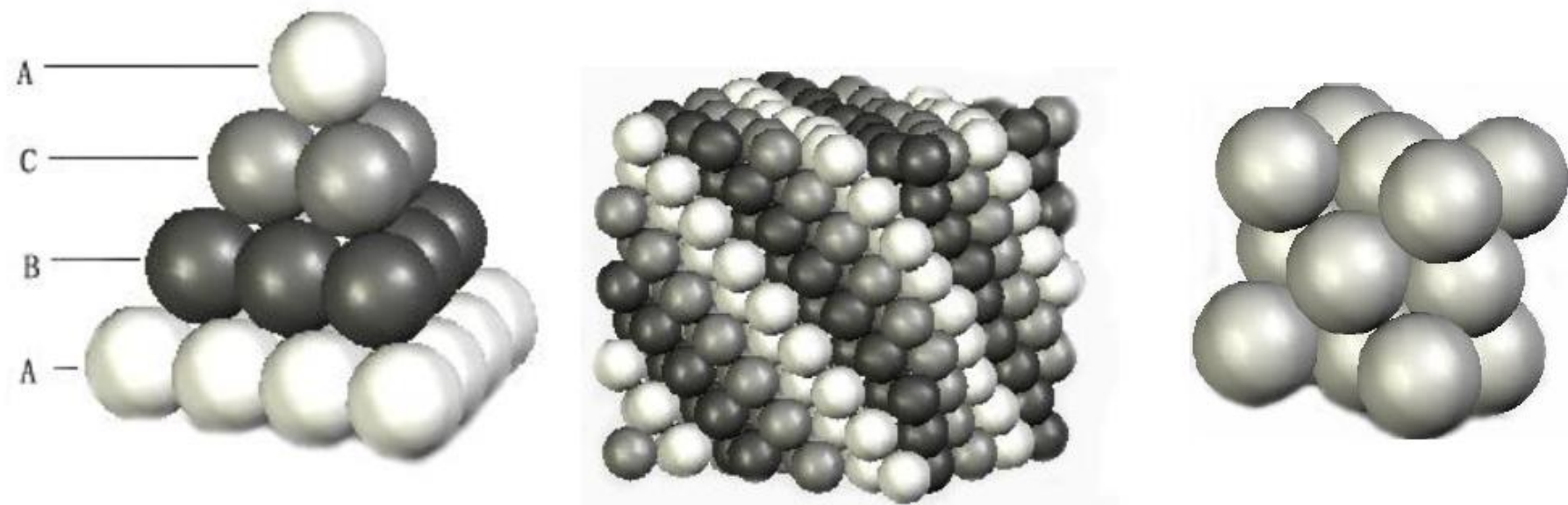
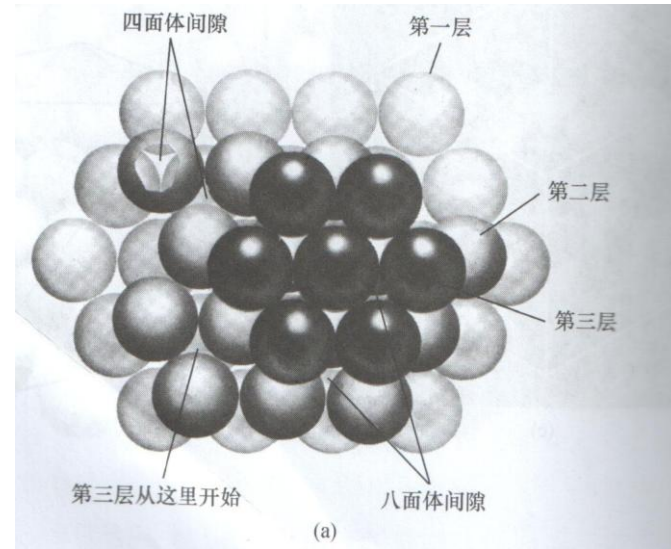
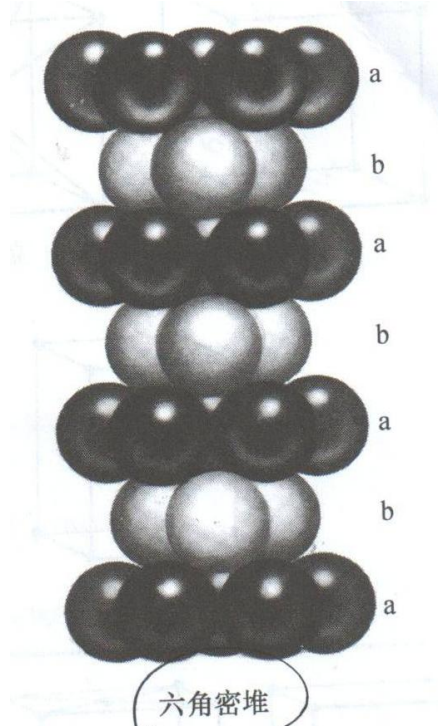


图 9-6 立方最紧密堆积球体堆积的重复规律

晶体结构的形成

2.2.1 球堆积原理——相同直径球堆积



六角密堆

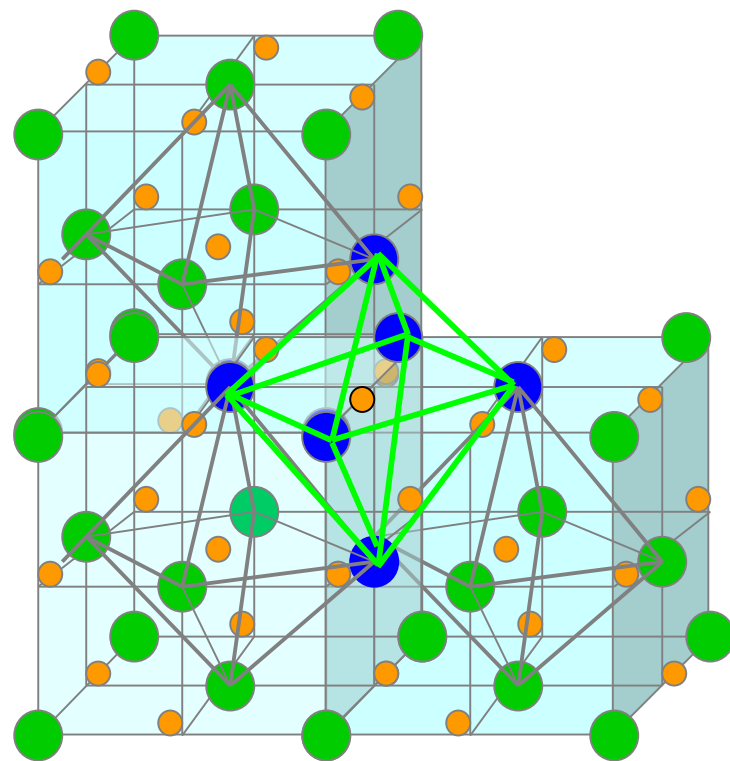
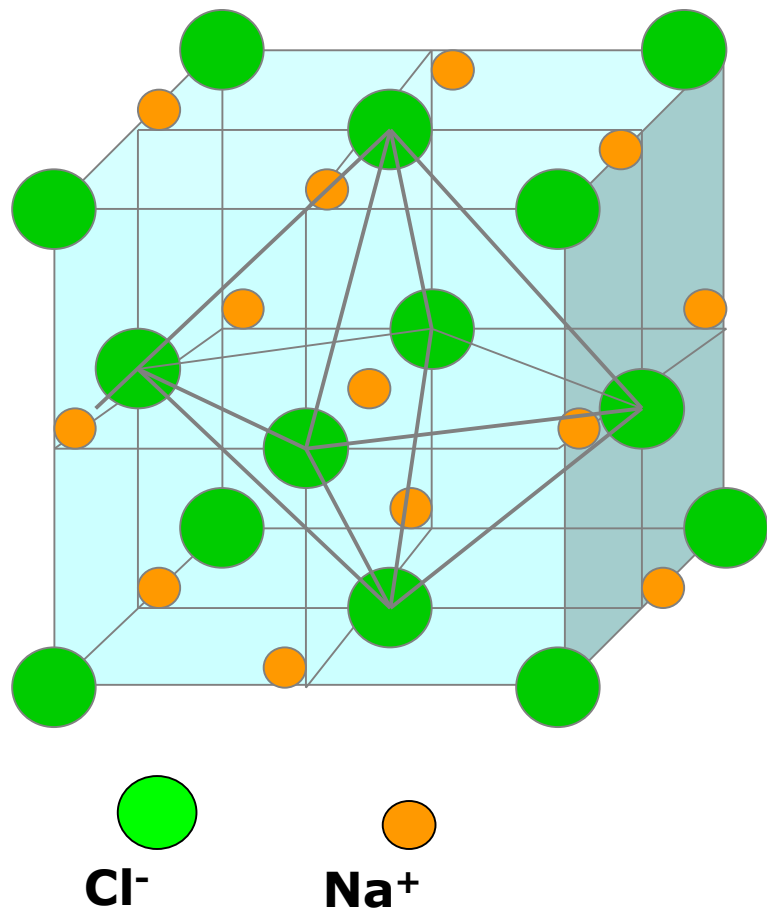
晶体结构的形成

2.2.1 球堆积原理——相同直径球堆积

等直径球体最紧密堆积的六方（HCP）与面心立方（FCC）紧密堆积是晶体结构中最常见的方式，具有共同的特点：

- 1) 配位数12。
- 2) 空间占有（利用）率高，达到74.05%

2.2.2 鲍林(Pauling)规则1 –不同直径球堆积



鲍林第一规则（配位多面体规则）：“在离子晶体中，在正离子周围形成一个负离子多面体，正负离子之间的距离取决于离子半径之和，正离子的配位数取决于离子半径比”。

2.2.2 鲍林(Pauling)规则1—阳离子配位数

负离子先堆积（一般陶瓷中负离子大于正离子半径），形成一定形状的多面体，然后视多面体空隙的大小填入阳离子而形成一定晶体结构。

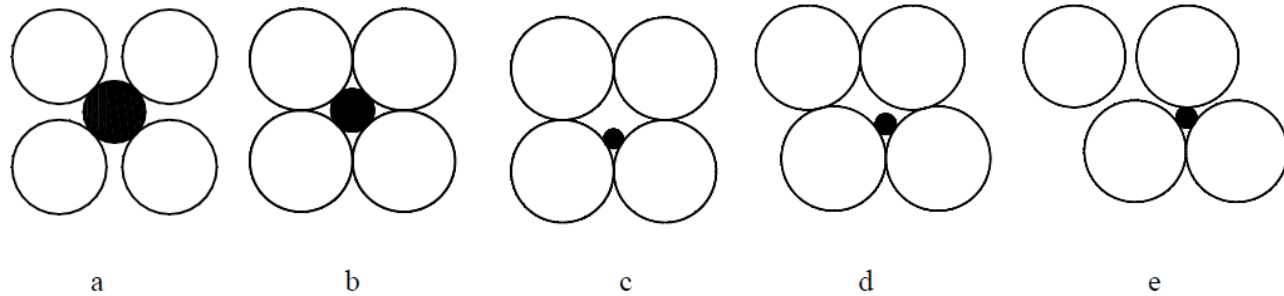
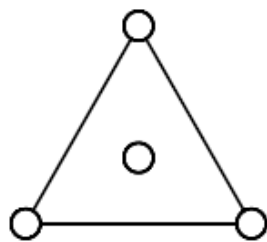


图 9-9 离子配位稳定性图解

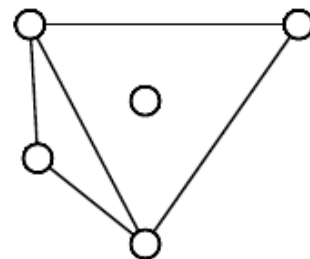
●**离子晶体**：正离子填入负离子作紧密堆积所形成的空隙中，不同的空隙将有不同的配位数。一般，**离子晶体配位数决定于正离子与负离子半径的比值**



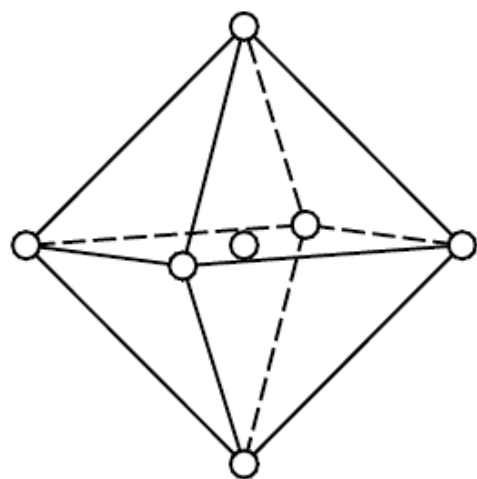
a. 哑铃状



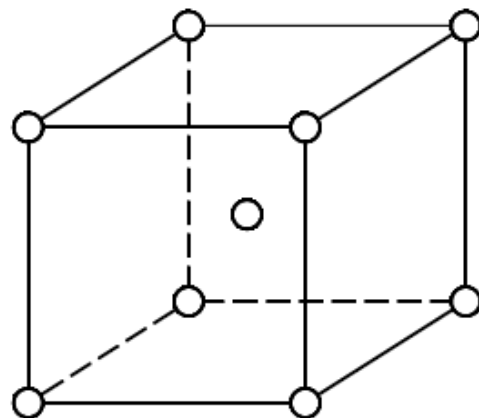
b. 三角形



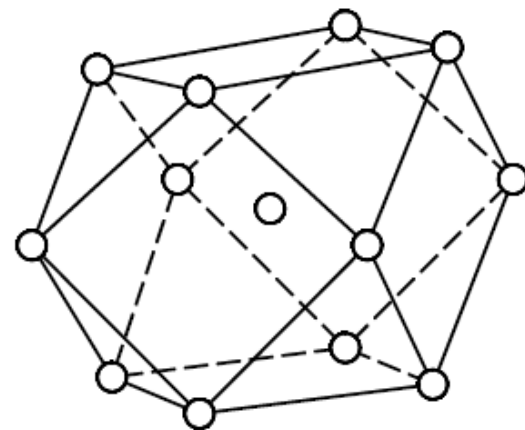
c. 四面体



d. 八面体



e. 立方体



f. 立方八面体

图 9-12 配位阴离子多面体的形状

四面体配位，阳离子半径求解

对于四面体配位，用立方体辅助图形来计算其半径比下限，如图 9-10，立方体六个面对角线构成一个正四面体，立方体中心就是四面体中心。如果立方体边长为 a ，则从四面体中心到顶点的距离为 $\sqrt{3}/2a$ ， r_a 应是正四面体边长的一半，即 $\sqrt{2}/2a$ ，这样阴离子构成的空隙内能够容纳的阳离子的半径为：

$$r_c = (\sqrt{3}/2)a - (\sqrt{2}/2)a$$
$$r_c/r_a = (\sqrt{3}/2)a - (\sqrt{2}/2)a / (\sqrt{2}/2)a$$
$$= \sqrt{3} - \sqrt{2} / \sqrt{2} = 0.225。$$

0.225 就是配位数为 4 时（四面体配位），晶体结构保持稳定的阳离子和阴离子的半径比下限。

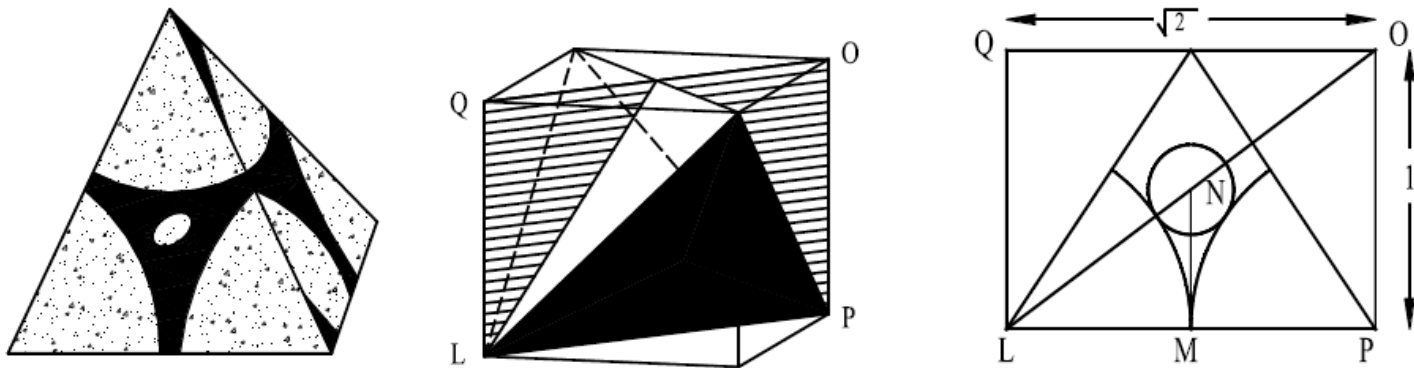


图 9-10 四面体空隙阳、阴离子半径比下限求解

八面体配位，阳离子半径 求解

对于八面体配位，从八面体空隙的剖面（图 9-11）可知，正方形的对角线为：

$$2r_a + 2r_c = 2\sqrt{2}r_a,$$

$$r_a + r_c = \sqrt{2}r_a,$$

$$r_c/r_a = \sqrt{2} - 1 = 0.414,$$

0.414 就是配位数为 6 时（八面体配位）结构稳定的半径比下限。各种配位数的半径比下限列在表 9-3 中。阴离子多面体形状见图 9-12。

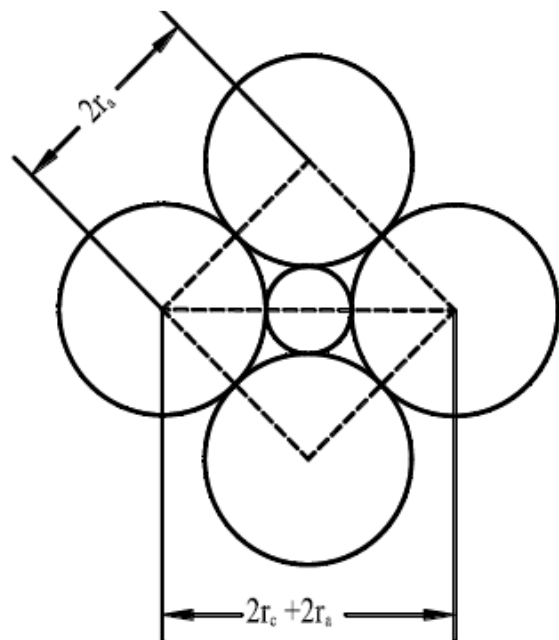


图 9-11 配位数为 6 时 r_c/r_a 值图解

2.2.2 鲍林(Pauling)规则1--阳离子配位数

负离子先堆积，形成一定形状的多面体，然后视多面体空隙的大小填入阳离子而形成一定晶体结构。

a) 正、负离子半径比 (r_+ / r_-) 与配位数的关系：
(对于AB型离子晶体而言)

表 9-3 阴阳离子半径比值与配位数的关系

r_c/r_a	阳离子配位数	阴离子多面体形状	实例
1	12	立方八面体	Cu
1-0.732	8	立方体	萤石、氯化铯
0.732-0.414	6	八面体	石盐、方镁石
0.414-0.225	4	四面体	氧化硅、氧化锪
0.225-0.155	3	三角形	氧化硼
0.155-0.000	2	哑铃状	干冰

2.2.2 鲍林(Pauling)规则1--阳离子配位数

正离子与 O^{2-} 离子结合时常见的配位数

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

2.2.2 鲍林(Pauling)规则2 ---多面体的连接1 (阴离子配位数)

鲍林第二规则 (静电价规则) “在一个稳定的离子晶体结构中, 每一个负离子电荷数等于或近似等于相邻正离子分配给这个负离子的静电键强度的总和, 其偏差 $\leq 1/4$ 价 (一般为零)”。

中心正离子至每一配位负离子的静电键强度(S) = 正离子价数 (Z) / 配位数 (n)

用途: 1: 判断晶体是否稳定;

2: 判断共用一个顶点的多面体的数目。

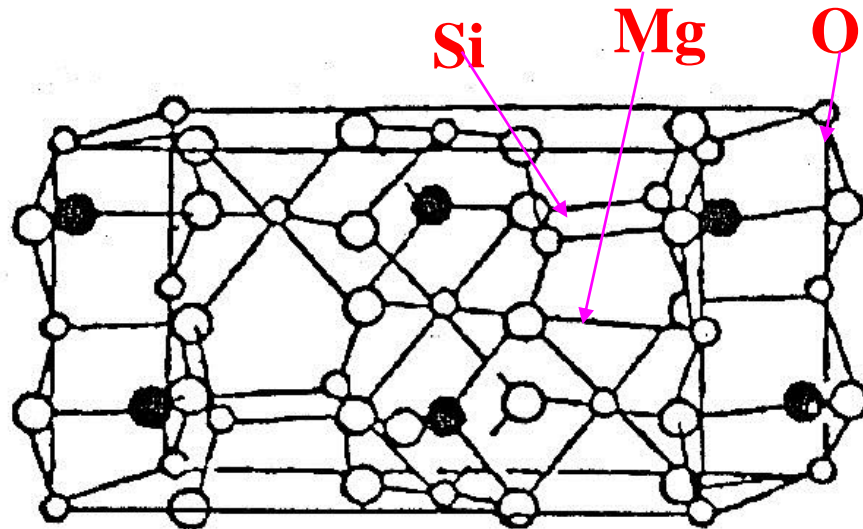
2.2.2 鲍林(Pauling)规则

例： 镁橄榄石结构： 化学式为 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ，有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体。按鲍林第一规则，在镁橄榄石中，

$$R_{\text{Si}}/R_{\text{O}}=0.295(0.225-0.414);$$

$$R_{\text{Mg}}/R_{\text{O}}=0.59(0.414-0.732);$$

所以在该结构中，Si配位数？；Mg配位数？；鲍林第二规则：氧离子周围有几个Si和Mg离子？



2.2.2 鲍林(Pauling)规则 应用举例

$$R_{\text{Si}}/R_{\text{O}}=0.295(0.225-0.414);$$

$$R_{\text{Mg}}/R_{\text{O}}=0.59(0.414-0.732);$$

所以Si配位数4； Mg配位数6；

镁每个氧离子周围有3个Mg和1个Si, 总键强= $4*x/4+2*y$
 $/6=x+y/3=2$;

从鲍林第四规则看，镁橄榄石中，电价高、配位数低的Si没有共用任何几何元素，呈岛状分布；而电价低、配位数高的Mg有共顶和共棱的现象。

2.2.2 鲍林(Pauling)规则3---多面体的连接2

鲍林第三规则（多面体共顶、共棱、共面规则）：“在一个配位结构中，共用棱，特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性。其中高电价，低配位的正离子的这种效应更为明显”。

稳定性：共顶>共棱>共面

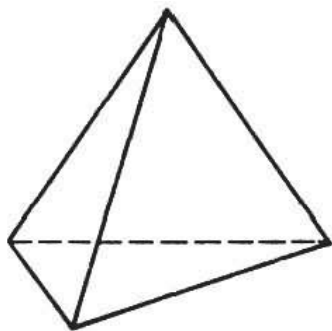


图1 正四面体

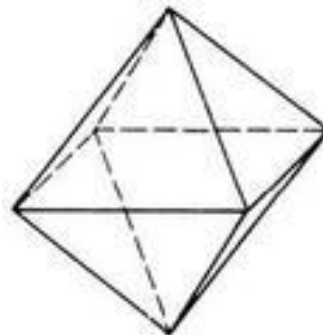


图2 正八面体

以四面体为例，设 R_1 、 R_2 和 R_3 分别为共顶、共棱和共面时中心正离子之间的距离；

f_1 、 f_2 和 f_3 分别是共顶、共棱和共面时中心正离子之间的斥力。

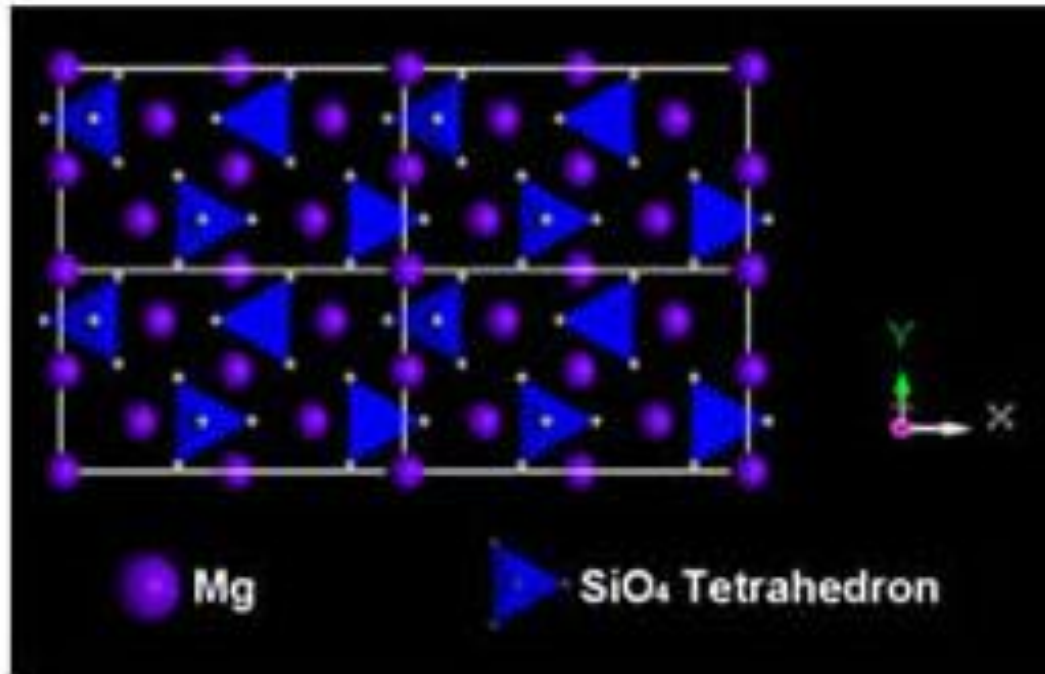
四面体： $R_1: R_2: R_3 = 1: 0.58: 0.33$

则， $f_1 < f_2 < f_3$ ；稳定性：共顶>共棱>共面

2.2.2 鲍林(Pauling)规则4---多面体的连接2

★ 第四规则：在含有一种以上正离子的晶体中，电价高而配位数低的正离子不倾向于相互共用配位多面体的几何元素（指共顶、共棱和共面）。实际上，该规则是第三规则在多离子晶体结构中的延伸。表明，有多种正离子时，高价、低配位数正离子配位多面体倾向于尽可能互不相连，它们之间由其它正离子的配位多面体隔开。

2.2.2 鲍林(Pauling)规则



例如:镁橄榄石, Mg_2SiO_4 中, $[\text{SiO}_4]$ 是孤立的, 而 $[\text{SiO}_4]$ 和八面体 $[\text{MgO}_6]$ 既有共顶点, 又有共棱。

2.2.2 鲍林(Pauling)规则 5

第五规则：节约规则。在同一晶体结构中，本质不同的结构组元的数目趋向于最少，即同一晶体中，参加晶体结构的离子的种类应尽量地少，而且所有相同的离子应该在结构中占据相同的位置。

例如在上例中，参加晶体结构的离子只有三种， Si^{4+} 全部充填在四面体空隙中， Mg^{2+} 全部充填在八面体空隙中，且 $[\text{SiO}_4]$ 四面体全部是孤立岛状由 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相联，没有其他充填及连接方式。否则，多种多样的配位多面体很难形成统一有规则的结构骨架。也很难使所有相同的阴离子具有相同环境。

例如：黄玉, $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$ 中，只有八面体 $[\text{AlO}_4\text{F}_2]$ 和四面体 $[\text{SiO}_4]$ ，而没有四面体 $[\text{AlO}_4]$

2.2.3 不同直径球堆积---配位数 对鲍林规则1的补充

原子与离子的配位数 (CN):在晶体结构中, 该原子或离子的周围与它直接相邻的原子个数或所有异号离子的个数。

● **原子晶体** (金属晶体) 中, 原子作等大球体紧密堆积, 不论是六方还是面心立方紧密堆积, CN=12; 体心立方堆积, CN=8

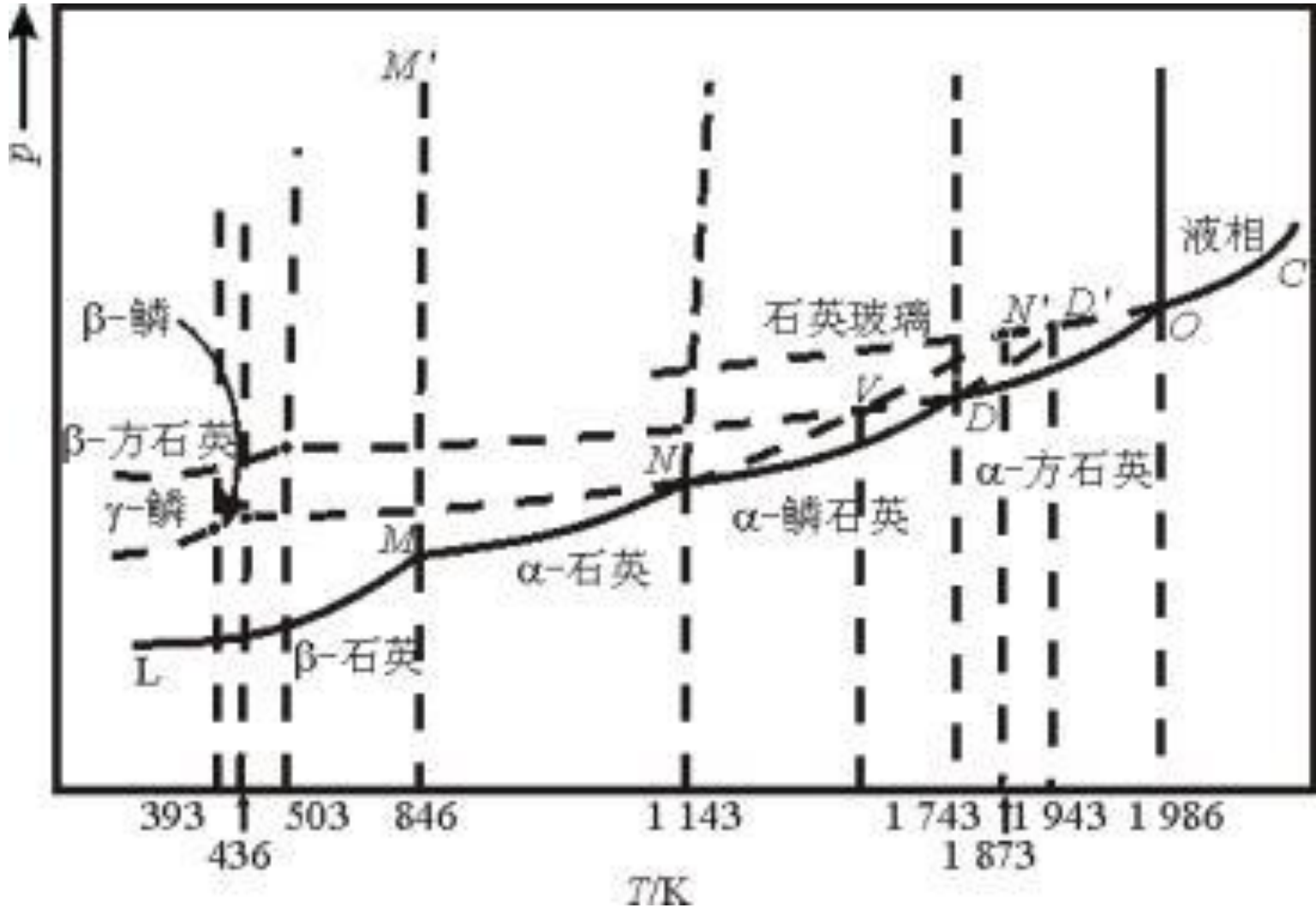
● **共价晶体**: 因键的方向性和饱和性, 配位数不受球体紧密堆积规则限制, 配位数较低, 一般不大可能超过4

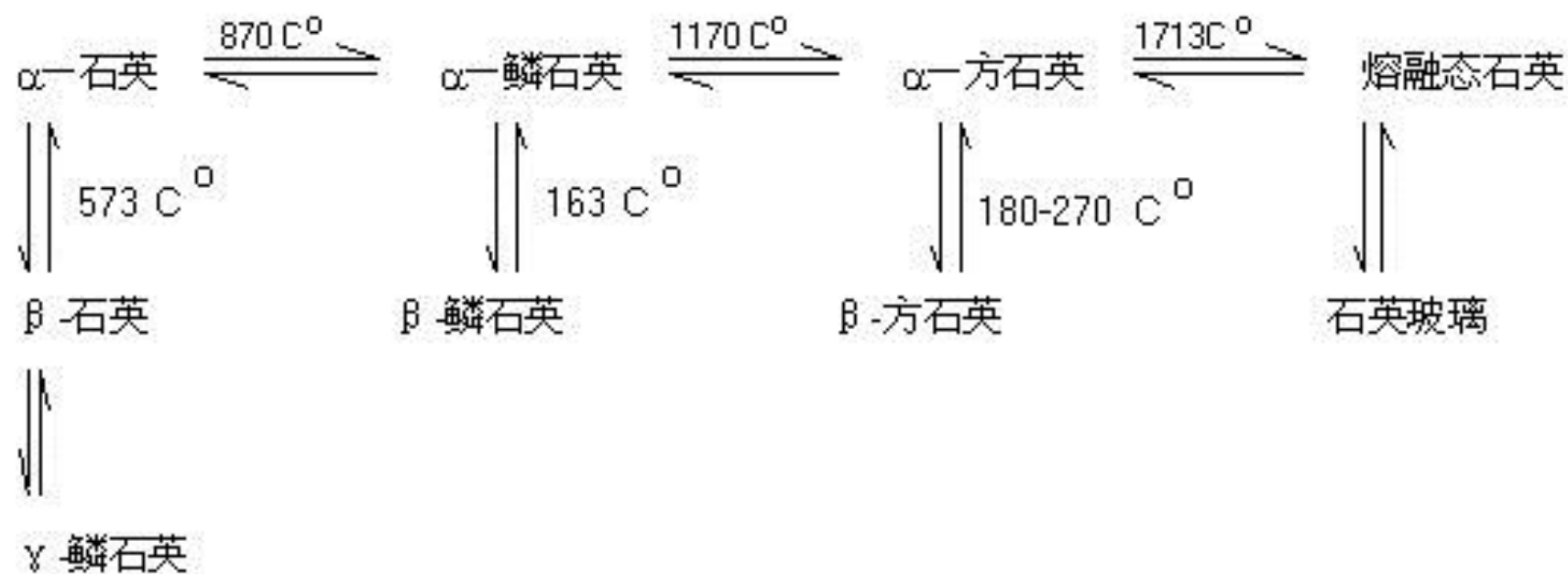
b) 离子极化

负离子电价低，易被极化。但有些阳离子如： Cu^+ ， Ag^+ ， Zn^{++} ， Cd^{++} Hg^{++} 等也极易被极化而变形，从而引起阳离子（负离子）电荷重心不重合，产生偶极距，使正、负离子引力加强，缩短了正、负离子距离，使正、负离子部分重叠，从而降低了配位数，同时键型向共价键过渡。如： ZnO , CuCl , AgI

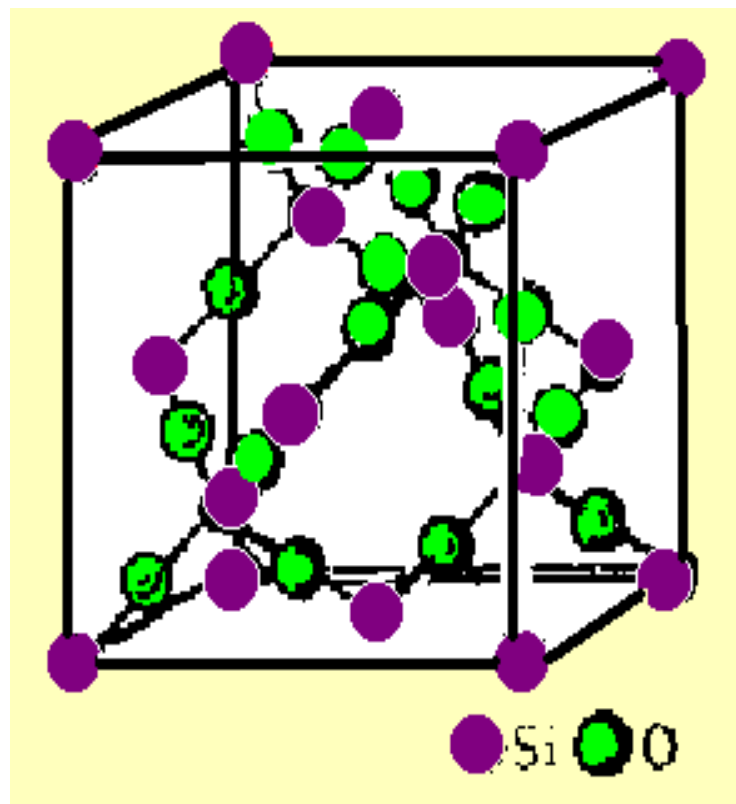
c) 外因也起作用，例如：温度、压力

图、SiO₂的多形性和温度、蒸汽压的关系

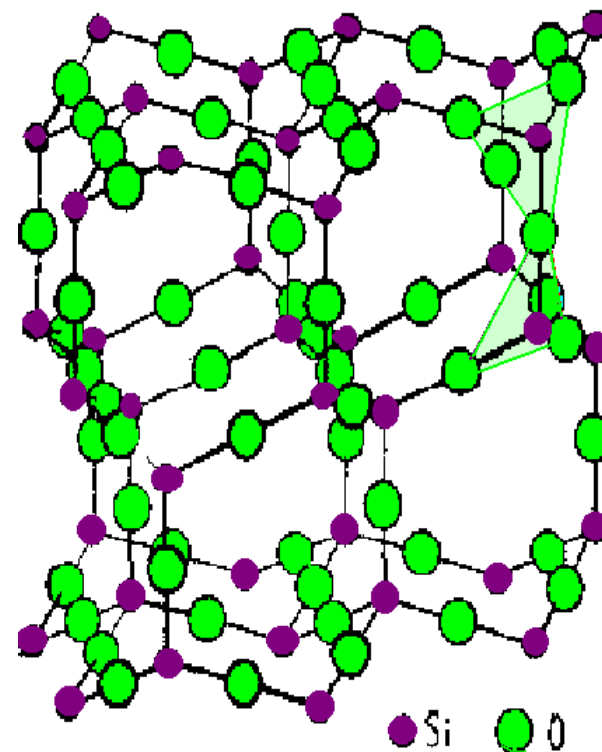




α -方石英



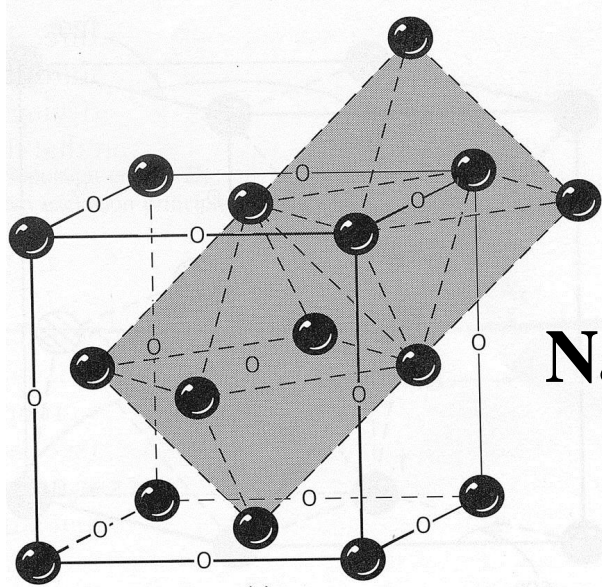
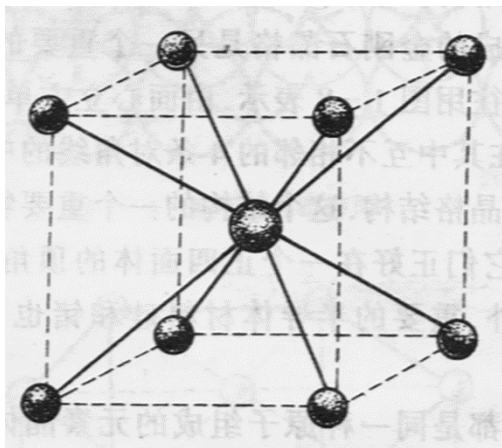
α -磷石英



2.3、典型的离子晶体结构

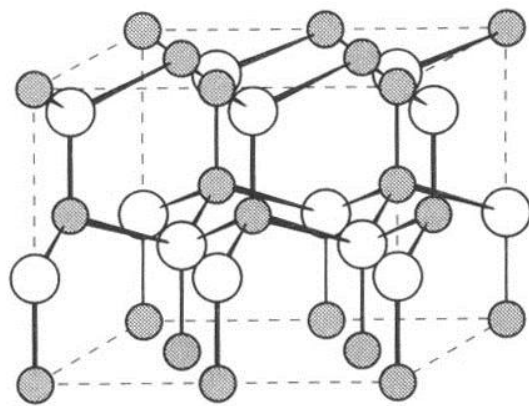
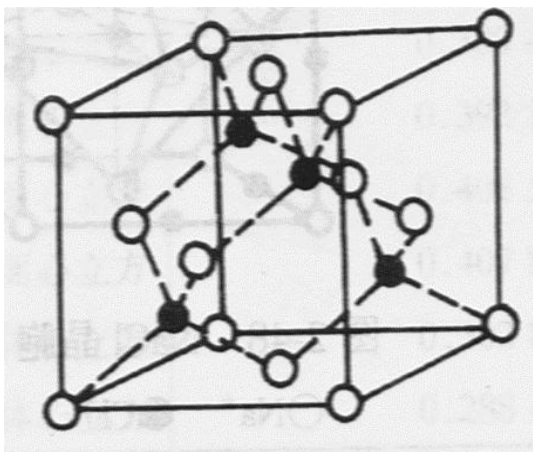
2.3.1 MX型晶体结构

CsCl 型



NaCl (岩盐) 型

闪锌矿



纤锌矿

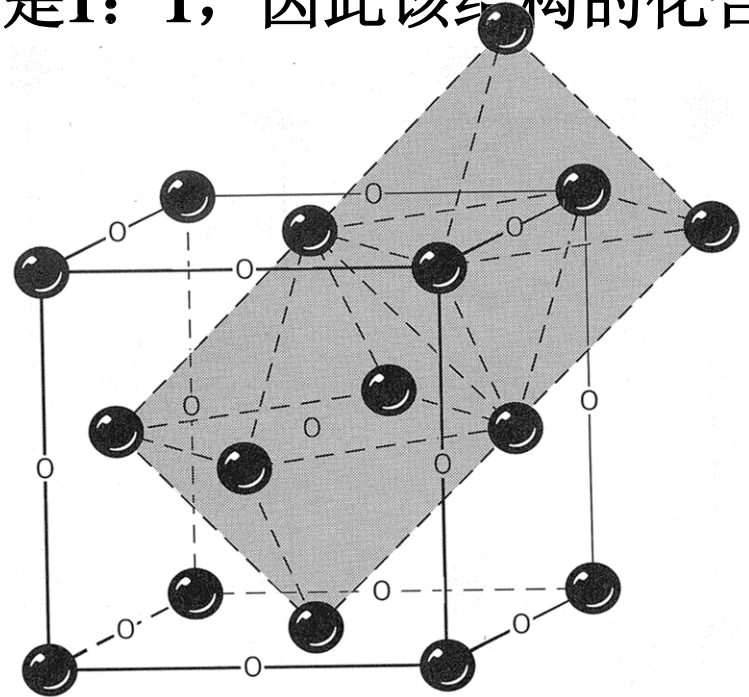
2.3、典型的离子晶体结构

2.3.1 MX型晶体结构

1. NaCl (岩盐, Rocksalt) 型结构 (p.154, 表2-1-5)

从配位多面体看, Cl⁻离子形成一套面心立方晶格, 而Na⁺离子是充填在Cl⁻离子面心立方晶格的所有八面体空隙之内。按照**鲍林第一规则**, 正负离子半径比 r_c/r_a 应该在0.414-0.732之间。由于面心立方密堆积结构中, 八面体空隙与原子之比是1: 1, 因此该结构的化合物具有理想的化学计量比MX。

许多AB型的化合物, 包括许多陶瓷材料如MgO, CaO, NiO, CoO, MnO和PbO等都形成该结构。岩盐型结构还是若干复杂层状化合物结构的一部分



2.3、典型的离子晶体结构

2.3.1 MX型晶体结构

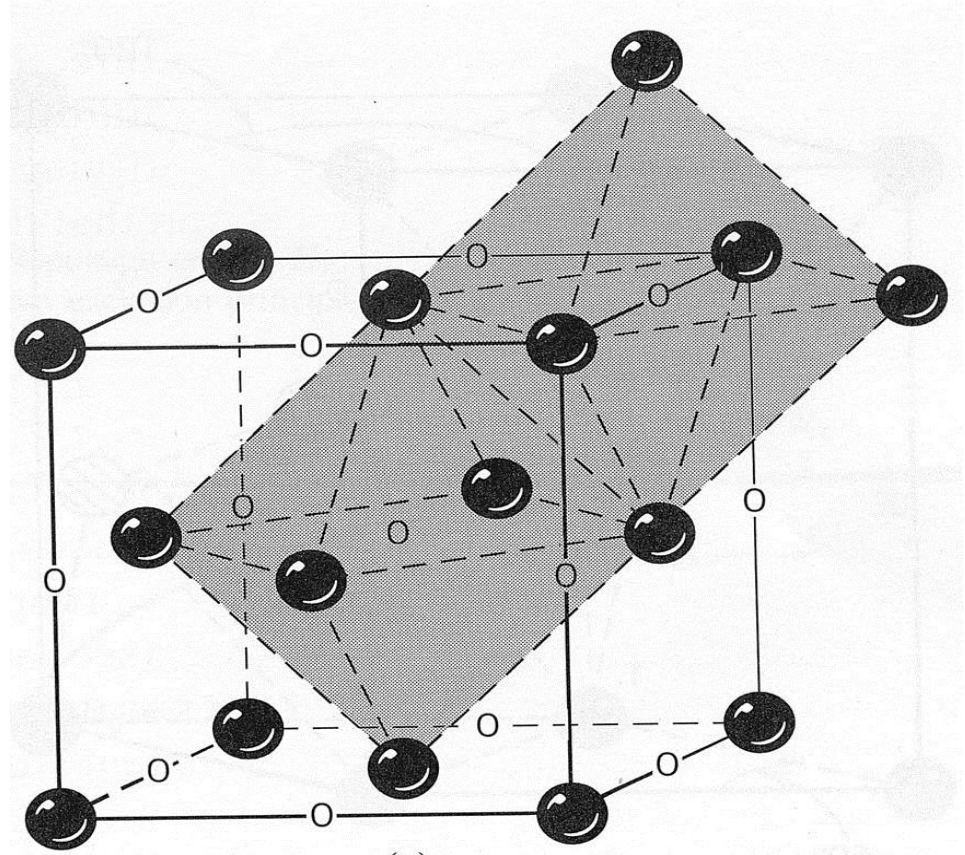
根据**鲍林静电价规则**,

$$S=Z/n$$

NaCl: 每一个 Na^+ 静电键强度是 $1/6$.正负离子的配位数相等,都是6。因此键强度总和达到氯离子的价电荷数($6 \times (1/6) = 1$)

MgO: 阳离子 Mg^{2+} 的静电键强度是 $2/6$,键强度总和等于氧离子 O^{2-} 的电价

$$6 \times (2/6) = 2$$



2.3、典型的离子晶体结构

2.3.1 MX型晶体结构

若干氧化物和硫化物如ZnO,ZnS,BeO,阳离子较小,采取4配位而趋向形成该结构;另一些共价化合物如SiC,BN和GaAs也是该类型结构。

2价的阳离子仅仅充填面心立方晶格中一半的四面体空隙,且是占据由四面体空隙组成的立方体的对顶位置,以使阳离子分隔距离最大。

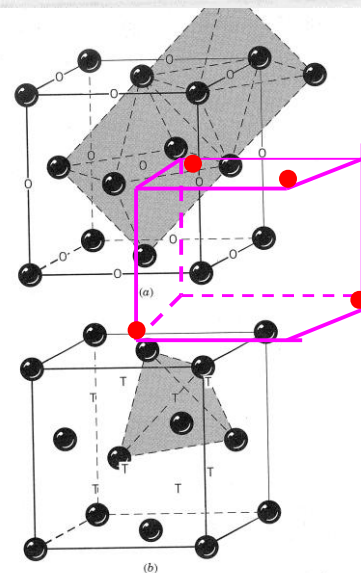
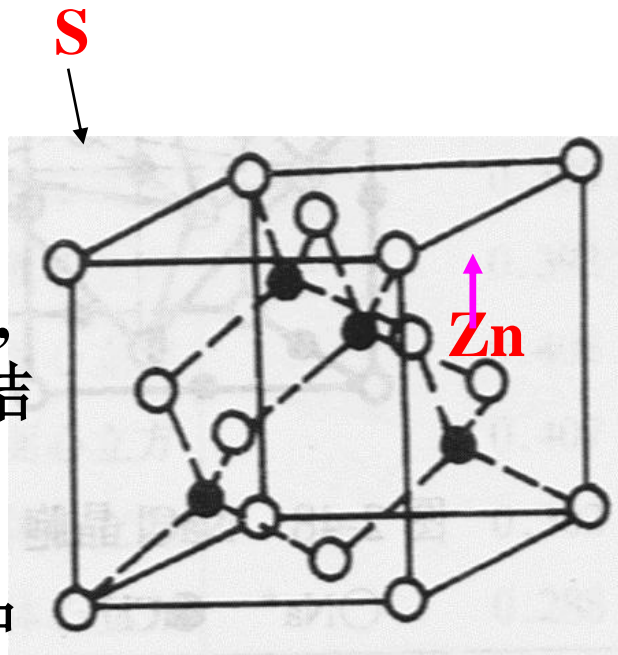


Fig. 1.8 (a) Octahedral sites (O) in FCC. The body-centered site and one edge site are outlined. (b) Tetrahedral sites (T) in FCC. There is one within each corner, and together they form a simple cubic array.

闪锌矿（立方ZNS）结构

2.3、典型的离子晶体结构

2.3.1 MX型晶体结构

金刚石结构

如果在立方ZnS结构中所有的原子都是等同的，则就是金刚石（C）的结构。同样，半导体材料Si和Ge也是这类型的结构。这三个元素都是采取 sp^3 杂化轨道形成共价键

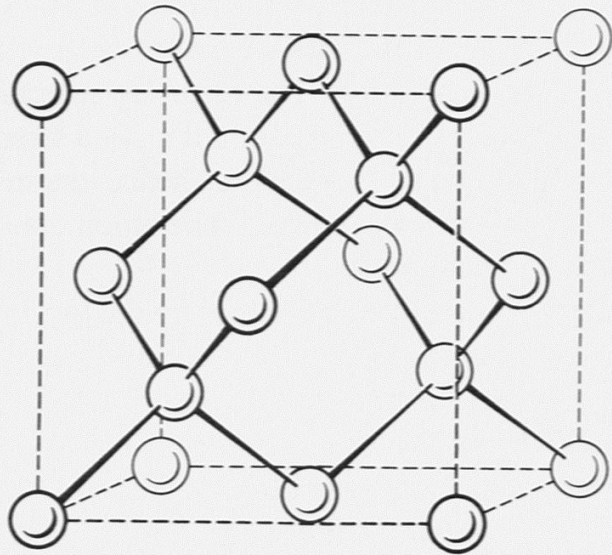
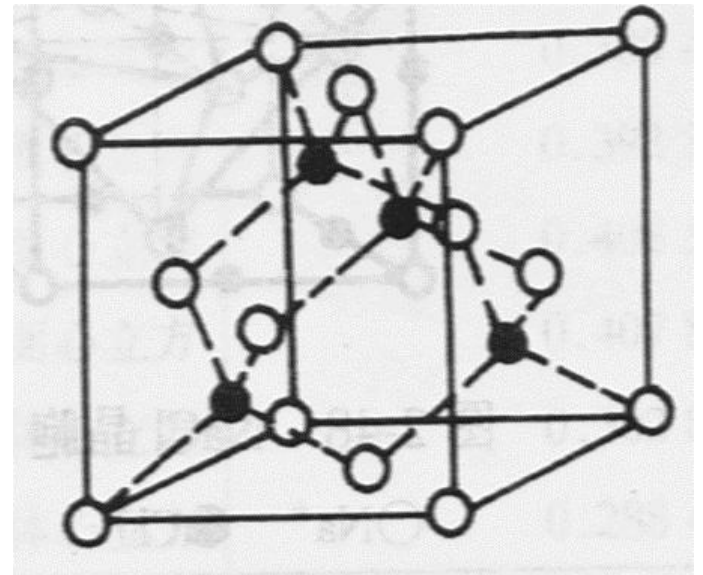


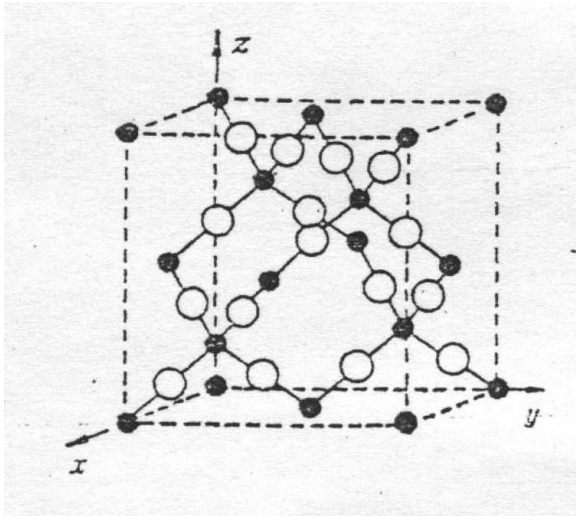
Fig. 1.17 Crystal structure of diamond.

金刚石结构

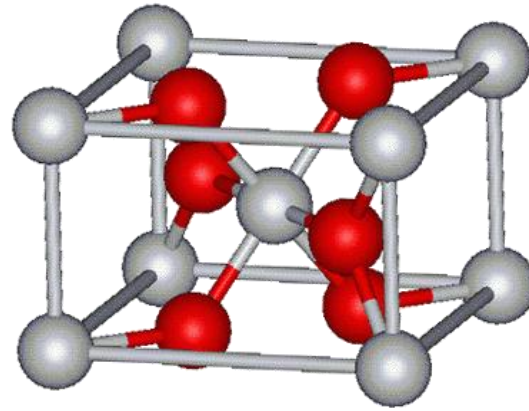


立方ZnS

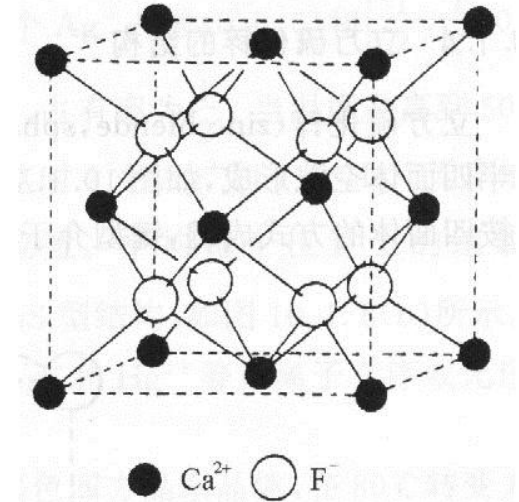
2.3.2 MX_2 型晶体结构



方石英



金红石



萤石

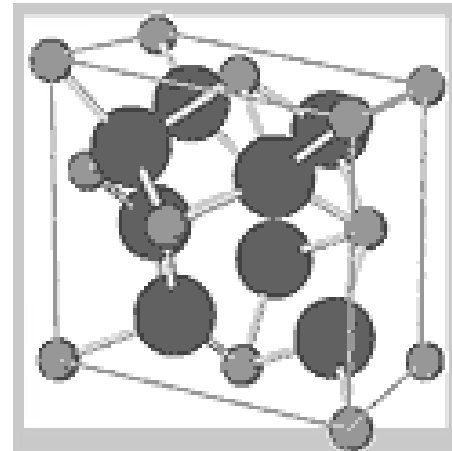
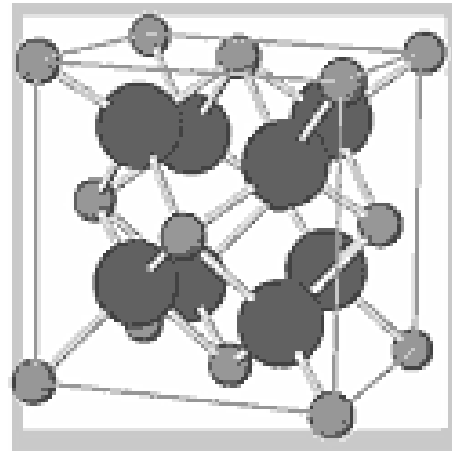
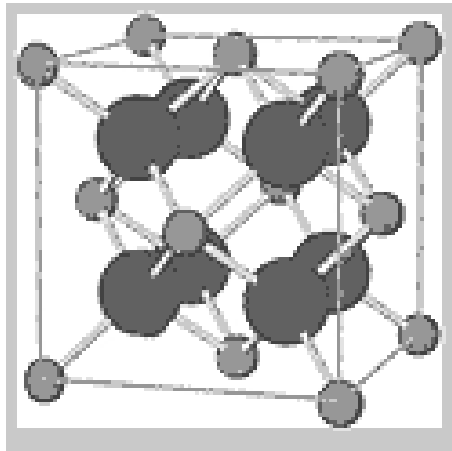


表2 MX_2 组成的化合物结构和离子半径比的关系

化合物	r_c/r_a イオン半径比	構造 (はずんだものも含む)	
BeF ₂	0.271	理想的にはC	C
SiO ₂	0.288		C
GeO ₂	0.379	理想的にはR	Rほか
CrO ₂	0.429		R
TiO ₂	0.486		R
MgF ₂	0.496		R
SnO ₂	0.507		R
ZrO ₂	0.581		F
UO ₂	0.714		F
ThO ₂	0.750	理想的にはF	F
CaF ₂	0.767		F
SrF ₂	0.867		F

C:方石英结构

R:金红石型

F:萤石型

萤石 (CaF₂) 型结构

AB₂型化合物,

$r_c/r_a > 0.732$ (0.85)

配位数: 8: 4

Ca²⁺作立方紧密堆积,

F⁻填入全部四面体

空隙中。

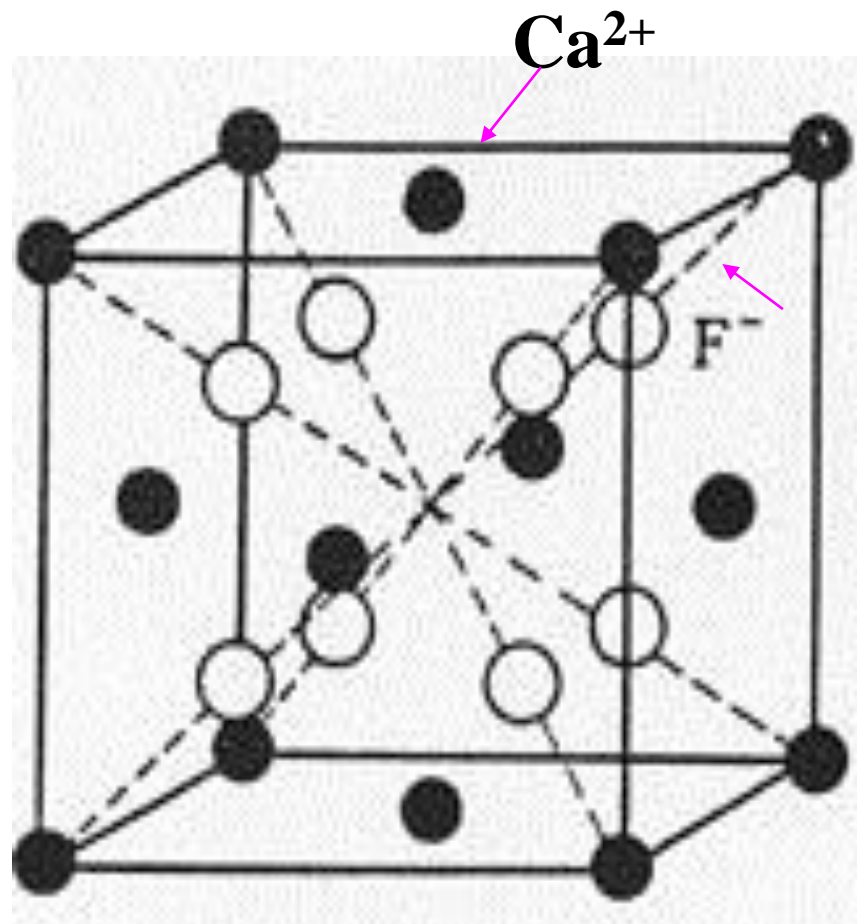
注意: 所有八面

体空隙都未被占据。萤石

型结构的氧化物在结构陶瓷和功能陶瓷方面具有重要的

技术应用。如CeO₂、ZrO₂、UO₂等。萤石结

构的衍生结构如焦绿石 (通式A₂B₂O₇, Gd₂Ti₂O₇) 。

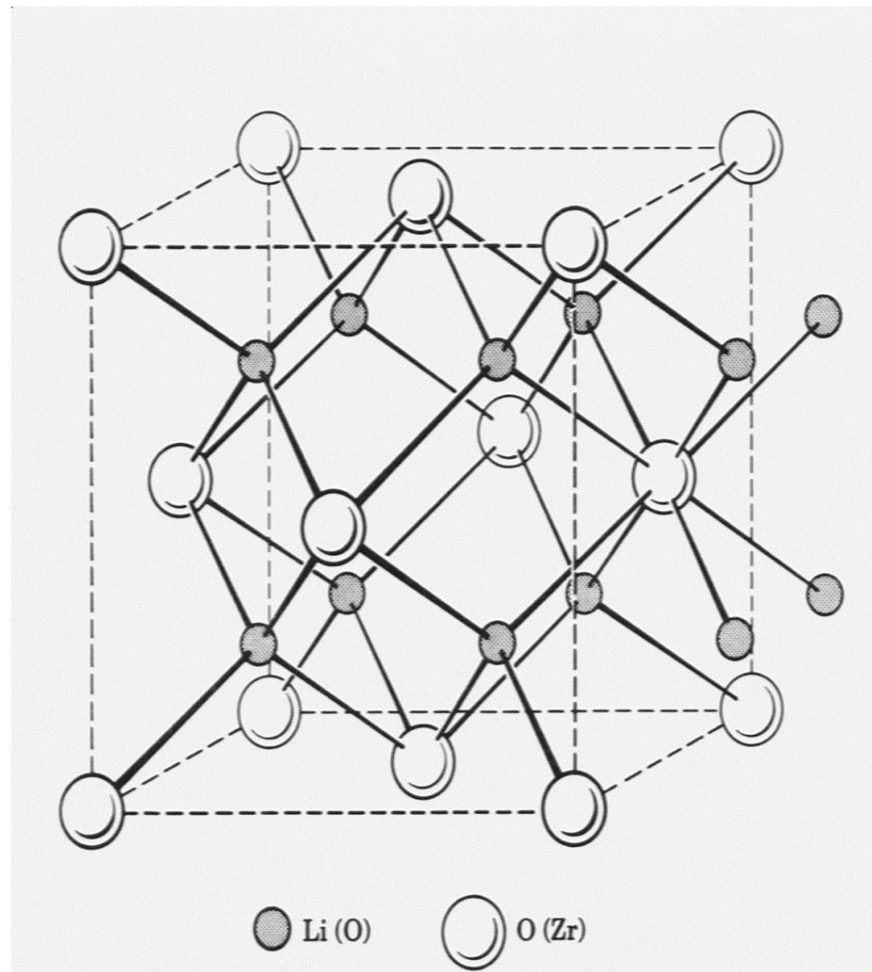


2.3.2 MX_2 型晶体结构

反萤石型结构中，由阴离子如氧离子 O^{2-} 作面心立方紧密堆积，阳离子占据所有四面体空隙。面心立方晶格中，四面体空隙数是晶格原子或离子数的2倍。因此形成反萤石结构的化合物的化学计量比为 A_2B

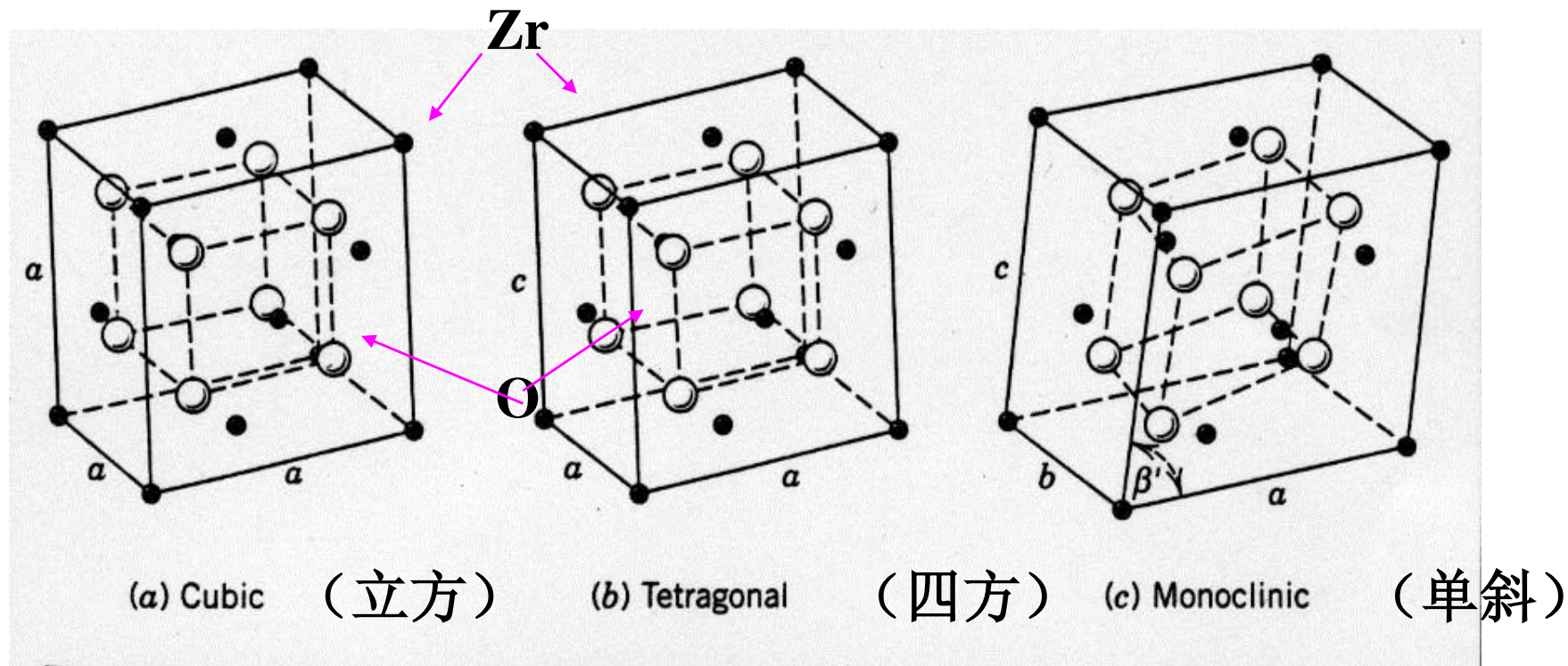
例如： Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 以及 K_2S 、 Li_2Se 、 Na_2Te 等

反萤石型(A_2B)结构



2.3.2 MX_2 型晶体结构

氧化锆多形体的结构



具有萤石型结构的 ZrO_2 是立方相，其还有四方相和单斜相。它们之间发生多晶转变（位移式转变），对称性不同，但配位数未变。

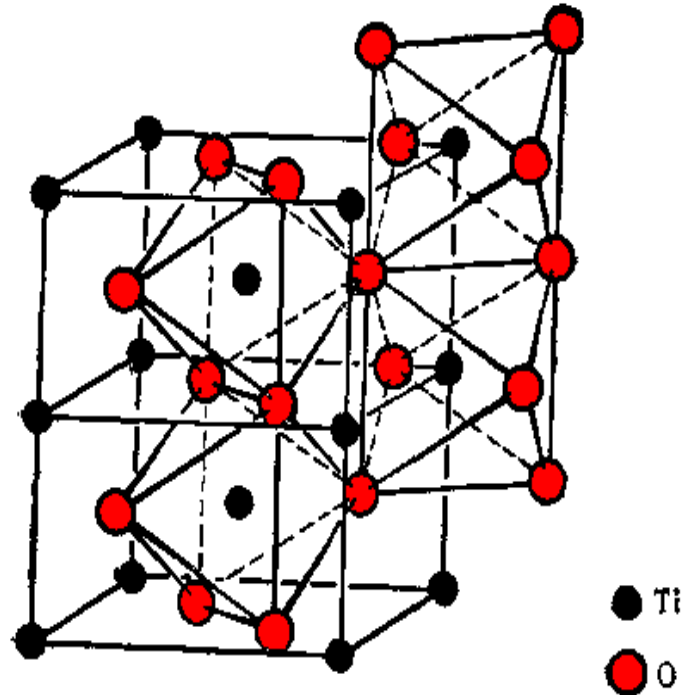
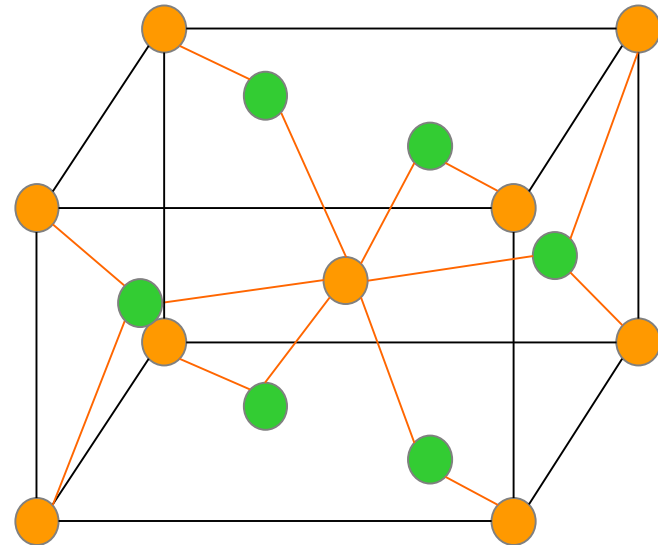
2.3.2 MX_2 型晶体结构

金红石型结构也是 AB_2 型。四方晶系，简单四方格子，阴离子 O^{2-} 作紧密堆积，阳离子 Ti^{4+} 填入1/2的八面体空隙中， $r_c/r_a=0.44(0.414-0.732)$
配位数：6: 3，

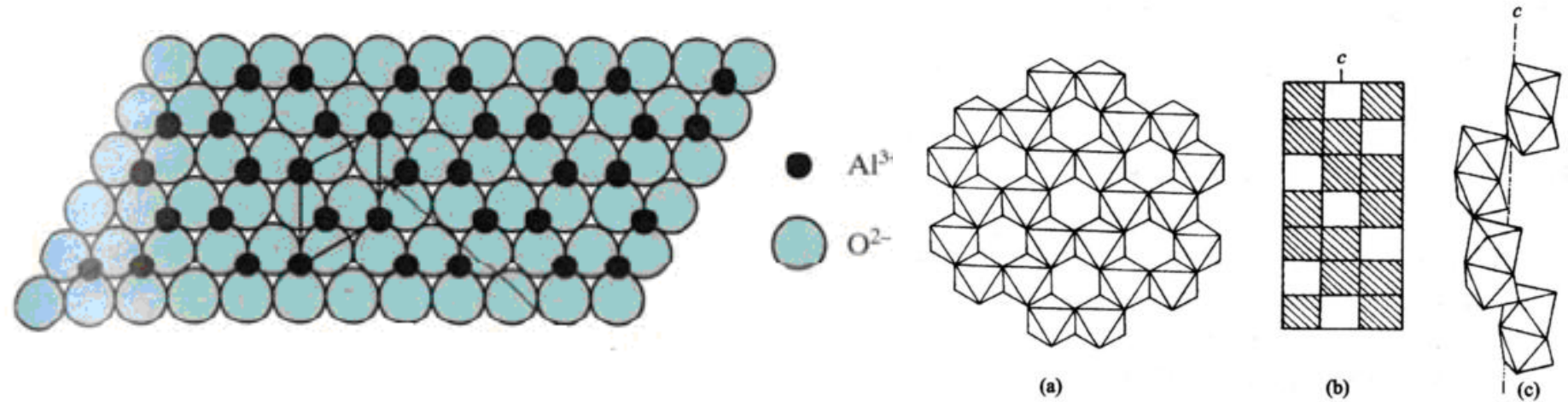
在金红石中 $[\text{TiO}_6]$ 八面体以共棱的方式排成链状，链间的 $[\text{TiO}_6]$ 八面体是共顶连接。

折射指数高，各向异性显著同型结构化合物有 GeO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 、 MnO_2 和 MgF_2 等

金红石结构



2.3.3 M_2X_3 型—刚玉型



图Y-3刚玉的晶体结构

α - Al_2O_3 (刚玉) 型结构

α - Al_2O_3 属三方晶系。

该结构可以看成 O^{2-} 按六方密堆积排列, Al^{3+} 填充于 $2/3$ 的八面体空隙。 Al^{3+} 的分布必须有一定的规律, 其原则是在同一层和层与层之间的距离应保持最远, 符合鲍林规则。若 Al^{3+} 离子位置分布不当, 将出现 $Al-O$ 八面体共面, 结构不稳定。 Al^{3+} 排列的三种方式: AlD , AlE , AlF 。

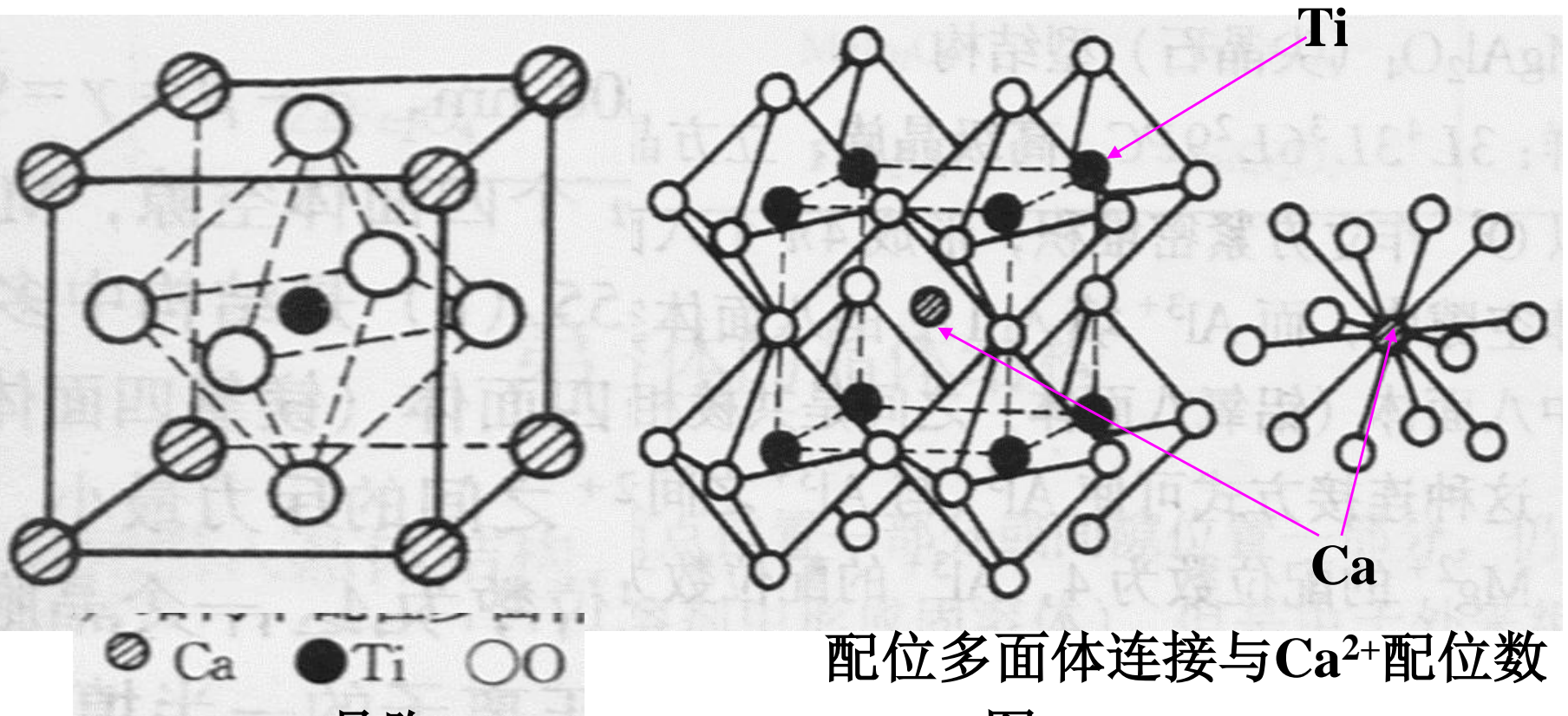
具有刚玉型结构的晶体: α - Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 等

2.3.4 钙钛矿 ABO_3 型结构

钙钛矿型结构的化合物包括具有重要技术应用的钛酸盐、锆酸盐以及其它形式的复合氧化物功能材料，如许多电子陶瓷、离子-电子混合导体材料都是钙钛矿型结构。

钙钛矿结构还是一些更为复杂结构材料中的部分结构单元，如层状超导材料、复合氧化物混合导体透氧膜材料的晶体结构中都有钙钛矿结构模块。

2.3.4 钙钛矿 (CaTiO₃) 结构

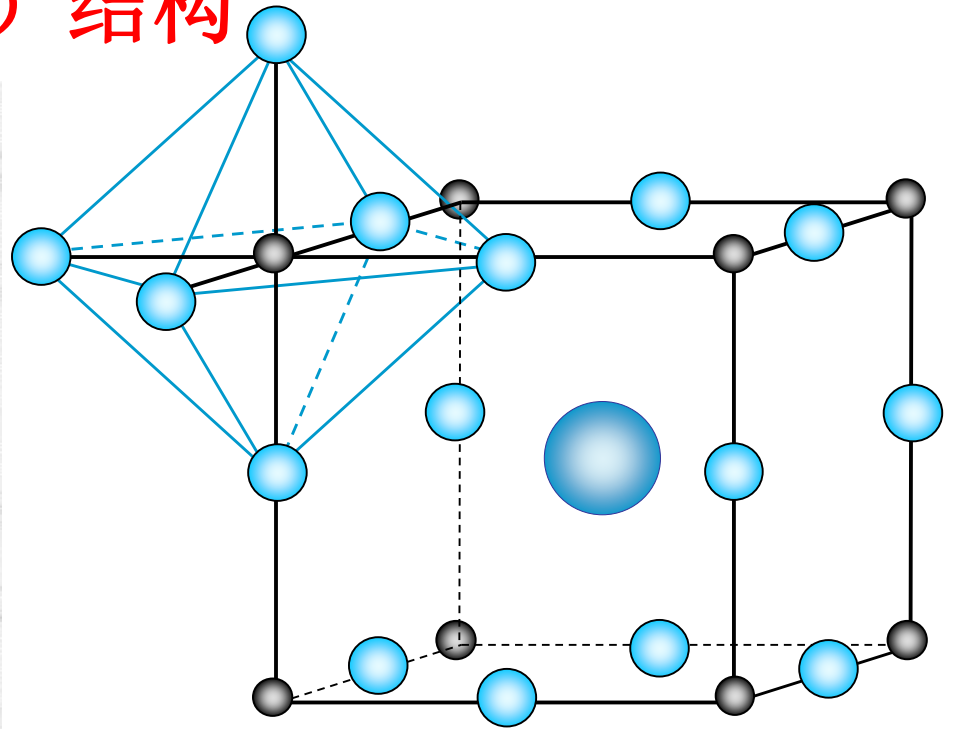
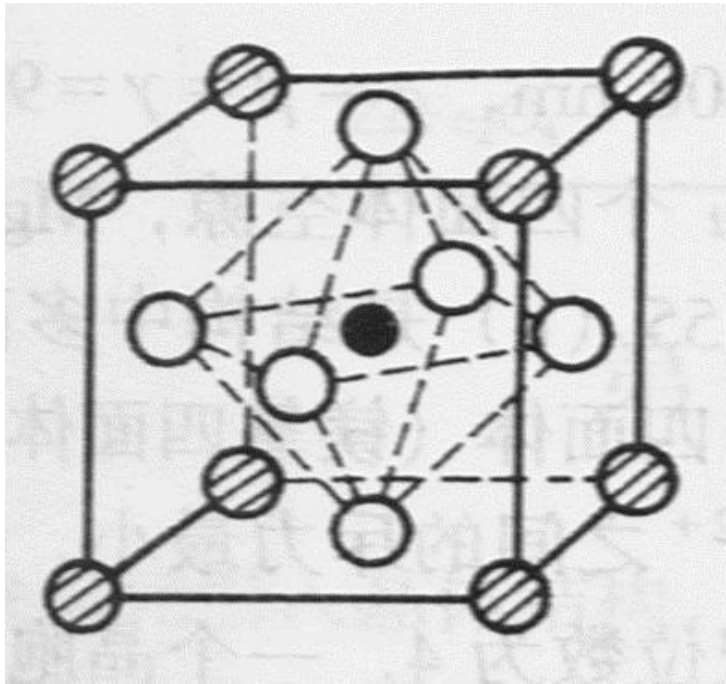


ABO₃型立方晶系：以一个**Ca**离子和**3**个**O**离子作面心立方密堆积，**Ti⁴⁺**占八面体空隙。**Ti⁴⁺**配位数**6**， $r_c/r_a=0.436$ ，**Ca**离子配位数**12**， $r_c/r_a=0.96$ ，**O**离子配位数**6**；在**BaTiO₃**晶胞中，**Ba**与**Ti**离子彼此是由氧离子分隔开的。

2.3.4 钙钛矿 (CaTiO_3) 结构

- 根据温度、组成、掺杂等条件，钙钛矿结构呈现立方、四方、正交等结构形式。
- 许多化学式为 ABO_3 型的化合物，其中 **A** 与 **B** 两种阳离子的半径相差颇大时常取钙钛矿型结构。在钙钛矿结构中实际上并不存在一个密堆积的亚格子，该结构可以看成是面心立方密堆积的衍生结构。较小的 **B** 离子占据面心立方点阵的八面体格位，其最近邻仅是氧离子。

2.3.4 钙钛矿 (CaTiO₃) 结构



容忍因子 t: 钙钛矿型结构中离子间关系如下:

设A位离子半径为 R_A , B位离子半径为 R_B , O²⁻半径为 R_O , 由于

$(R_A + R_O)^2 = 2(R_B + R_O)^2$, 所以, $R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$

但是, 实际测定发现, A、B离子半径有一定的变动范围, 可

表示为: $R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O)$

式中, **t为容忍因子, $t = 0.77 \sim 1.10$**

2.3.4 钙钛矿 (CaTiO₃) 结构

钙钛矿型化合物化学计量比可以是 $A^{2+}B^{4+}O_3$ (如 $BaTiO_3$ 和 $PbZrO_3$) 或是 $A^{3+}B^{3+}O_3$ (如 $LaGaO_3$, $LaAlO_3$); 也可以 $A^{1+}B^{5+}O_3$ (如 $KNbO_3$, $NaWO_3$) 混合形式, 如 $Pb(Mg_{1/2}Nb_{2/3})O_3$ 和 $Pb(Sc_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ 也是可能的。

在这些例子中, A 格位离子都是较大的。从容忍因子看, A 位离子越大, B 位离子才能较大。

2.3.4 钙钛矿 (CaTiO_3) 结构

许多钙钛矿化合物都以多晶转变形式存在，从而具有不同的对称性。

最重要的是立方—四方的转变。

以 BaTiO_3 为模型材料讨论其结构与性能关系。

BaTiO_3 是优良的压电、铁电材料，有5个变体，

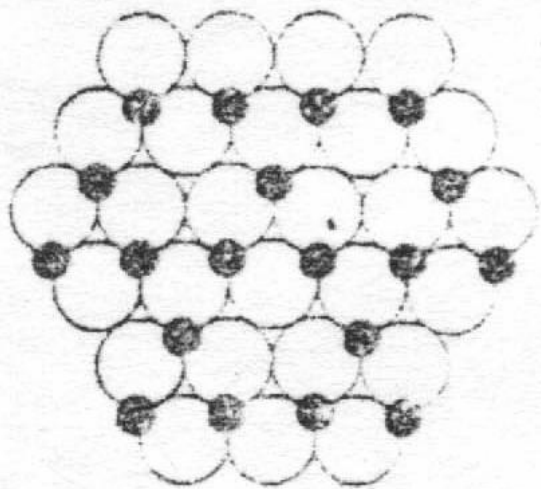
三方 → 斜方 → 四方 → 立方 → 六方

在 130°C 发生立方到四方的相转变。同时从立方结构的顺电体转变为四方结构的铁电体。 130°C 转变温度称为居里点。

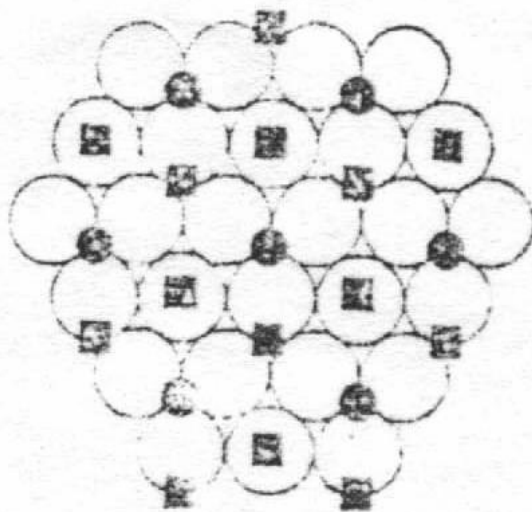
★何谓顺电体？铁电体？

晶体存在固有偶极，处在自发极化状态，自发极化方向能够随着外电场方向改变而改变，即为铁电体。

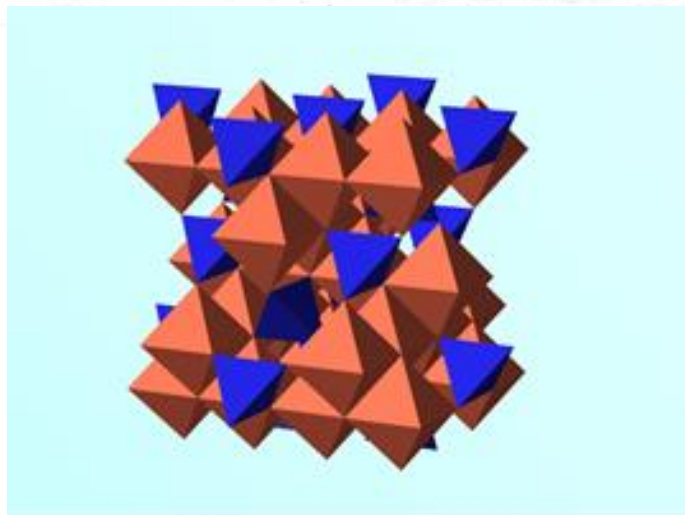
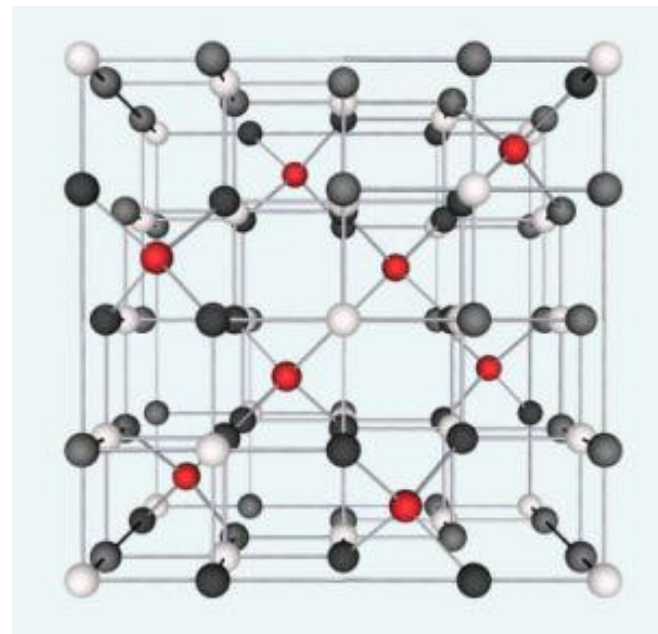
2.3.5 镁铝尖晶石 (AB_2O_4)



(a)



(b)



2.3.5 镁铝尖晶石 (AB_2O_4)

镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 是 AB_2O_4 型的典型结构 Mg^{2+} 进入四面体空隙

Al^{3+} 占有八面体空隙，

这种由二价离子填入四面体空隙；

三价离子进入

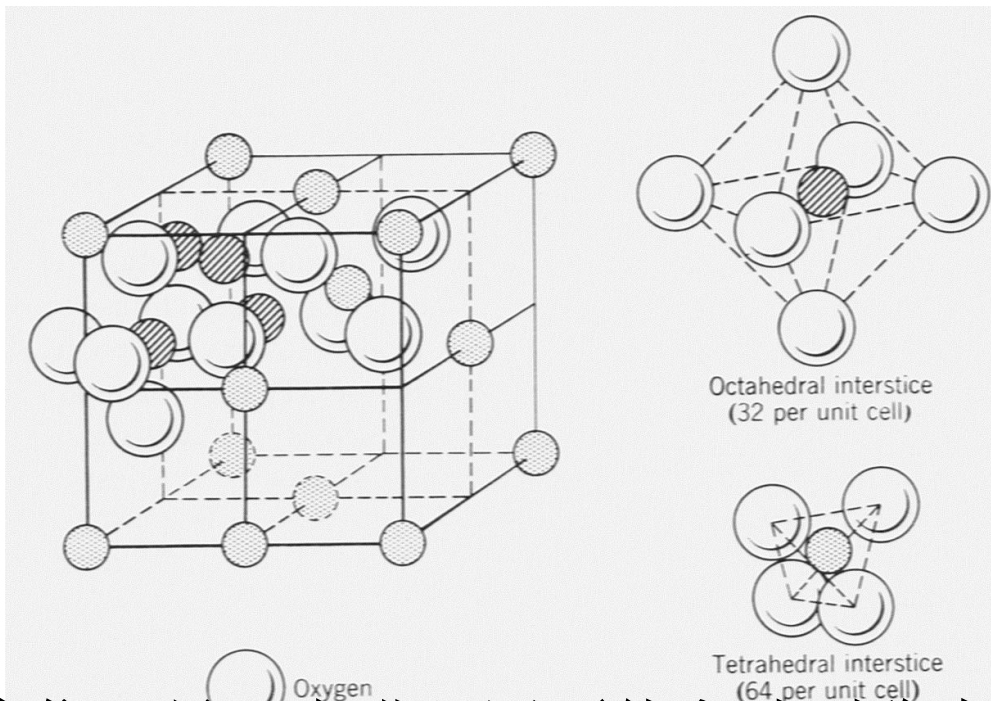
八面体空隙的结构

称为：正尖晶石；

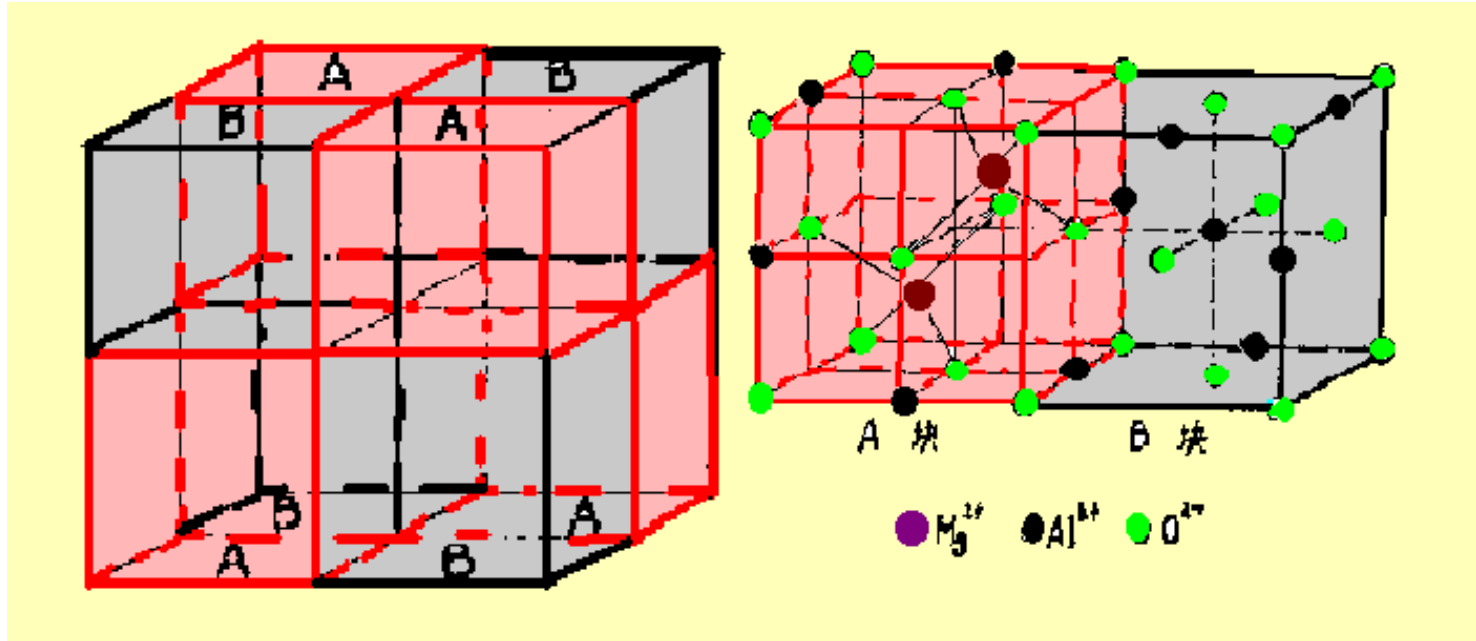
如果二价离子进入

八面体空隙，而三价

离子一半充填到八面体格位，另一半进入四面体空隙则称为反尖晶石。许多重要氧化物磁性材料都是反尖晶石结构，如 $MgFe_2O_4$ 、 $Fe_3O_4(Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4)$ 。



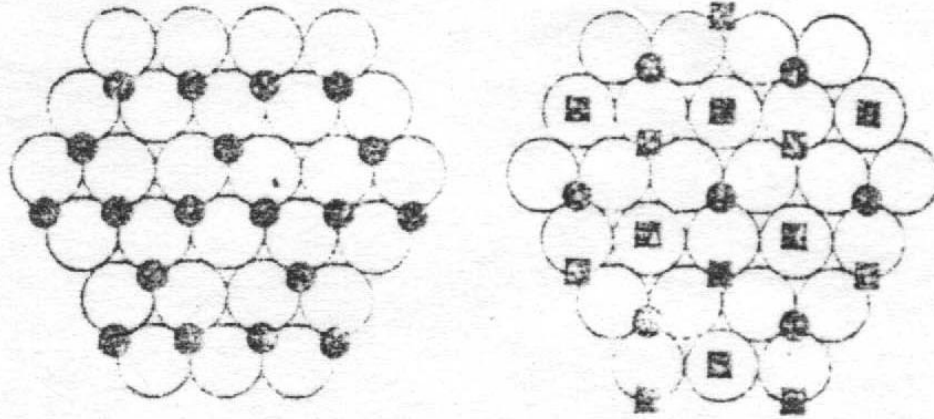
2.3.5 镁铝尖晶石 (AB_2O_4)



氧做立方紧密堆积，二价阳离子A填充1/8的四面体空隙，三价阳离子B填充1/2的八面体空隙。八面体共棱连接，八面体与四面体共顶相连。该结构为正尖晶石结构，

2.3.5 镁铝尖晶石 (AB_2O_4)

构成尖晶石结构的两种阳离子的排列



- a) 仅在6配位位置上有阳离子的层 (3/4个位子)
- b) 4配位 (1/4位子)、6配位位置 (1/4位子) 上都有阳离子的层
 - 6配位位置上的阳离子 (B的位置)
 - 4配位位置上的阳离子 (A的位置)

AB₂O₄ 反分布率 α

正尖晶石: **(A)[B₂]O₄**; $\alpha=0$

反式尖晶石: 即**(B)[AB]O₄**; $\alpha=1$

混合型: **(B _{α} A_{1- α})[A _{α} B_{2- α}]O₄**, $0 < \alpha < 1$ 。

MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, ZnFe₂O₄, CdFe₂O₄ (正)

NiFe₂O₄, NiCr₂O₄, CoFe₂O₄ (反)

CuAl₂O₄, MgFe₂O₄ (乱)

2.3、典型的离子晶体结构

表 2.6 简单离子型结构按照阴离子排列情况分类

M 和 O 的配位数	阳离子位置	结构名称	举例
6:6 MO	全部八面体间隙	岩盐	NaCl, KCl, LiF, KBr, MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, VO, MnO, FeO, CoO, NiO
4:4 MO	1/2 四面体间隙	闪锌矿	ZnS, BeO, SiC
4:8 M ₂ O	全部四面体间隙	反萤石	Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O, Rb ₂ O, 硫化物
6:3 MO ₂	1/2 八面体间隙	金红石	TiO ₂ , GeO ₂ , SnO ₂ , PbO ₂ , VO ₂ , NbO ₂ , TeO ₂ , MnO ₂ , RuO ₂ , OsO ₂ , IrO ₂

阴离子的堆积	M 和 O 的配位数	阳离子位置	结构名称	举例
立方密堆	12:6:6 ABO ₃	1/4 八面体间隙(B)	钙钛矿	CaTiO ₃ ¹⁾ , SrTiO ₃ , SrSnO ₃ , SrZrO ₃ , SrHfO ₃ , BaTiO ₃
立方密堆	4:6:4 AB ₂ O ₄	1/8 四面体间隙(A) 1/2 八面体间隙(B)	尖晶石	FeAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄
立方密堆	4:6:4 B(AB)O ₄	1/8 四面体间隙(B) 1/2 八面体间隙(A, B)	尖晶石 (倒反型)	FeMgFeO ₄ , MgTiMgO ₄
六角密堆	4:4 MO	1/2 四面体间隙	纤锌矿	ZnS, ZnO
六角密堆	6:6 MO	全部八面体间隙	砷化镍	NiAs, FeS, CoSe
六角密堆	6:4 M ₂ O ₃	2/3 八面体间隙	刚玉	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Ti ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ , Rh ₂ O ₃
六角密堆	6:4:4 ABO ₃	2/3 八面体间隙(A, B)	钛铁矿	FeTiO ₃ , NiTiO ₃ , CoTiO ₃
六角密堆	6:4:4 A ₂ BO ₄	1/2 八面体间隙(A) 1/8 四面体间隙(B)	橄榄石	Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
简单立方	8:8 MO	全部立方体间隙	CsCl	CsCl, CsBr
简单立方	8:4 MO ₂	1/2 立方体间隙	萤石	ThO ₂ , CeO ₂ , UO ₂ , ZrO ₂ , NpO ₂ , PuO ₂
互连的四面体	4:2 MO ₂	硅石型	SiO ₂ , GeO ₂

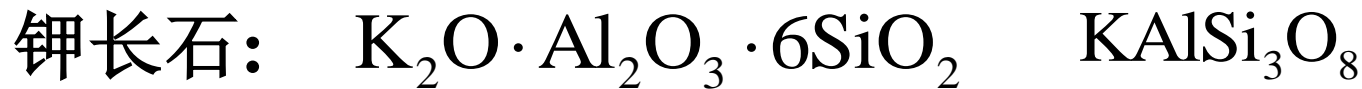
1) 原文为 CoTiO₃, 恐系笔误。——译者注

2.4、硅酸盐结构

2.4.1 硅酸盐化学式表示法:

1) 用**氧化物**表示的方法，由于硅酸盐是由不同的氧化物组成的，故它们的化学式可用氧化物表示，其书写的顺序为：**碱金属氧化物**⇒**二价氧化物**⇒**三价氧化物**⇒**SiO₂**⇒**H₂O**

2)用**无机配合物**的形式表示，书写顺序为：**碱金属离子**⇒**二价离子**⇒**Al³⁺**⇒**Si⁴⁺**⇒**O²⁻**⇒**OH⁻**



2.4.2. 硅酸盐结构特点与分类 (鲍林规则)

- 1) 结构中 Si^{4+} 之间没有直接的键，而是通过 O^{2-} 连接起来的
- 2) 结构是以硅氧四面体为基础。
- 3) 每一个 O^{2-} 只能连接2个硅氧四面体
- 4) 硅氧四面体间只能共顶连接，而不能共棱和共面连接。

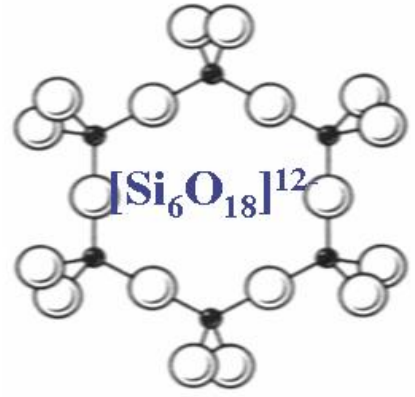
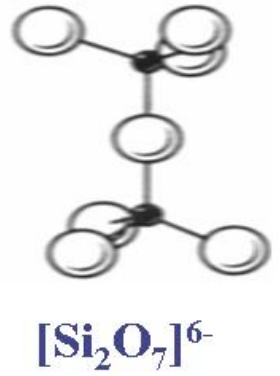
分类: 岛状硅酸盐结构
组群状硅酸盐结构
链状硅酸盐结构
层状硅酸盐结构
架状硅酸盐结构

1. 岛状硅酸盐晶体结构

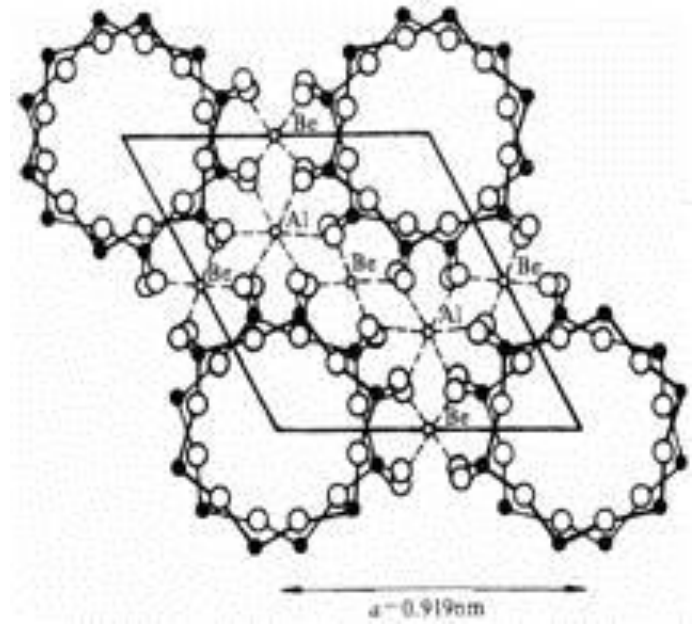
[SiO₄]四面体以孤立状或组群状存在，孤立体或组群体再通过其它金属离子联系起来。



孤立

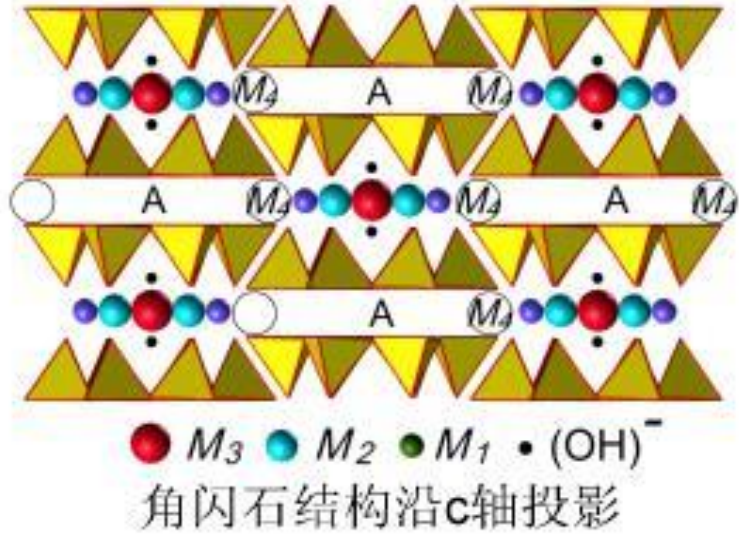
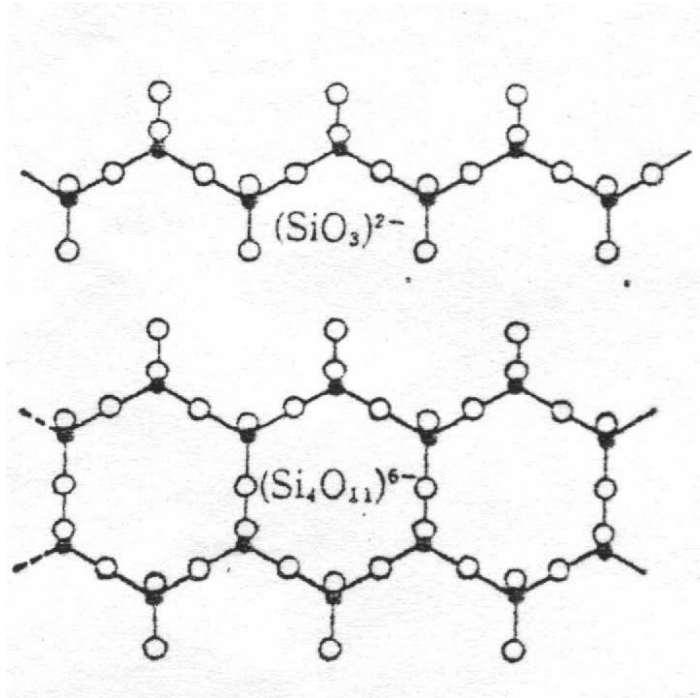


组群



绿柱石

2. 链状硅酸盐结构



链状硅酸盐中，硅氧四面体通过公共的氧连接起来组成连续的链。分为单链和双链两种

3. 层状硅酸盐

硅氧四面体通过3个公共氧连接成在二维平面内无限延伸成六节环状的硅氧四面体， $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$

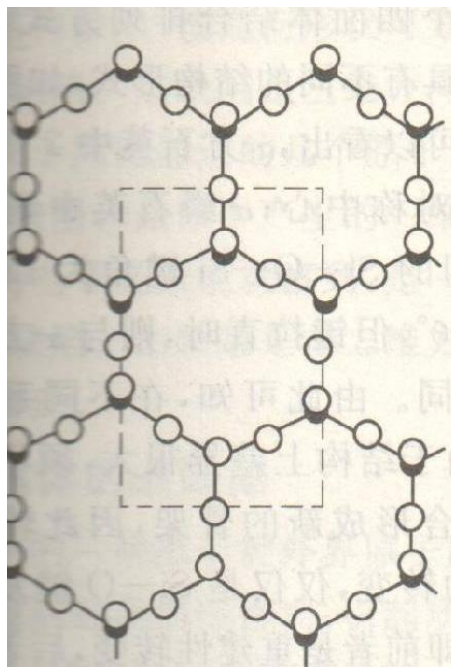


图 4-29 层状结构

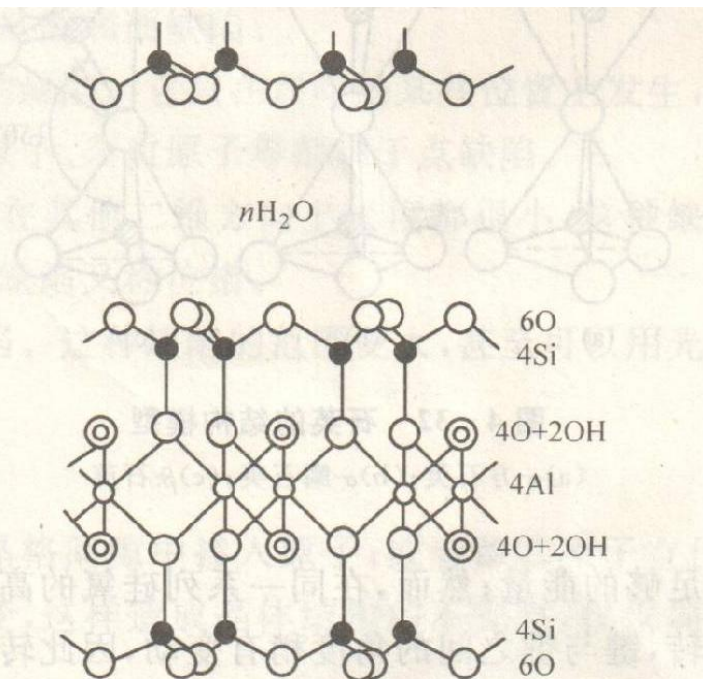
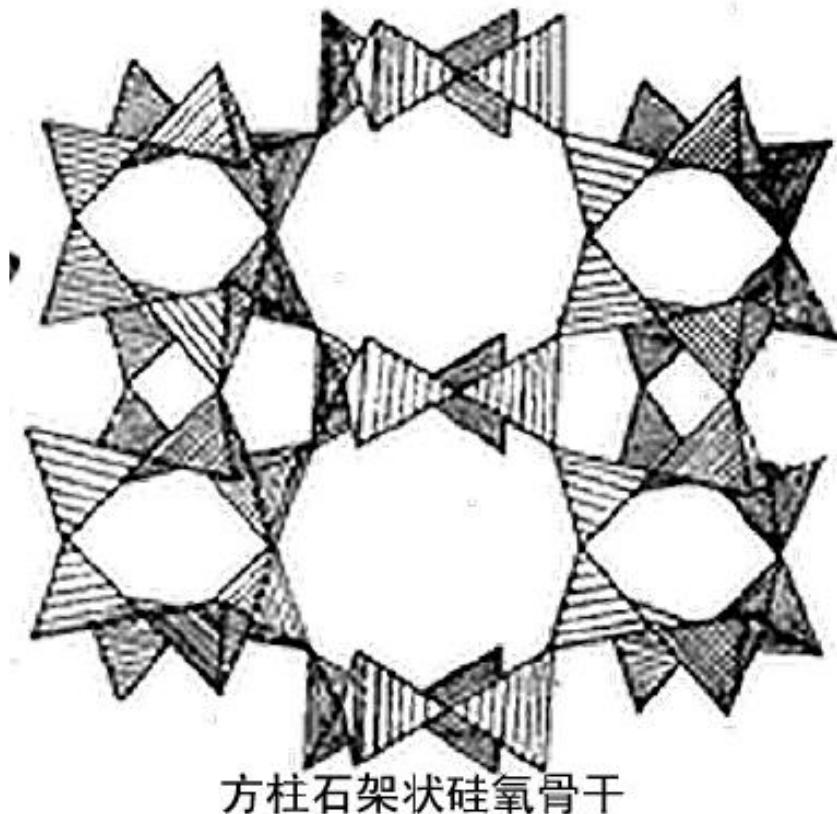
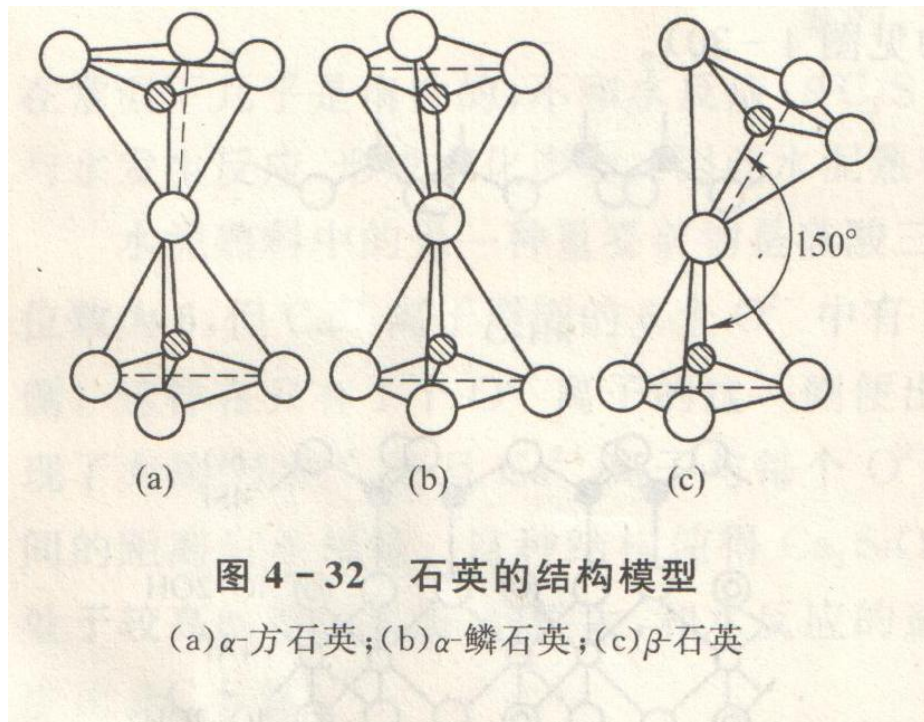


图 4-30 蒙脱石的结构

滑石、云母、蒙脱石均属于此结构

4. 架状硅酸盐

硅氧四面体的**所有四个顶点均与相邻的硅氧四面体的顶点相连**，并向三维空间伸延排列成“架”。



2.4、硅酸盐结构 总结

表 4-3 硅酸盐晶体结构类型

结构类型		[SiO ₄]共用 O ²⁻ 离子数	形状	络阴离子	Si : O	实 例
岛 状	孤立体	0	四面体	[SiO ₄] ⁴⁻	1 : 4	镁橄榄石 Mg ₂ SiO ₄
	组 群 体	1	双四面体	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	2 : 7	硅钙石 Ca ₂ Si ₂ O ₇
		2	三节环	[Si ₃ O ₉] ⁶⁻	1 : 3	蓝锥矿 BaTi ₃ (Si ₃ O ₉) ₂
			四节环 六节环	[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻ [Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻		

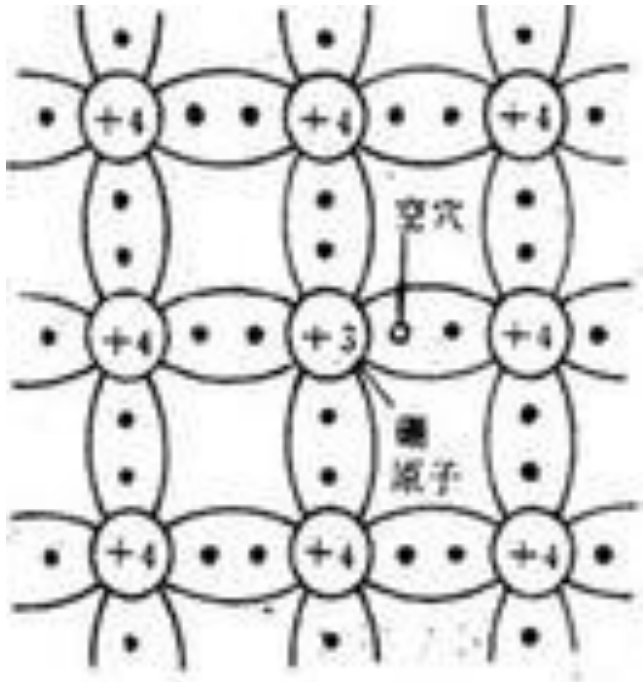
续表

[SiO ₄]共用 O ²⁻ 离子数	形状	络阴离子	Si : O	实 例
2	单链	[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	1 : 3	透辉石 CaMg[Si ₂ O ₆]
2,3	双链	[Si ₄ O ₁₁] ⁶⁻	4 : 11	透闪石 Ca ₂ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) ₂
3	平面层	[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	4 : 10	滑石 Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂
4	骨架	[SiO ₂]	1 : 2	石英 SiO ₂
		[(Al _x Si _{4-x})O ₈] ^{x-}		钠长石 Na[AlSi ₃ O ₈]

2.5、缺陷结构

理想晶体：质点严格按照空间点阵排列的晶体

晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷



2.5 缺陷种类

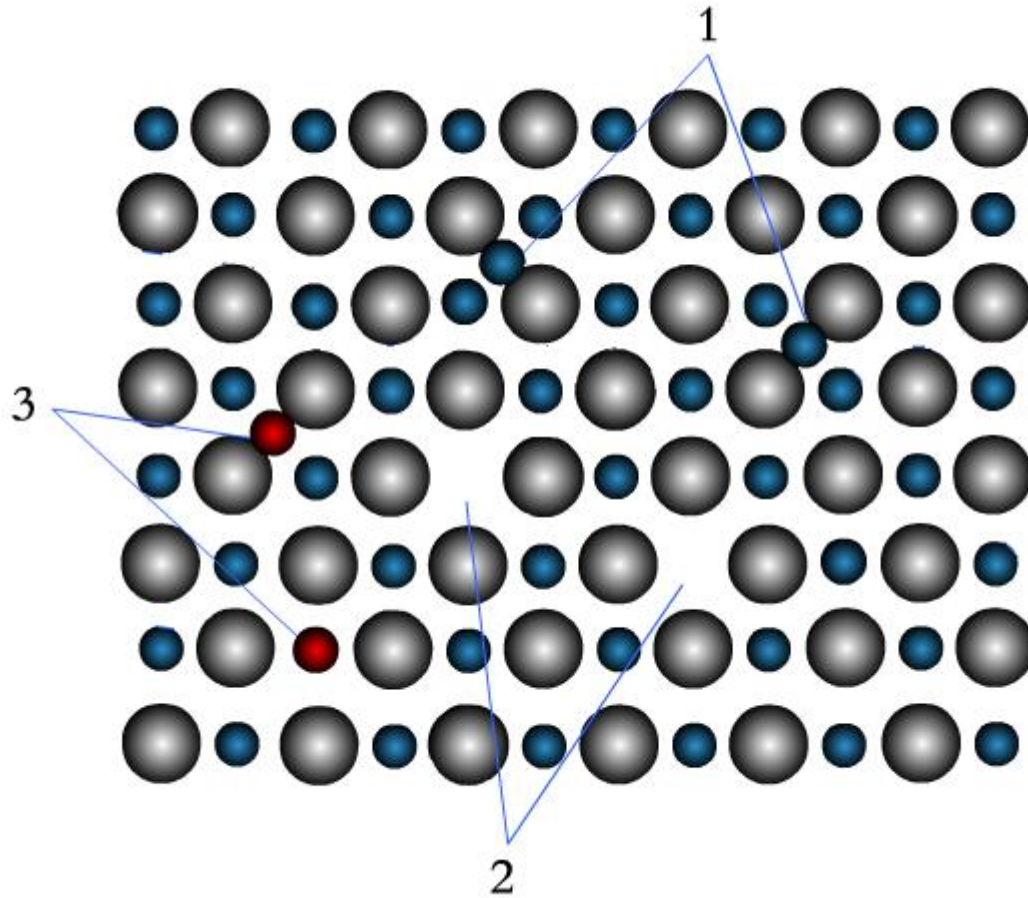
点缺陷——是在三维方向上尺度都很小的缺陷，它只在点阵的某些结点位置上发生，影响范围仅限于周围邻近的几个位子，是一种微观缺陷。

线缺陷——是晶体中产生的一维方向上的缺陷，在其它二维方向上尺度都很小，这种缺陷可以直接用电子显微镜观察到，是一种显微缺陷，又称位错。

面缺陷——是一种在二维方向上伸展的缺陷，这种缺陷也可以用光学显微镜观察到，范围更大，如表面、晶界。

体缺陷：空洞

2.5.1. 点缺陷



- 1、填隙原子（离子）
- 2、空位
- 3、杂质填隙或取代

2.5.1.1 点缺陷表示方法—Kroger-Vink

A_a^b A: 原子; a: 原子位置; b: 有效电荷;
V: 空位; i: 间隙; \bullet : 正电荷; $'$: 负电荷; X: 中性。

例1: 化合物 $M^+X^- L^{2+}Y^{2-}$

V_M' M空位, -1价

M_M^X M置换M, 中性

V_X^\bullet X空位, +1价

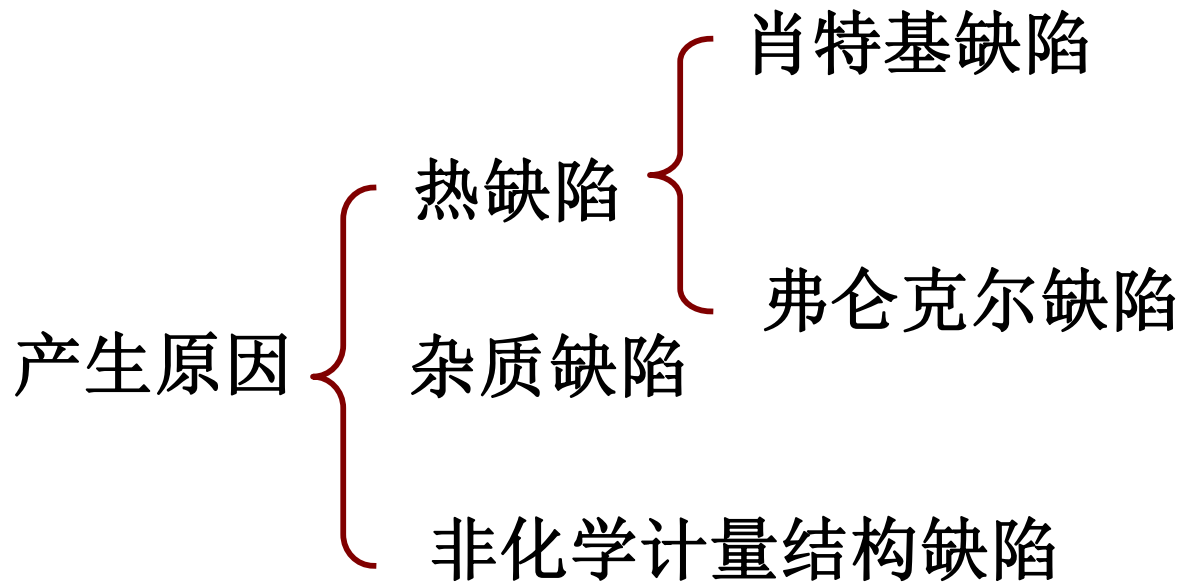
L_M^\bullet L置换M, +1价

M_i^\bullet M间隙原子, +1价

Y_X' Y置换X, -1价

X_i' X间隙原子, -1价

2.5.1.2 点缺陷产生



2.5.1.2 点缺陷产生 M^+X^-

(1) 热缺陷：热振动使一部分能量较大的原子离开平衡位置造成的缺陷。缺陷浓度与温度有关

肖特基 (Schottky) 缺陷：能量较大的原子迁移到晶体表面正常结点位置，在内部留下空位，这种缺陷叫肖特基缺陷。为保持电中性，**1) 正、负离子空位是成对产生的；2) 伴随有晶体体积的增加。** $V_M' - V_X^\bullet$

弗仑克尔 (Frenker) 缺陷：热振动中，能量较大的原子离开平衡位置进入晶格空隙形成间隙原子而在原来位置上留下空位，这种缺陷叫弗仑克尔缺陷。**1) 间隙原子和空位成对产生；2) 晶体体积不变。** $V_M' - M_i^\bullet \quad V_X' - X_i'$

2.5.1.2 点缺陷产生

4.2.2.2 非化学计量化合物的结构缺陷

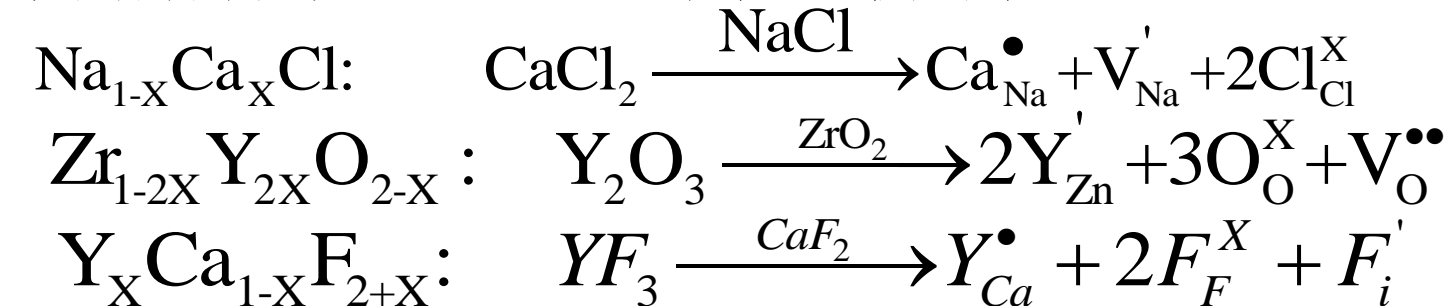
受环境中气体浓度或气氛影响，形成在化学组成上发生化学计量偏离的化合物。如 TiO_{2-x} ($x=0-1$)

4.2.2.3 杂质缺陷

由外来原子进入晶体而产生：固溶

固溶体分子式

缺陷平衡方程式



2.5.1.3 固溶和点缺陷

(一) 概念：一种晶体的粒子溶入另一种晶体的结构中，基本上未引起其晶格类型改变的晶态物质。

(二) 置换型固溶体--影响固溶度的因素

Hume-Rothery规则：能导致高置换度的因素

(a) 两种原子（离子）半径小相差要小于15%。

若大于15%，置换一般有限且通常小于1%。这个因素对离子化合物是最重要的。

例：Be²⁺ Mg²⁺ Ca²⁺ Sr²⁺ Ba²⁺ Ni²⁺

半径(Å) 0.27 0.72 1.00 1.18 1.36 0.70

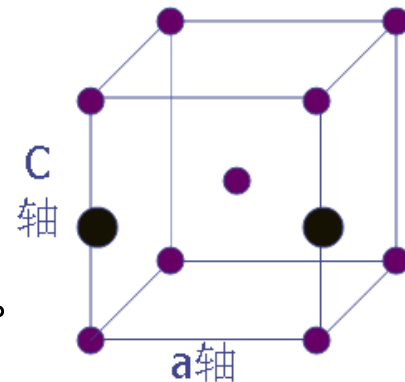
结构 ZnS型 (\longleftrightarrow 氧化物均为 NaCl型结构 \longleftrightarrow)

2.5.1.3 固熔和点缺陷

- (b) 晶体结构相同：如 TiO_2 和 SiO_2 不能形成连续固溶体
- (c) 原子价相同：原子价不同，置换有限但能够发生
- (d) 电负性差不多
- (e) 化学亲和性：发生化学反应的亲和性越强，固溶度就越有限。

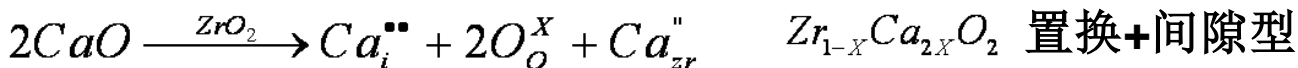
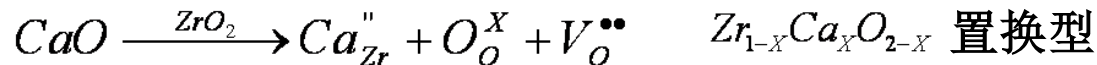
(三) 间隙固溶体

1. 掺杂离子半径较小
2. 晶体空隙较大
3. 一般为阳离子进入间隙，阴离子半径较大，进入间隙较困难。



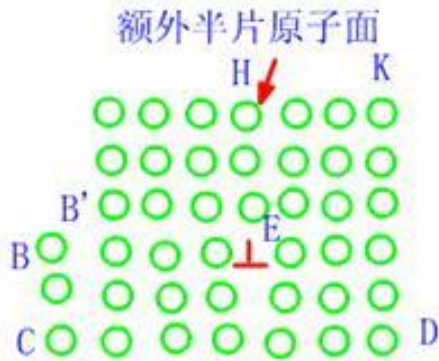
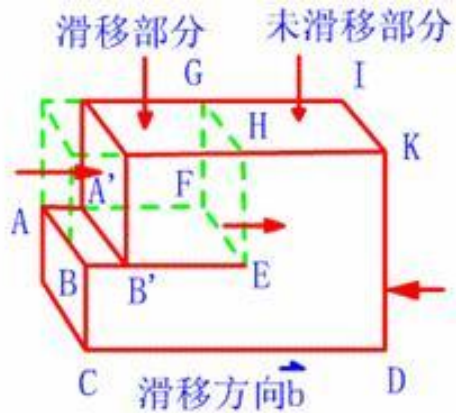
生成间隙固溶体的顺序：沸石>萤石型>金红石型>NaCl型

(四) 固溶体生成型式的估计

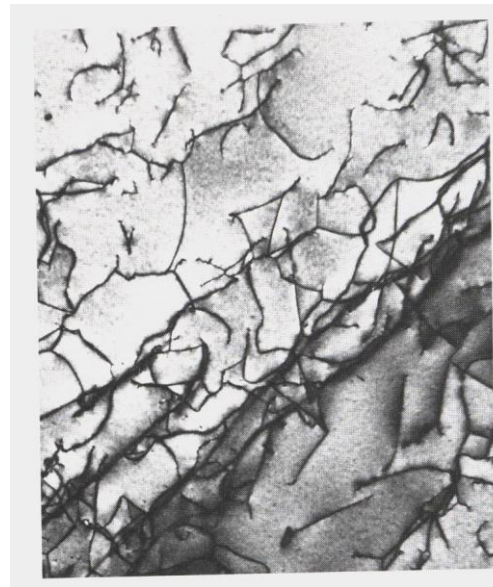


2.5.2 线缺陷

2.5.2.1、产生原因：

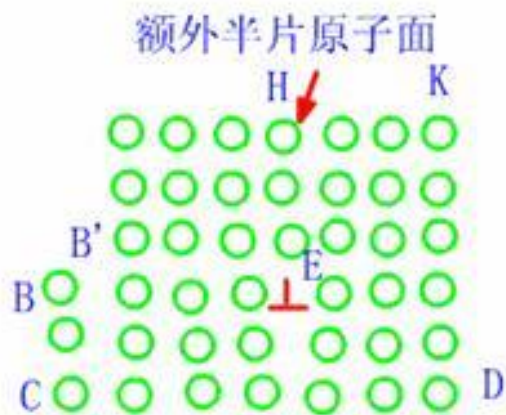
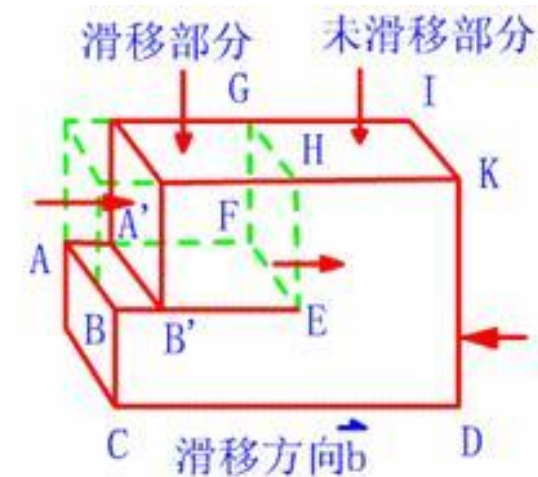


棱位错示意图

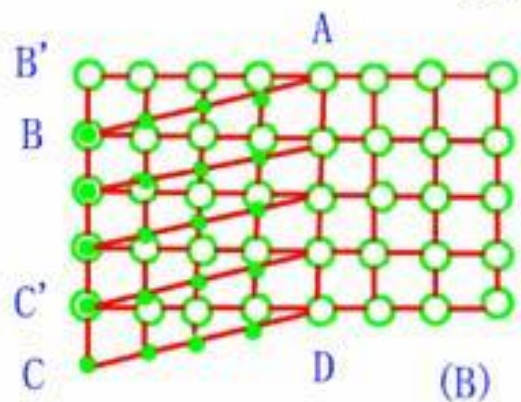
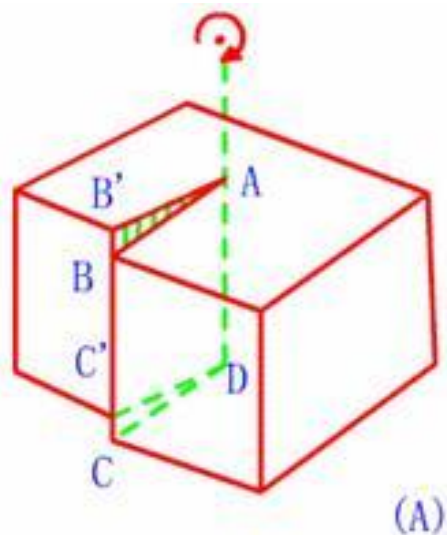


2.5.2.2、位错的两种基本类型

(一) 刃位错 (二) 螺旋位错 (三) 混合位错



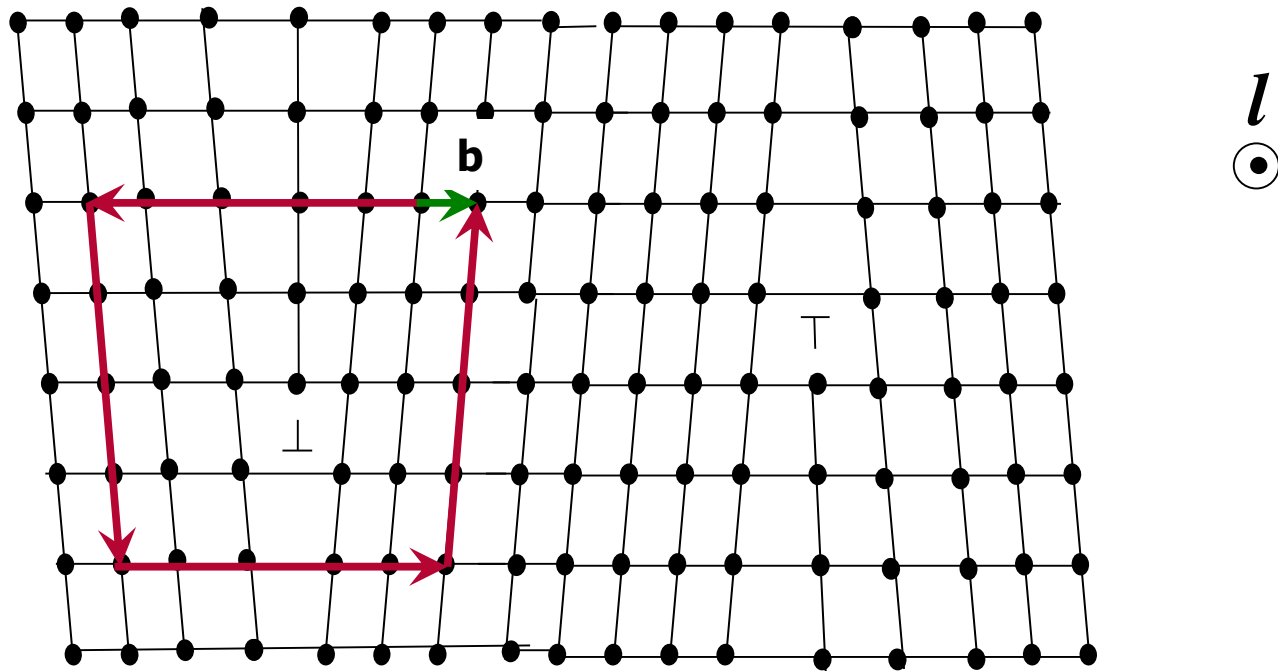
刃位错示意图

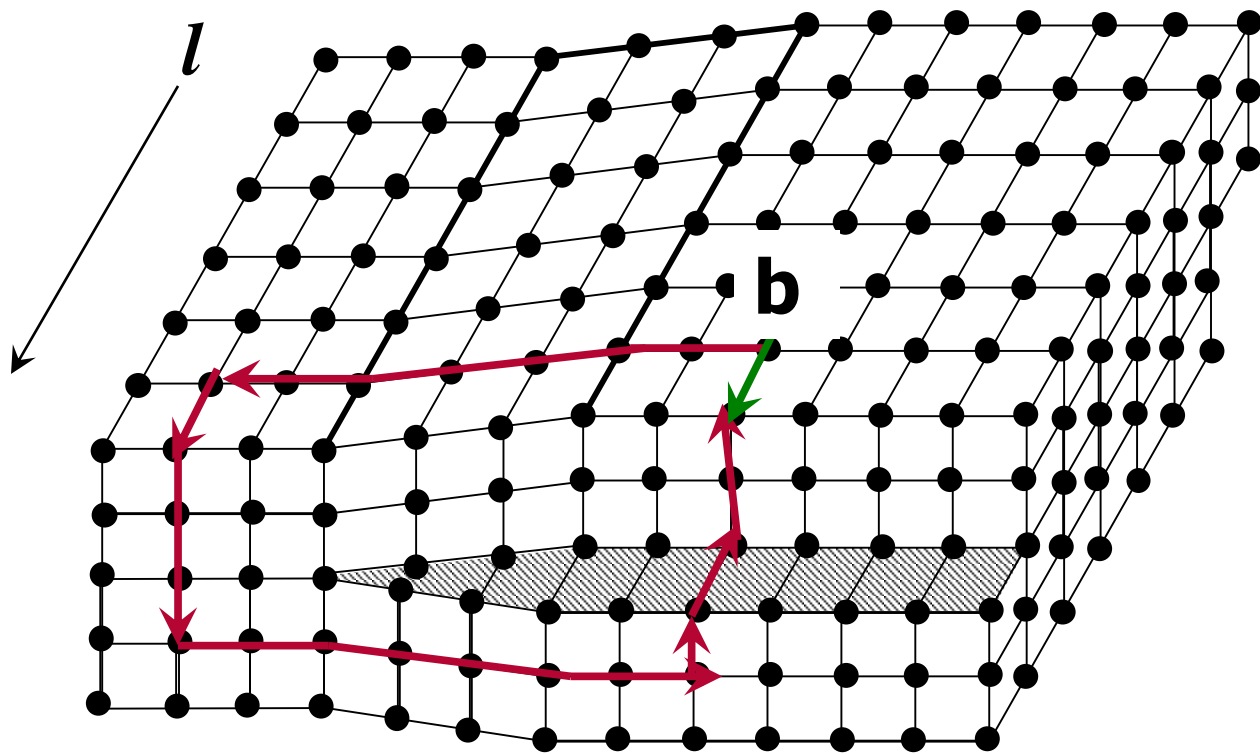


螺旋位错示意图

2.5.2.3、位错的柏格斯（Burger）矢量

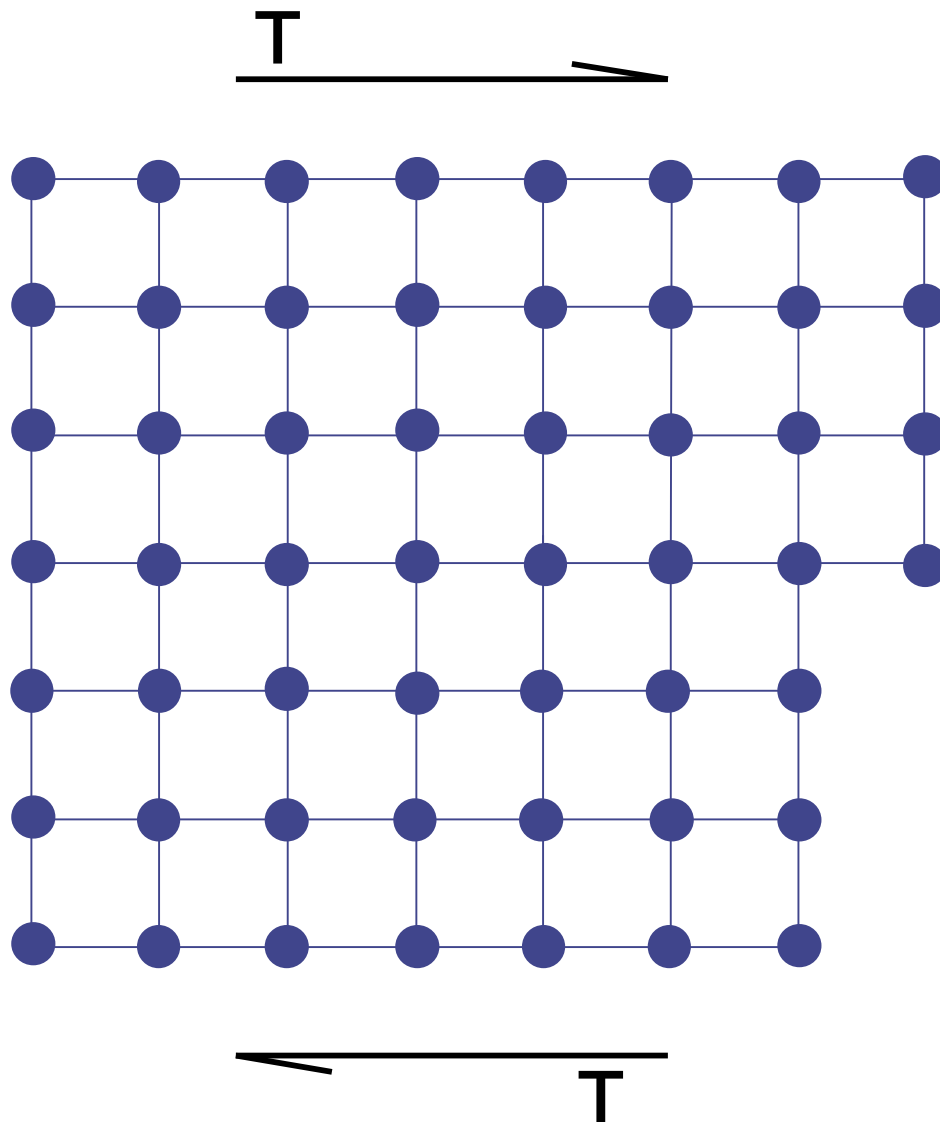
- 柏格斯矢量是描述位错几何特性最重要的参数之一。柏氏矢量由柏氏回路确定。



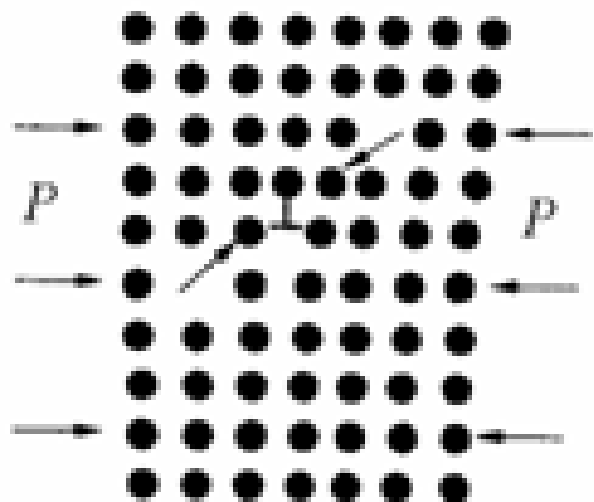


2.5.2.4 位错的滑移和攀移

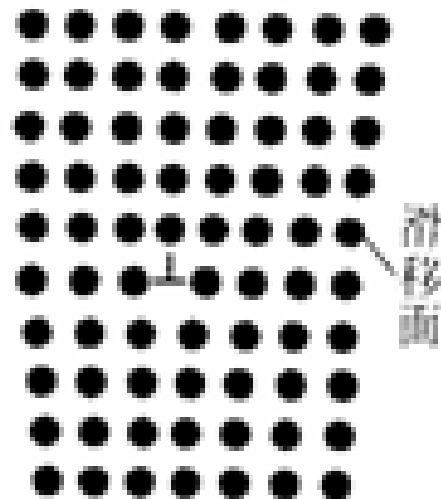
(一) 滑移



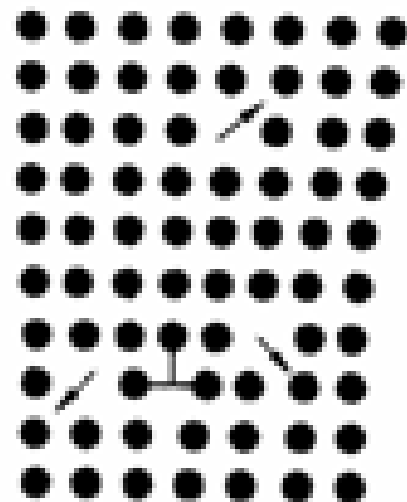
(二)、攀移



(a)

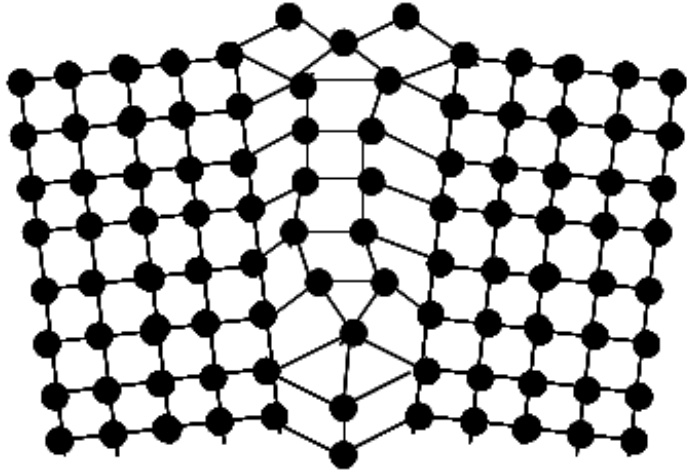


(b)

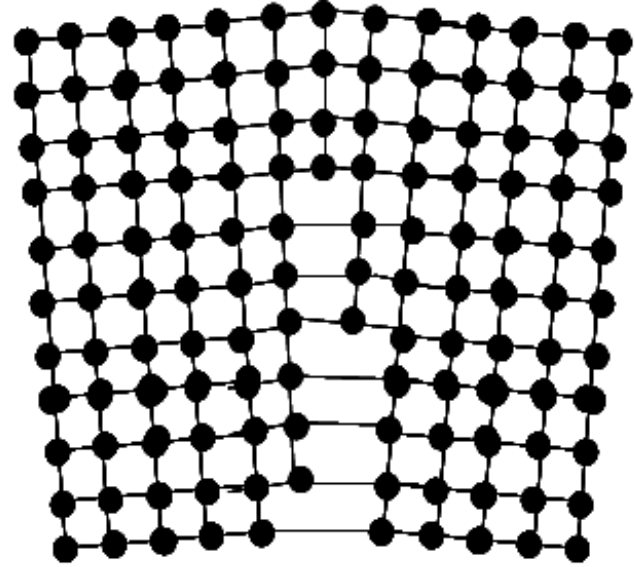


(c)

2.5.3、晶体中的面缺陷



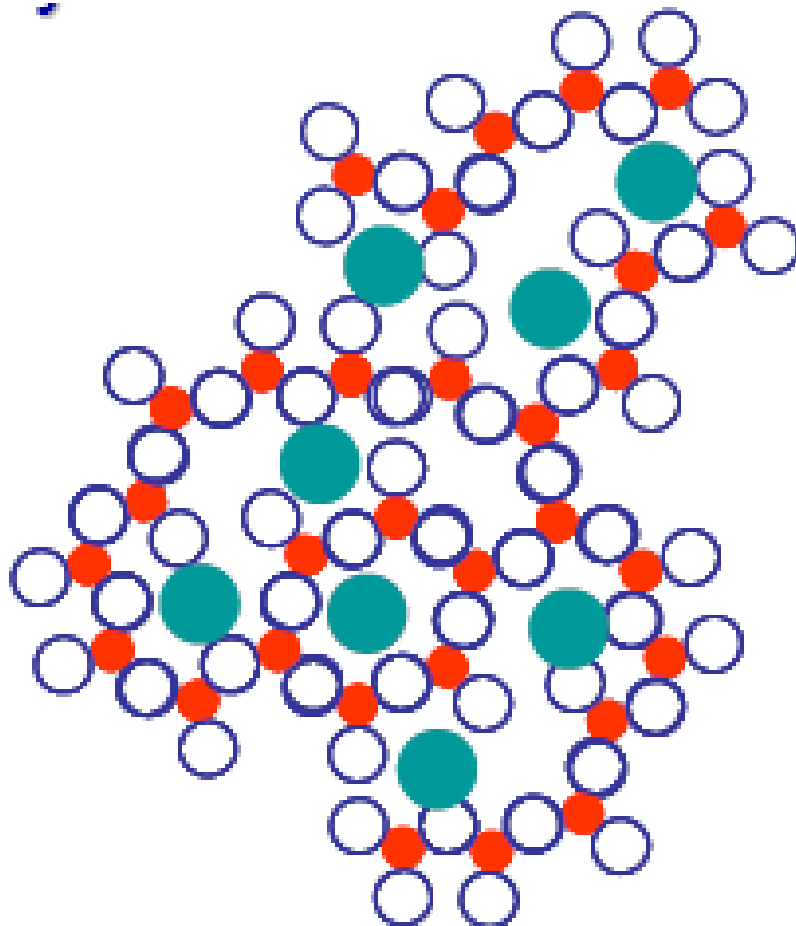
晶界示意图



亚晶界示意图

2.6、玻璃结构

长程无序
短程有序



思考题

1. 根据离子半径比的关系，确定下列正离子的配位数各是多少？
 $r_{\text{O}^{2-}}=0.132 \text{ nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}}=0.039 \text{ nm}$, $r_{\text{K}^+}=0.133 \text{ nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}}=0.057 \text{ nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.075 \text{ nm}$
2. Al_2O_3 晶体中是否遵循鲍林规则中的各项规则，试分析之。
3. $R_{\text{Zn}}/R_{\text{O}}=0.74/1.40=0.53$ （应6配位？）但实际上 ZnO 是4配位的 ZnS 纤心锌矿结构，为什么？
4. 名词解释：弗伦威尔缺陷和肖特基缺陷
5. 写出 NaF 加入 YF_3 中的缺陷反应方程
6. 为什么只有置换型固溶体的两个组分之间才能相互完全溶解，而填隙型固溶体则不能。