

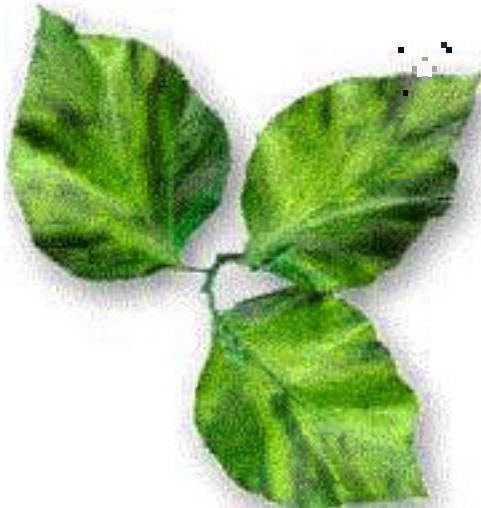
# 第三章 固体结构与性质

§ 3.1 晶态固体的结构特征

§ 3.2 晶体的类型与结构

§ 3.3 金属和半导体中的成键

§ 3.4 晶体的性质及应用

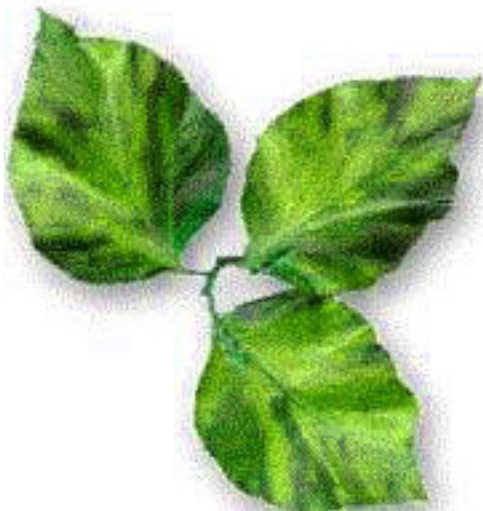


## § 3.1 晶态固体的结构特征

✧ 3.1.1 晶胞与晶格

✧ 3.1.2 单晶、微晶与多晶固体

✧ 3.1.3 晶体缺陷



# 引言

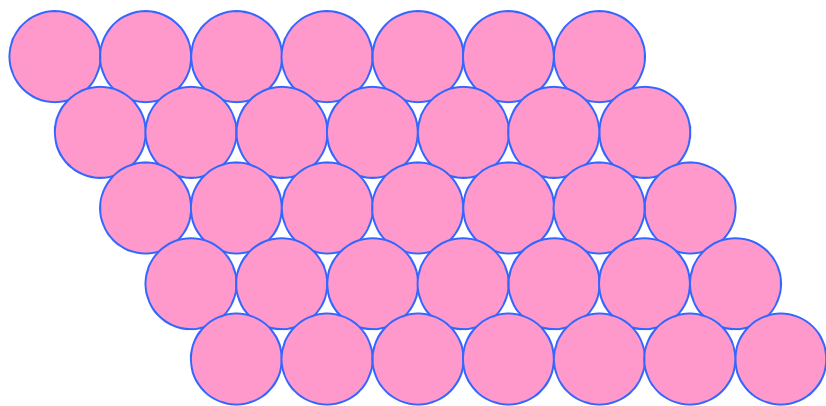
## 固体分类及结构特征

(a) 晶态固体：晶态固体以其内部原子、离子或分子做规则排列为特征。

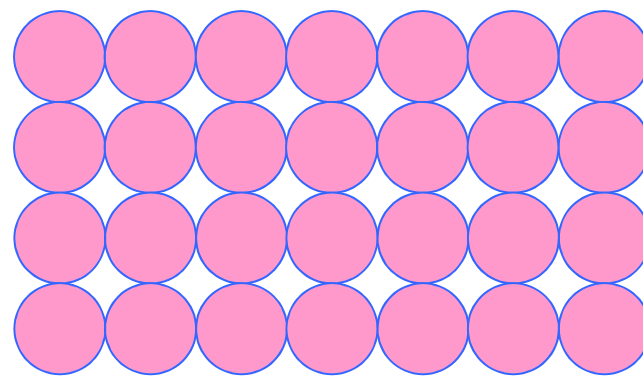
原子在空间呈有规则地周期性重复排列

(b) 非晶态固体：对于大多数非晶态固体而言，内部结构也都存在一定程度的短程有序而不是晶体中长程有序。

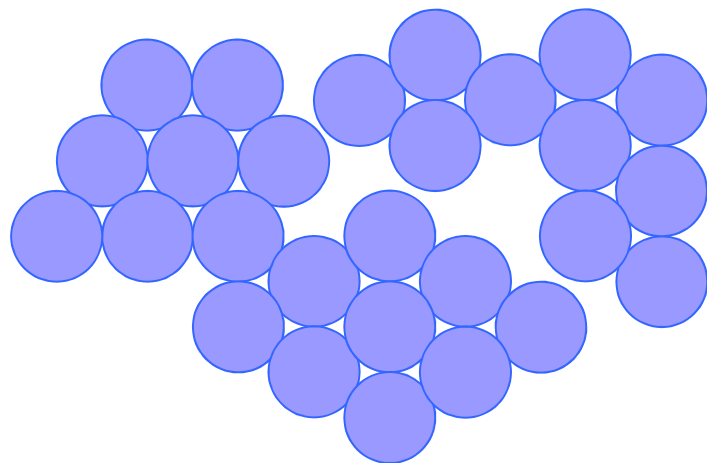
原子无规则排列



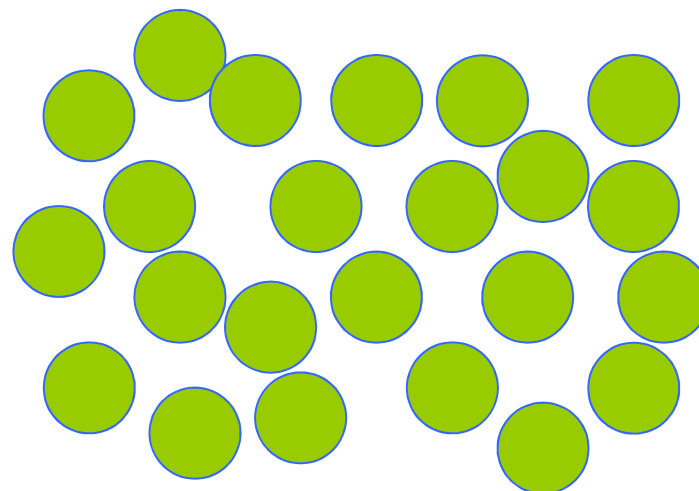
长程有序



长程有序



长程无序，短程有序



无序

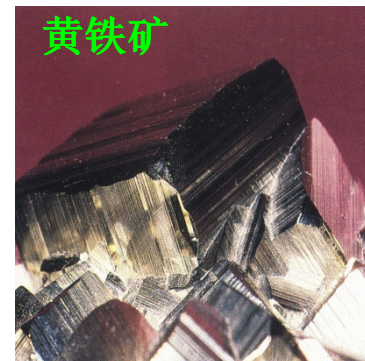


## 晶体的宏观特征

具有规则的几何构形，最明显特征，同一种晶体由于生成条件的不同，外形上可能差别，但晶体的晶面角 (*interfacial angle*) 却不会变.

晶体表现各向异性，例如热、光、电、硬度等常因晶体取向不同而异。

晶体都有固定的熔点，玻璃在加热时却是先软化，后粘度逐渐小，最后变成液体.



### 3.1.1 晶胞与晶格

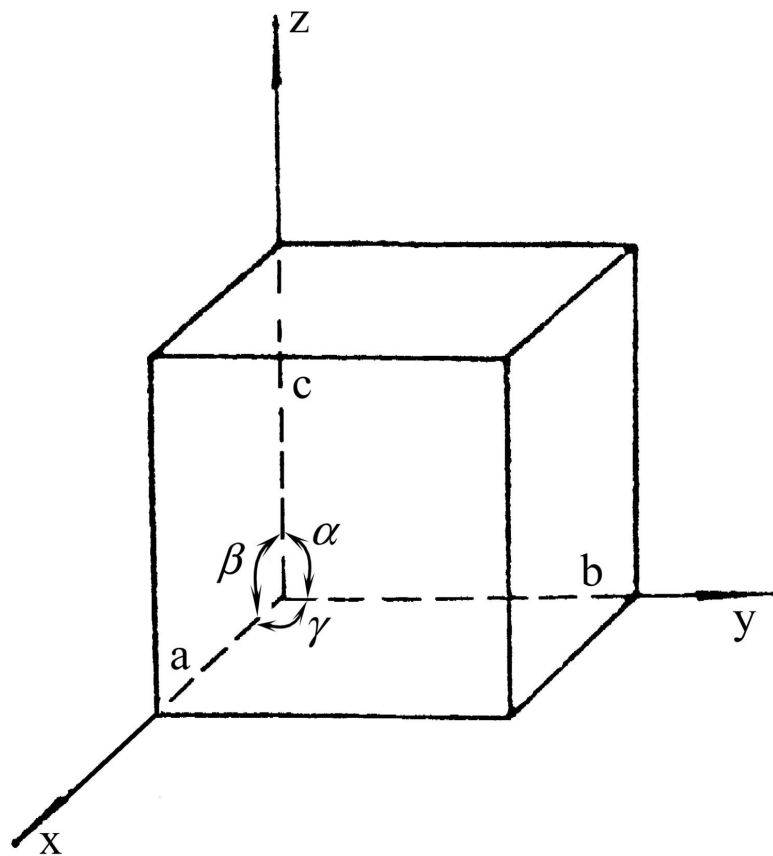
1. 晶胞的定义：体现晶体结构对称性的最小重复单元, 是晶体的基本构块(building block)。

整块晶体是由完全等同的晶胞无隙并置地堆积而成的。

晶胞里原子的数目、种类完全等同

晶胞的形状、取向、大小、排列完全等同

晶胞与它的比邻晶胞完全共顶角、共面、共棱的，取向一致，无间隙，可平移



晶胞  
平行六面体

## 晶胞的二要素:

- 1 晶胞的大小、型式，由 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 三个晶轴及它们间的夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 所确定。
- 2 晶胞的内容，由组成晶胞的原子或分子及它们在晶胞中的位置所决定。

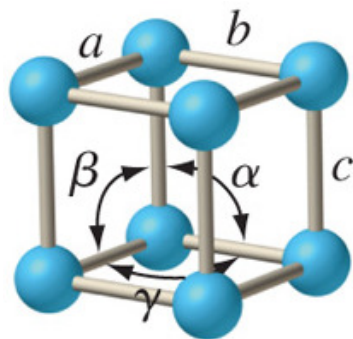
## 2. 晶系

晶体按对称性分为七种晶系，它们的命名依据轴及夹角之间的联系。

七种晶系

晶系	晶胞形状
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90, \gamma = 120^\circ$
三方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90^\circ$
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



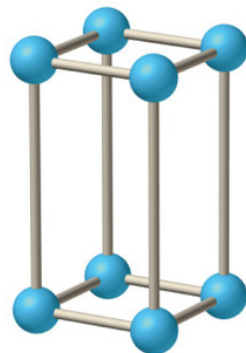


立方

$$a=b=c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

实例: Cu, NaCl

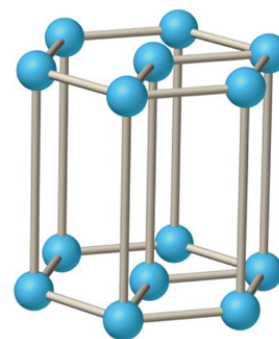


四方

$$a=b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

实例: Sn, SnCl<sub>2</sub>

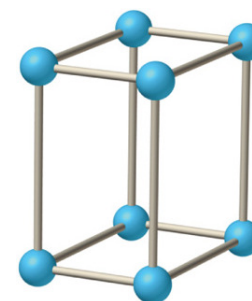


六方

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$$

实例: Mg, AgI

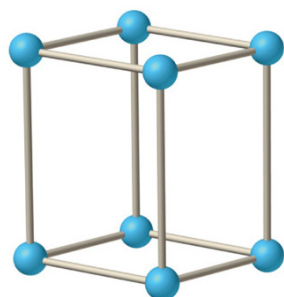


正交

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

实例: I<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>

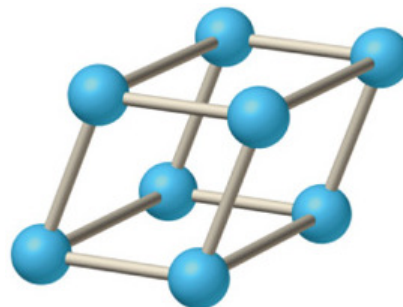


单斜

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$$

实例: S, KClO<sub>3</sub>

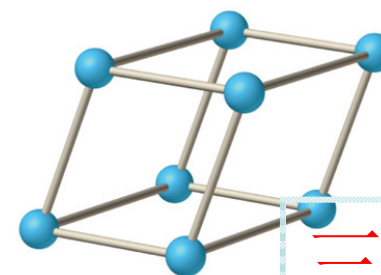


菱方

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

实例: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>



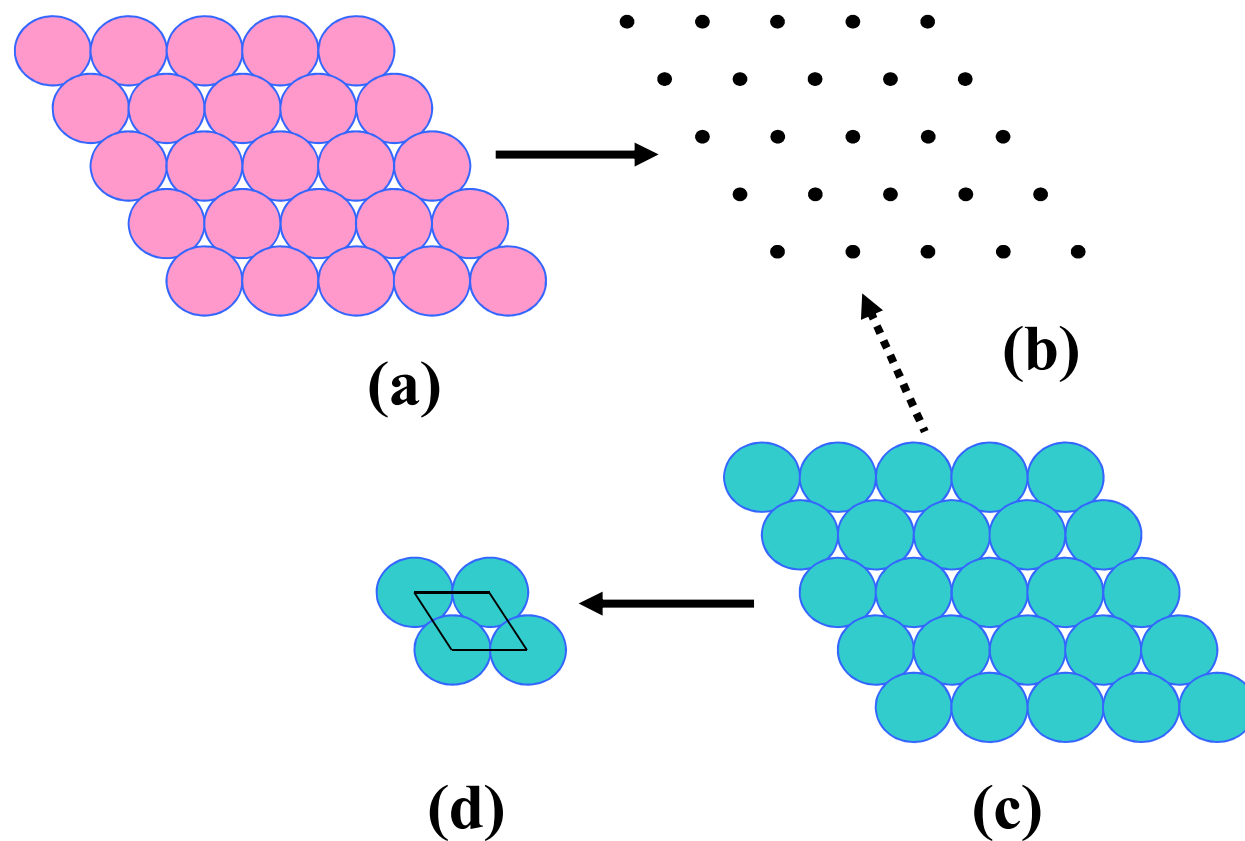
三斜

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$$

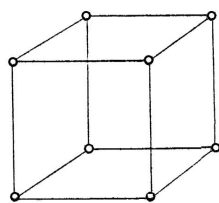
实例: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O

### 3 晶格

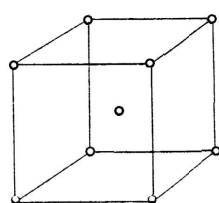


以几何上的点代表晶体内结构重复单元，晶体内原子或分子的规则排布用点阵可表示，该点阵称为晶格。

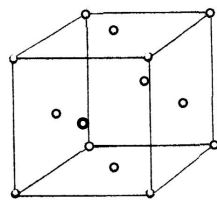
# 14 种布拉维点阵型式



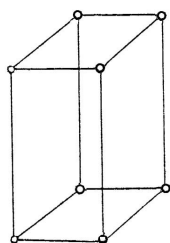
(a) 简单立方



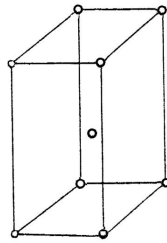
(b) 体心立方



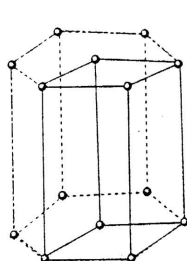
(c) 面心立方



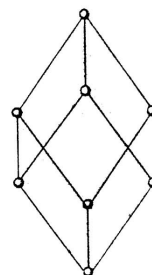
(d) 简单四方



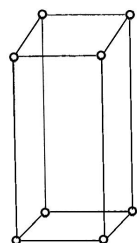
(e) 体心四方



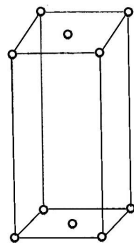
(f) 简单六方



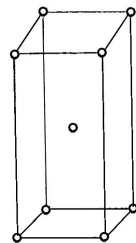
(g) 简单菱形



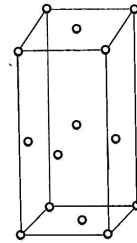
(h) 简单正交



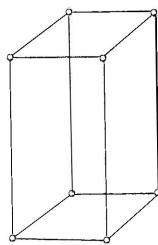
(i) 底心正交



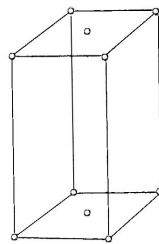
(j) 体心正交



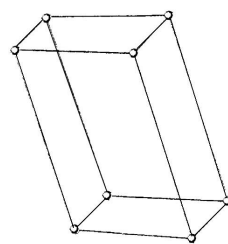
(k) 面心正交



(l) 简单单斜



(m) 底心单斜



(n) 简单三斜

根据晶体是否有“心”，  
七大晶系又分为14种晶格

P:不带心

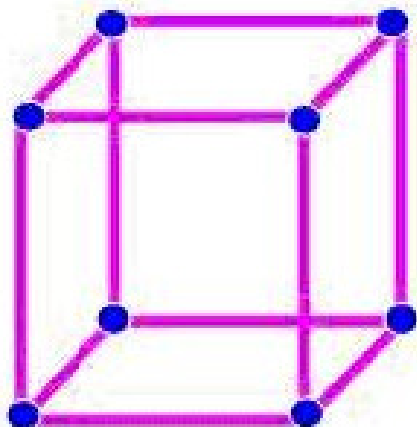
R:斜方,

I: 体心

H:六方

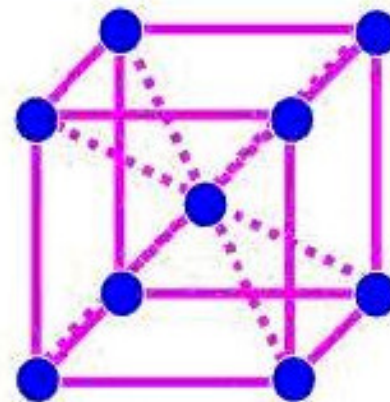
C: 底心

F:面心



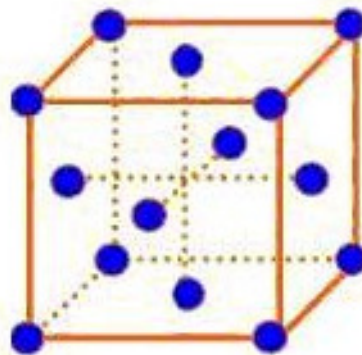
简单立方 (PC)

1个晶格点



立方体心 (BCC)

2个晶格点



立方面心 (FCC) 4个晶格点

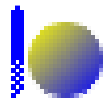
立方晶系的三种晶格

### 3.1.2 单晶、微晶与多晶固体

**单晶：**由同一点阵贯穿的晶态物质  
重要的材料； 各向异性

**微晶：**仅重复几十个晶胞周期的单晶

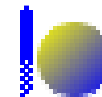
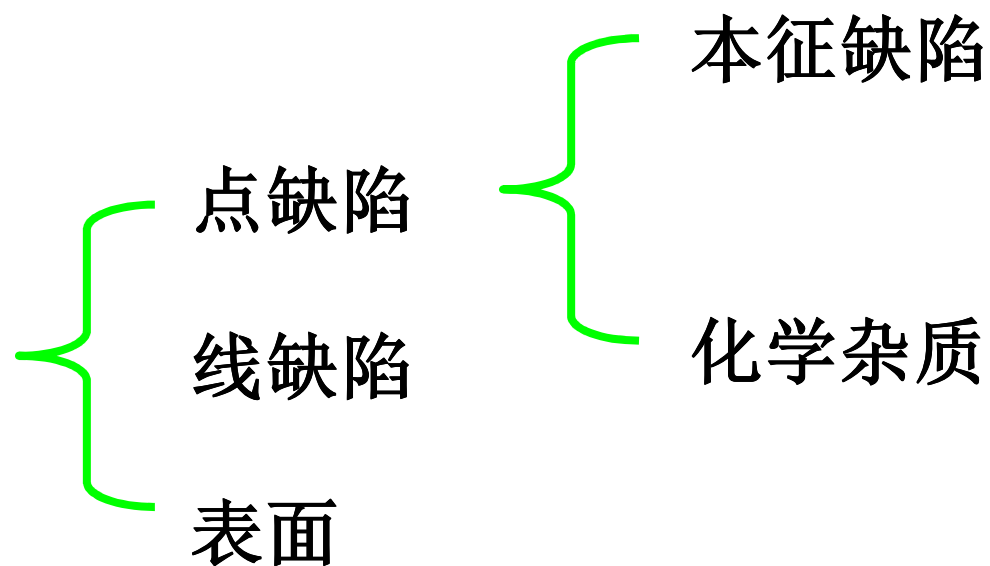
**多晶体：**由许多杂乱无章的排列的小晶体组成  
各向同性





### 3.1.3 晶体缺陷

#### 1 晶体缺陷的类型

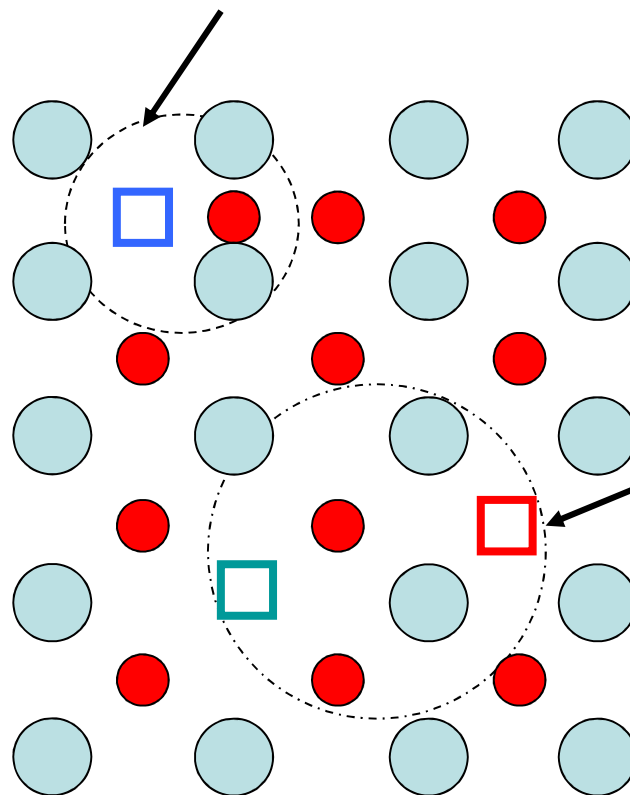


热缺陷或本征缺陷：

随温度增加迅速增加

缺陷是高温下固体物质的结构特点

Frenkel 缺陷：离子离开正常位置，占据相邻间隙位置



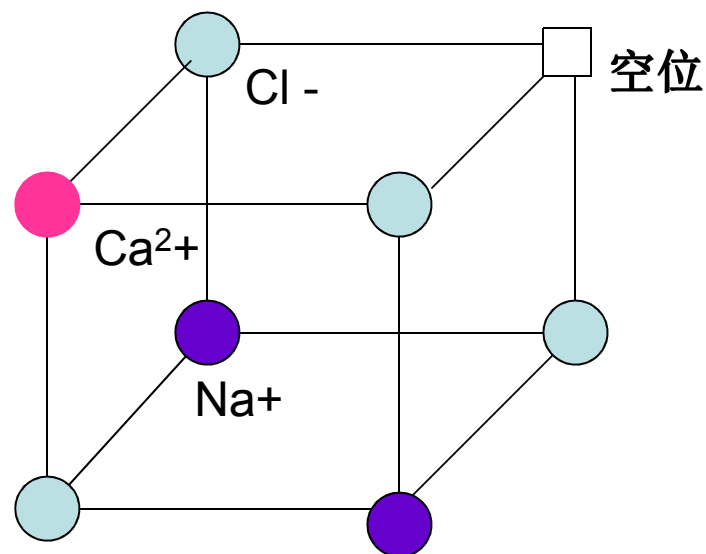
Schottky缺陷：

存在数量相同的阴阳离子空位

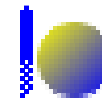
本征缺陷

不等性取代引入不等价离子，  
为维持电荷平衡产生缺陷。

非整比化合物



NaCl中取代与空位



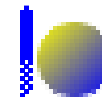
## 2 晶体缺陷与性质

缺陷位置能量较高，对晶体性质有重要影响

导电性质的影响

光学性质的影响

催化性质的影响



## § 3.2 晶体的类型与结构

### § 3.2.1 金属晶体

### § 3.2.2 离子晶体

### § 3.2.3 共价晶体

### § 3.2.4 分子晶体



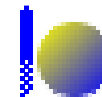
晶体的分类：按晶体内存在的作用力划分

**金属晶体**：原子通过金属键结合产生的晶体。

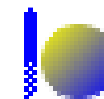
**离子晶体**：阴阳离子通过静电相互作用形成的晶体。

**分子晶体**：通过分子间范德华力所产生的晶体。

**共价晶体**：原子通过共价键连接形成的网络晶体。

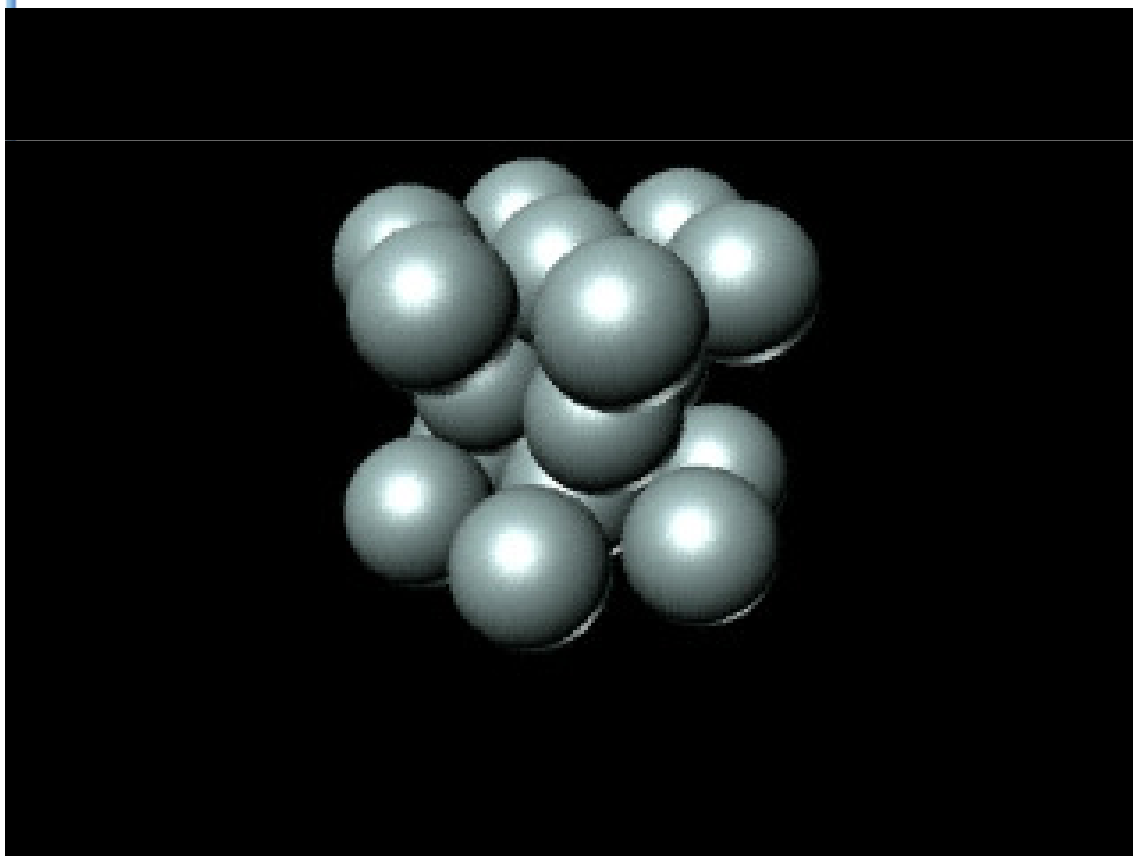
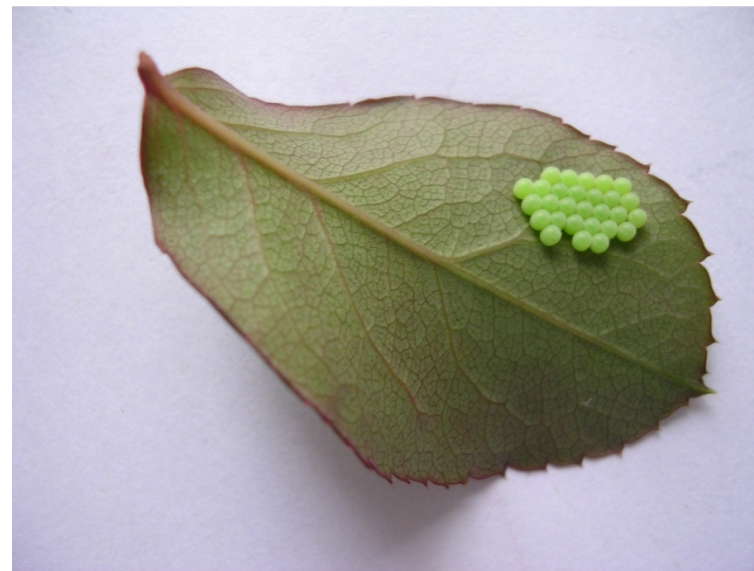


	组成 粒子	粒子间 作用力	物理性质			例
			熔沸点	硬度	熔融导电性	
金属晶体	原子 离子	金属键	高低	大小	好	Cr, K
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	SiO <sub>2</sub>
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
分子晶体	分子	分子间 力	低	小	差	干冰



# 球的密堆积

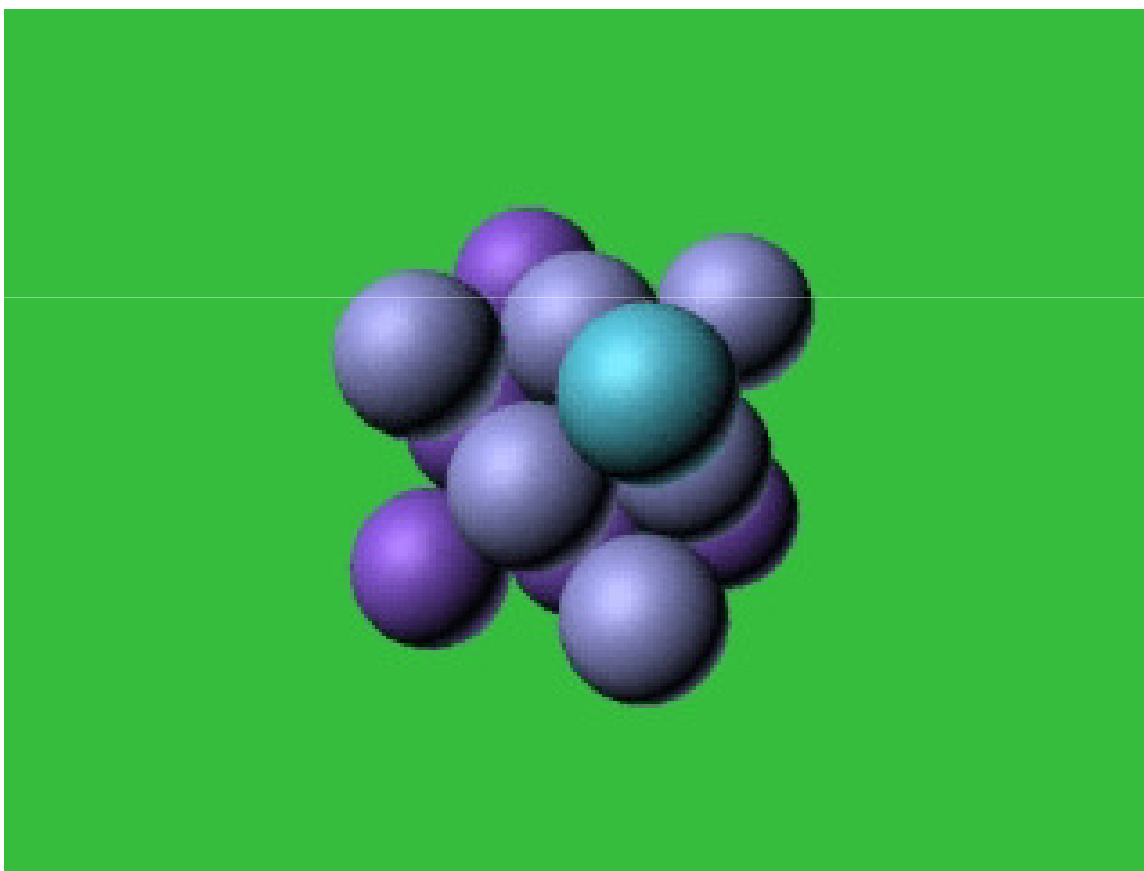
(1)六方密堆积：  
(hexagonal closest  
packing, hcp)



同层每个球周围有六个球，第三层与第一层对齐，形成ABAB…排列方式

配位数： 12

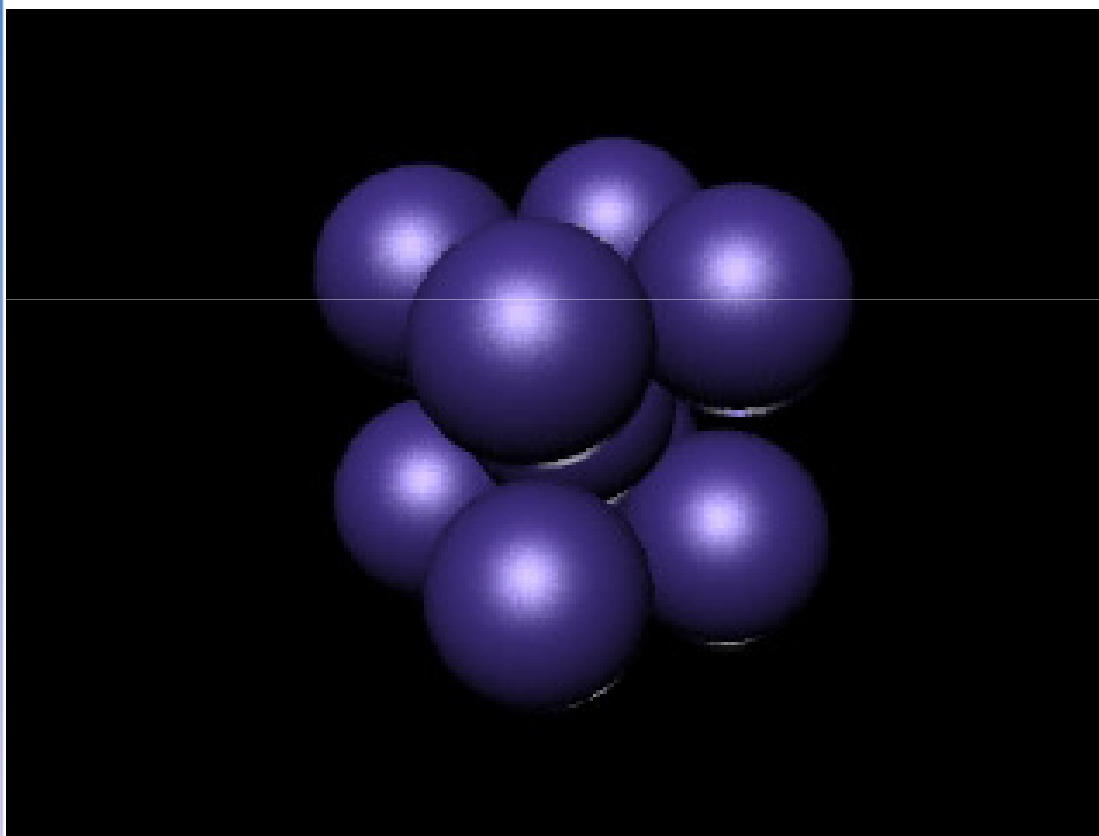
## (2)面心立方密堆积:(cubic closest packing,ccp)



第三层与第一层不是对齐的，有错位，以ABCABC…方式排列。

配位数：**12**

### (3)体心立方堆积:(body centered cubic packing,bcc)

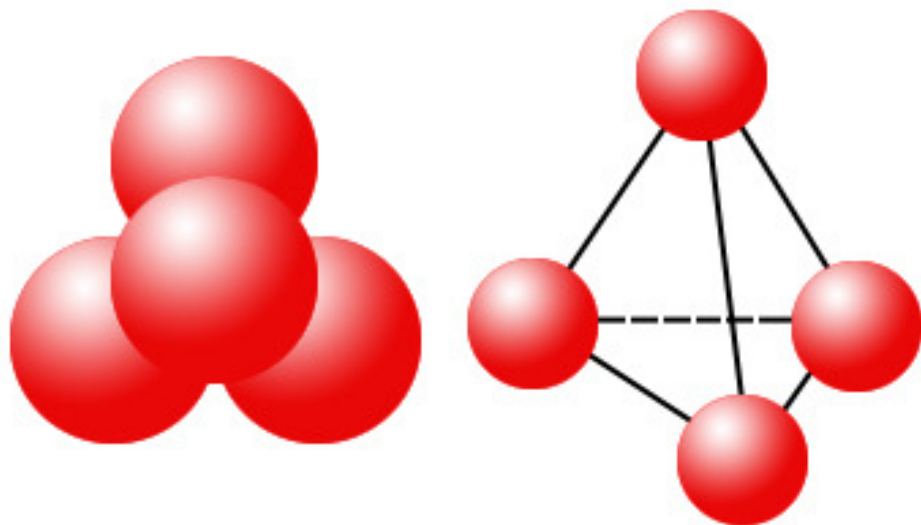


立方体的  
中心和8个顶角  
各为一个球占  
据。

配位数: 8



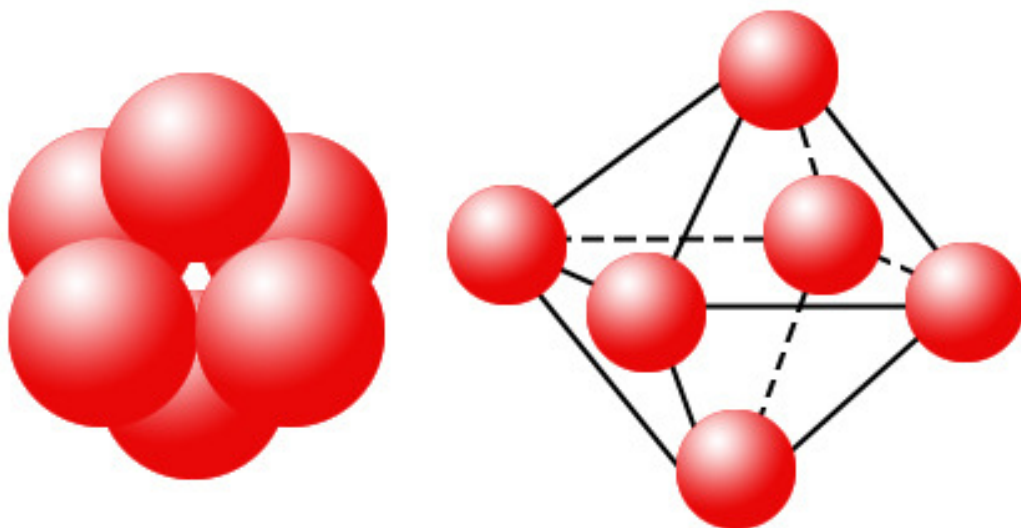
- 四面体空隙:



一层的三个球与  
上或下层密堆积  
的球间的空隙

密堆积结构  
中存在许多  
空隙

- 八面体空隙:



一层的三个球  
与错位排列的  
另一层三个球  
间的空隙

### § 3.2.1 金属晶体

**金属晶体(metallic crystal):**由金属原子或正离子排列在晶格结点上，以金属键结合而构成的晶体。

**结构特征：**等径球的紧密堆积，配位数高，晶体中没有独立的分子存在。

金属晶体中粒子的排列方式常见的有三种：

六方密堆积(Hexagonal close Packing);

面心立方密堆积(Face-centred Cubic clode  
Packing);

体心立方堆积(Body-centred Cubic Packing)。

**特征物性：**具有良好的导电性、导热性和延展性，金属光泽。熔、沸点，硬度差异较大。

### § 3.2.2 离子晶体

**离子晶体(ionic crystal):** 正、负离子交替排列在晶格结点上, 相互间以离子键结合而构成的晶体。

**结构特征:** 配位数高, 晶体中没有独立的分子存在。离子在晶体中采取紧密堆积方式。

负离子: 大球, 密堆积, 形成空隙。

正离子: 小球, 填充空隙。

规则: 阴阳离子相互接触稳定;

配位数大, 稳定。

## 三种典型的离子晶体

### NaCl型

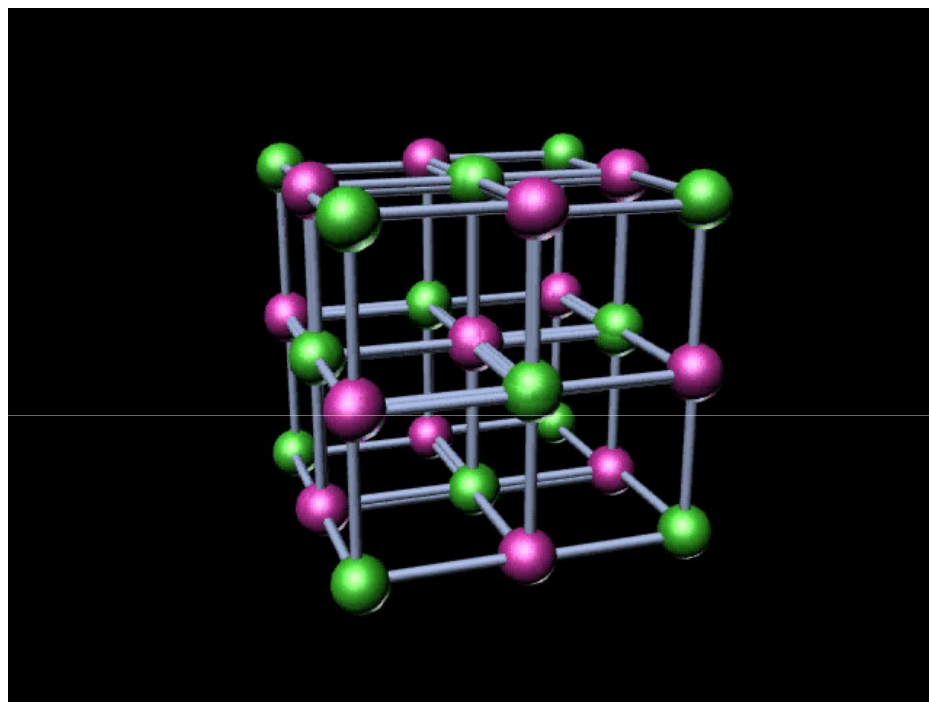
晶格：面心立方

配位比： 6:6

晶胞中离子的个数：

(红球— $\text{Na}^+$ ，

绿球— $\text{Cl}^-$ )



$$\text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{ 个} \quad \text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ 个}$$





食盐晶体

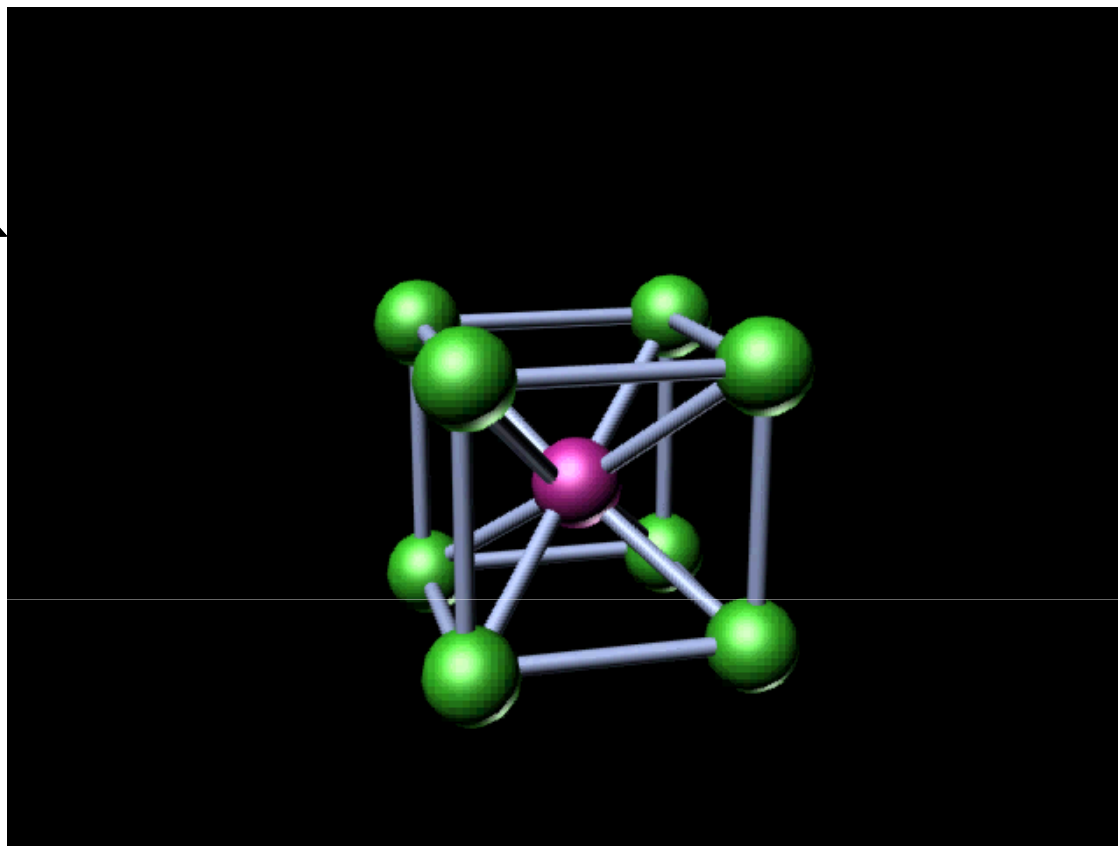
## CsCl型

晶格:简单立方

配位比: 8:8

(红球— $\text{Cs}^+$ ,

绿球— $\text{Cl}^-$ )



晶胞中离子的个数:

$$\text{Cs}^+ : 1\text{个}$$

$$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} = 1\text{个}$$



氯化铯 $\text{CsCl}$

## ZnS型(立方型)

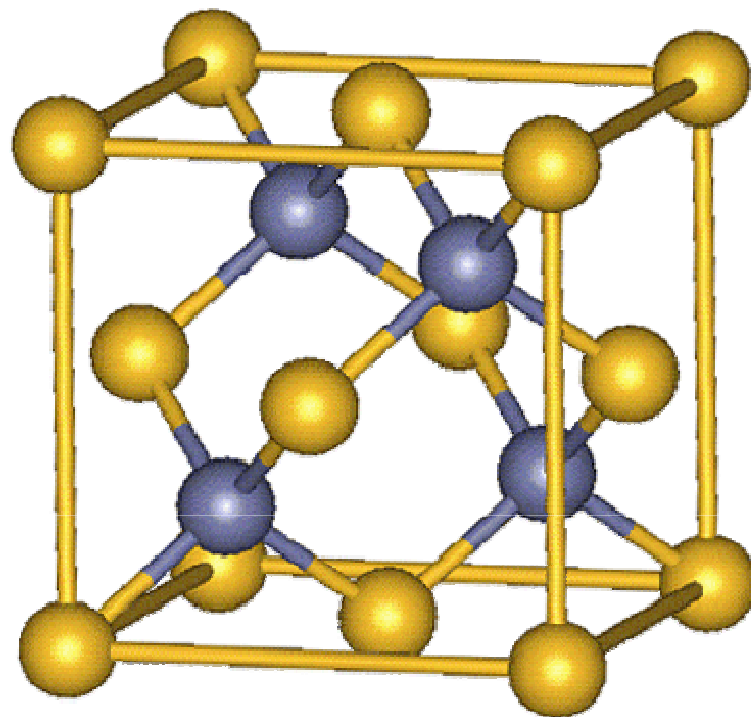
晶格：面心立方

配位比：4:4

(红球— $\text{Zn}^{2+}$ ，

绿球— $\text{S}^{2-}$ )

晶胞中离子的个数：



$$\text{Zn}^{2+} : 4 \text{ 个}$$

$$\text{S}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4 \text{ 个}$$



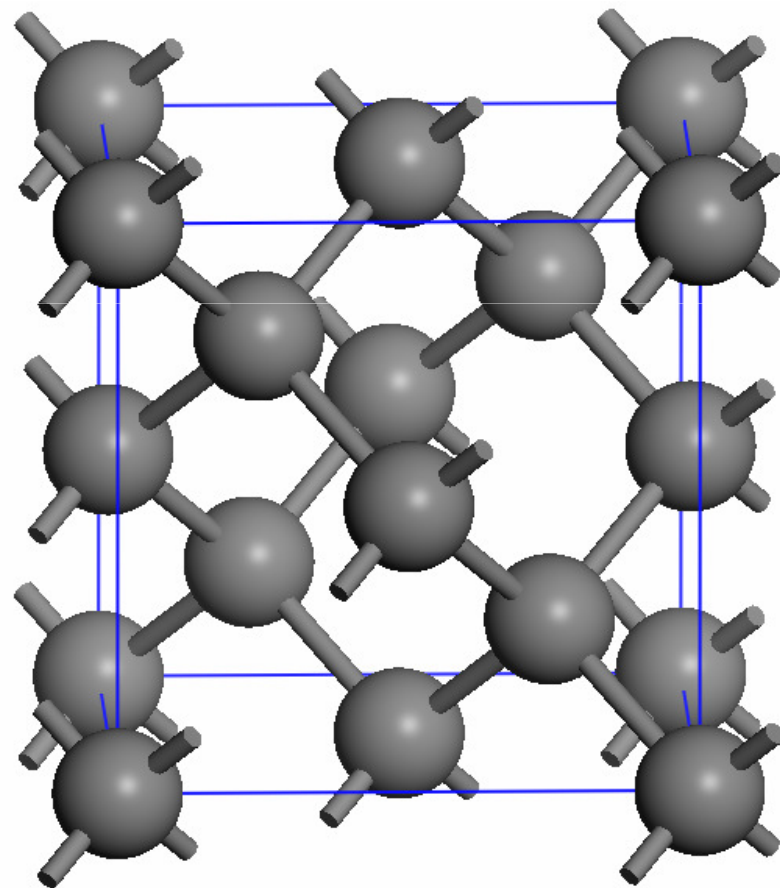
闪锌矿

### § 3.2.3 共价晶体

**原子晶体(atom crystal):**由原子排列在晶格结点上，相互间以共价键结合而构成的晶体。

**结构特征：**共价键有方向性和饱和性，不是紧密堆积，配位数低。晶体中没有独立的分子存在。

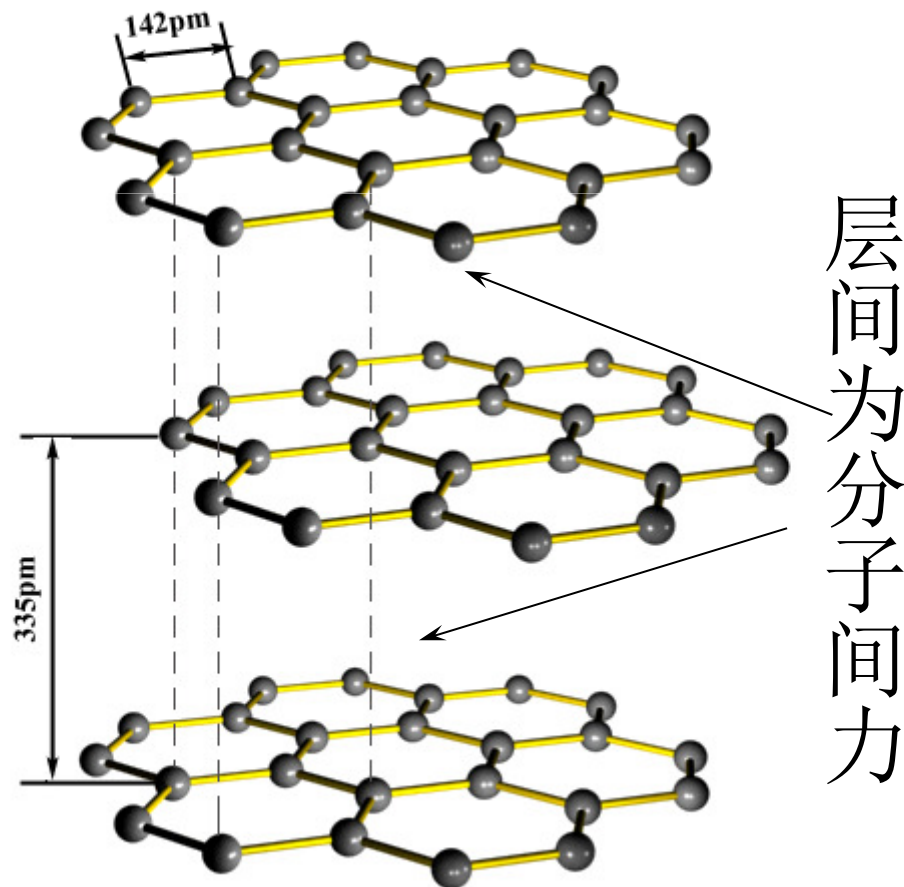
**例如：金刚石晶体**



金刚石结构

## 石墨具有层状结构 (层状晶体)

同一层：C-C 键长为142pm，C 原子 $sp^2$ 杂化，与周围三个 C 原子形成3个 $\sigma$ 键，键角：120°

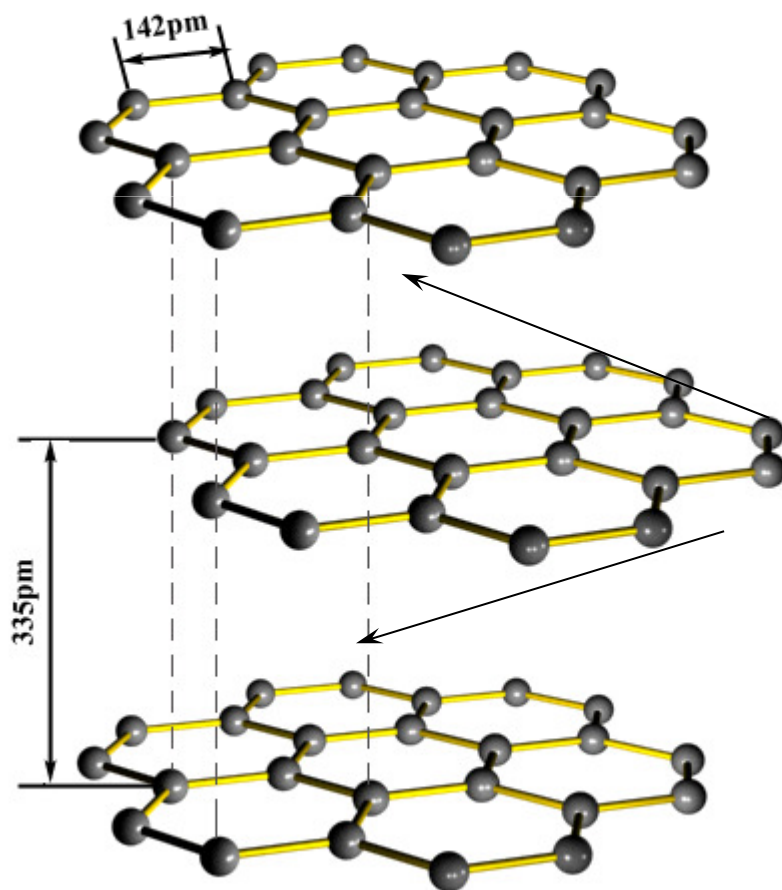


每个 C 原子还有一  
2p 轨道，垂直于  
 $sp^2$  杂化轨道平面，  
形成 $\pi$ 键，这种包含着  
很多原子的 $\pi$ 键称为  
**大 $\pi$ 键**



## 石墨具有层状结构 (层状晶体)

层与层间：距离为 340pm  
靠分子间力结合起来



层间为分子间力

石墨晶体既有共价键，又有分子间力，是混合键型的晶体

思考：

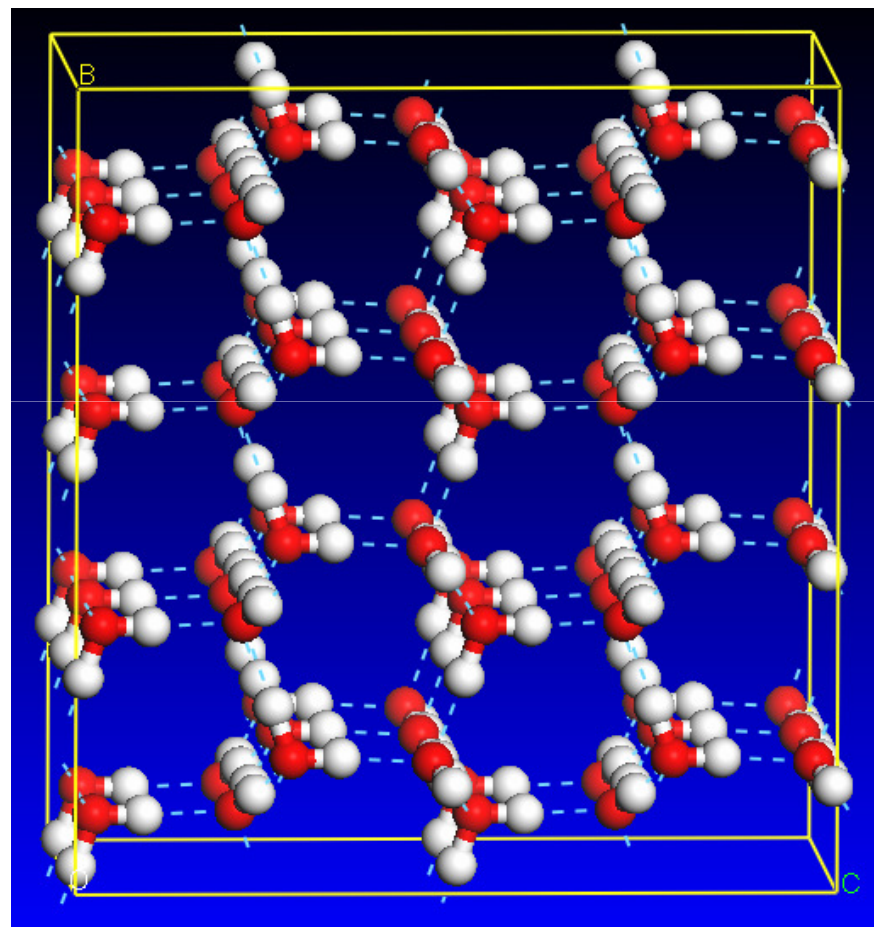
石墨具有良好的导电传热性，又常用作润滑剂，各与什么结构有关？

### § 3.2.4 分子晶体

分子本身为球状或旋转呈球状如 $\text{CH}_4$ 晶体一般都具有HCP或CCP

分子晶体内原子或分子通过分子间作用力结合

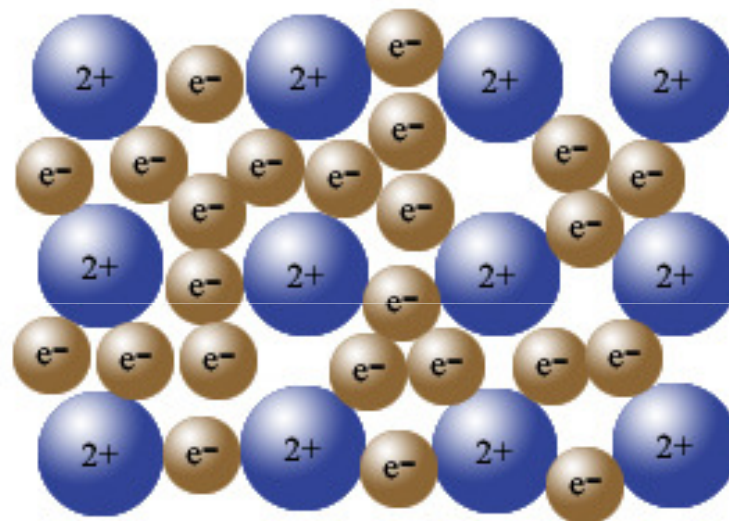
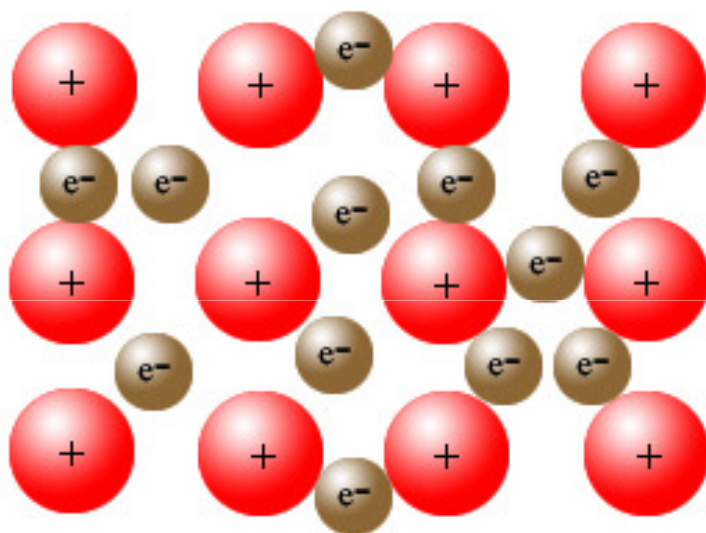
因这些作用力弱，导致其柔软，熔点低



冰的空旷结构

### 3.3.1 金属的电子海模型

#### 1. 电子海模型

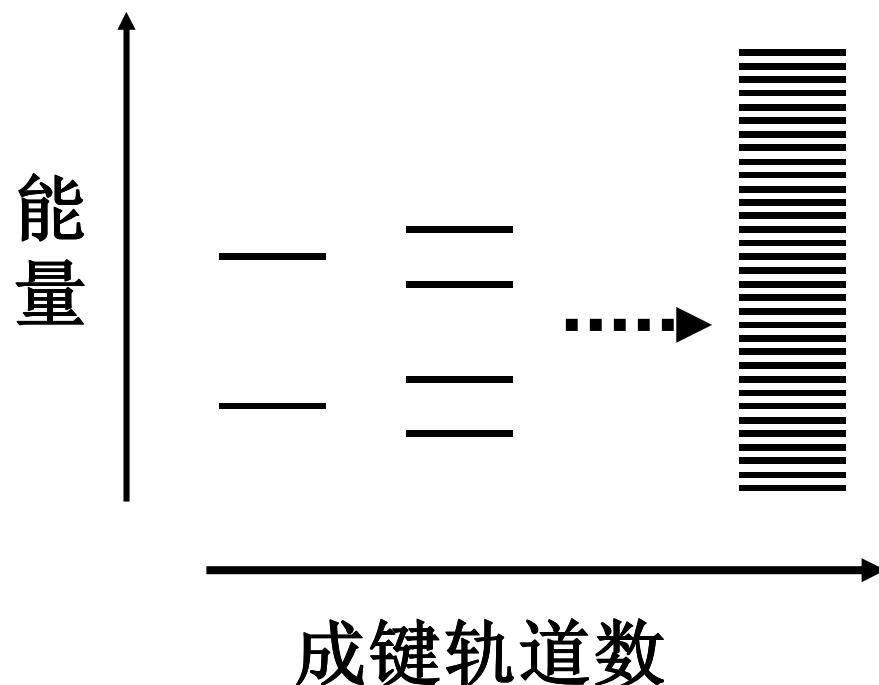


电子海模型与金属的性质：

导电； 导热； 延展性

### 3.3.2 能带理论

金属键的量子力学模型称为能带理论，它是在分子轨道理论的基础上发展起来的



将金属晶体看作一个巨大分子，结合在一起的无数个金属原子形成无数条分子轨道。

而轨道间能级非常接近，几乎形成连续的能带

能带理论中的一些重要概念:

能带(energy band): 一组连续状态的分子轨道

导带(conduction band):

没有被占据, 电子在其中能自由运动的轨道

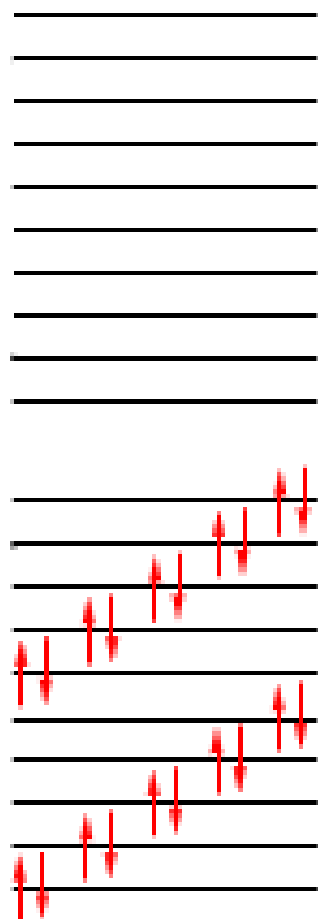
价带(valence band):

部分填充的轨道

金属中相邻的能带有  
时可以互相重叠.

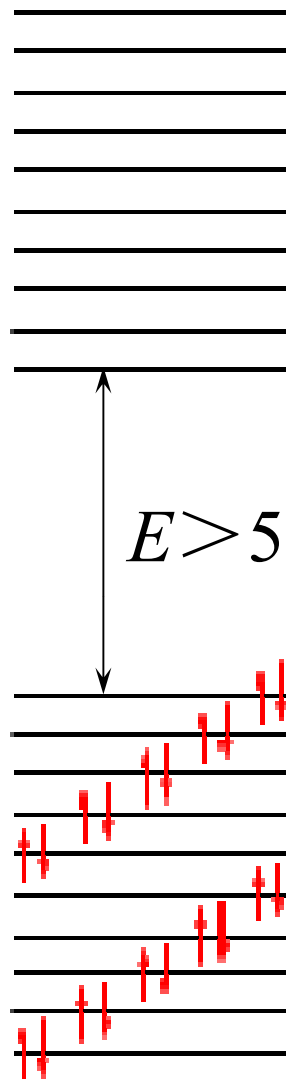
能带理论与金属的性质:  
导电; 熔点; 硬度。

导带



导体

导带

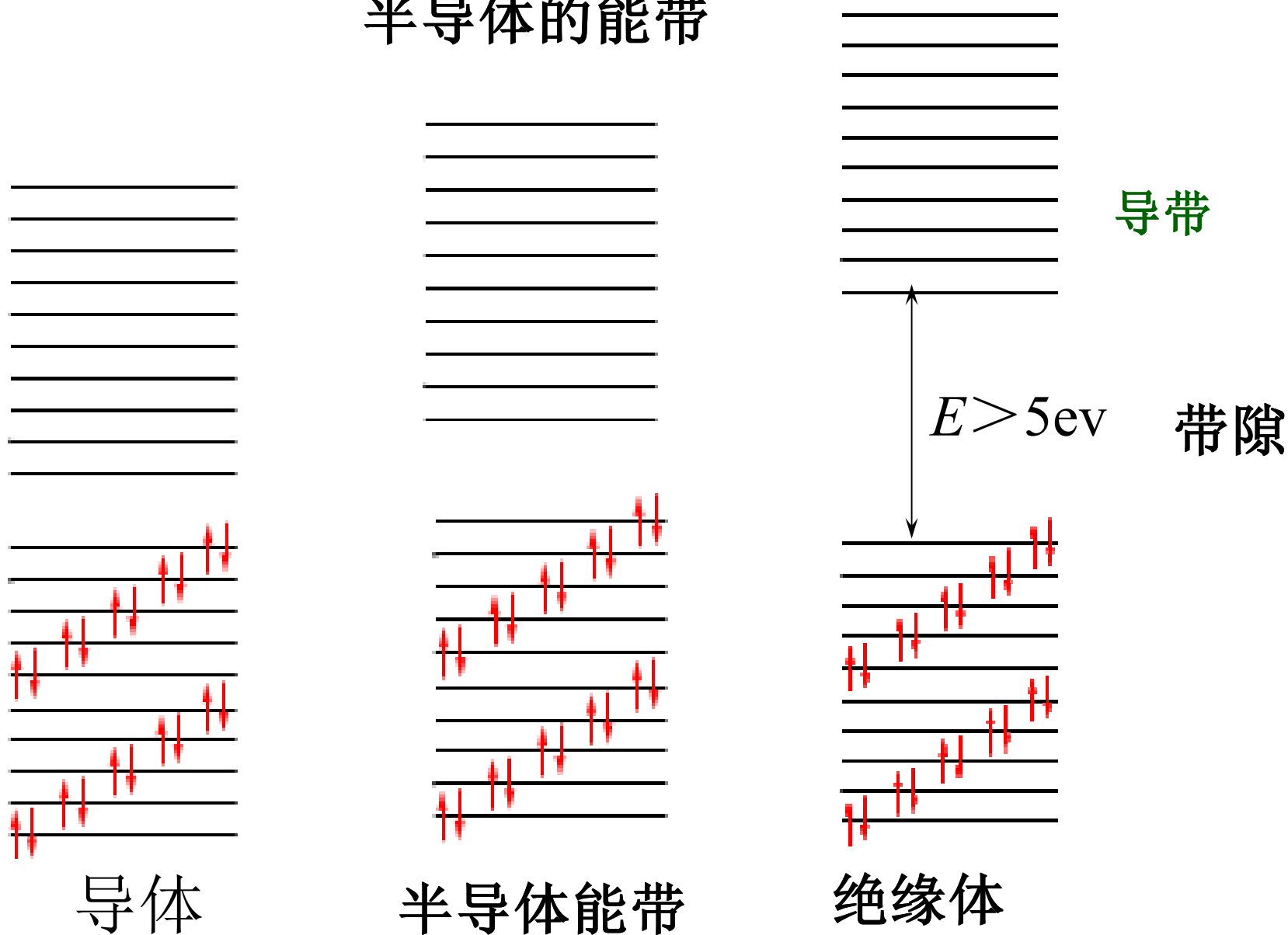


绝缘体



## 3.3.2 半导体的成键

### 半导体的能带



## 第四主族单质带隙与性质

---

元 素	带隙(kJ/mol)	电学性质
C(金刚石)	520	绝缘体
Si	107	半导体
Ge	65	半导体
Sn (灰锡)	8	半导体
Sn	0	金 属
Pb	0	金 属

---

## § 3.4 晶体的性质及应用

### 3.4.1 晶体的性质

### 3.4.2 晶体材料的应用

### 3.4.1 晶体的性质

#### 1 晶体的特性:

均匀性与各向异性

自范性

具有确定的熔点

#### 2 晶体的物理性质

导电性

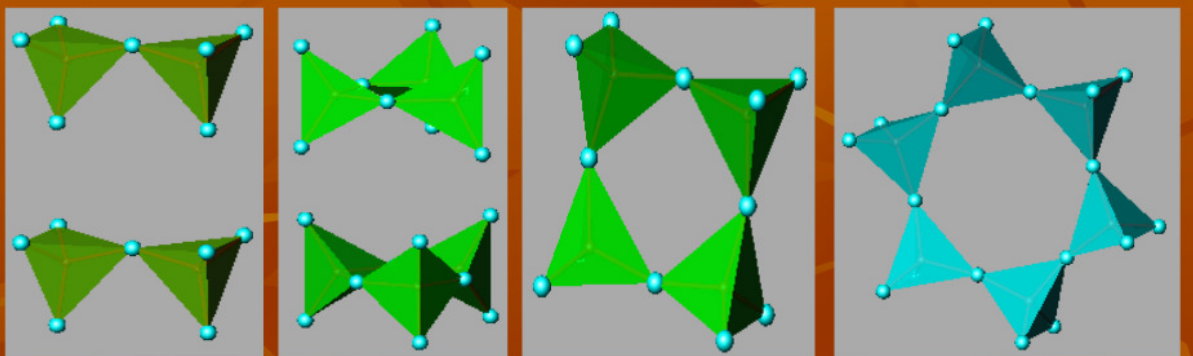
硬度

熔点

### 3.4.2 晶体材料的应用

#### 陶瓷材料

陶瓷	普通陶瓷 (传统陶瓷)	以天然硅酸盐(黏土、石英、长石)为原料, 高温烧结而成。
	特种陶瓷 (新型陶瓷、 技术陶瓷、 精细陶瓷)	以非硅酸盐类化工原料或人工合成原料, 如氧化物(氧化铝、氧化锆、氧化钛等) 和非氧化物(氮化硅、碳化硼等) 制造。



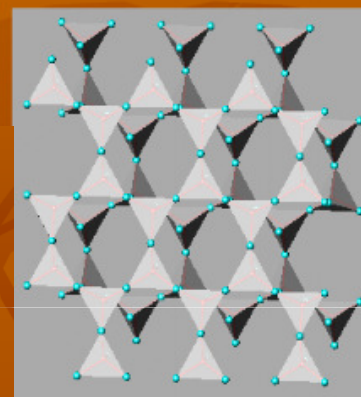
岛状

三方环

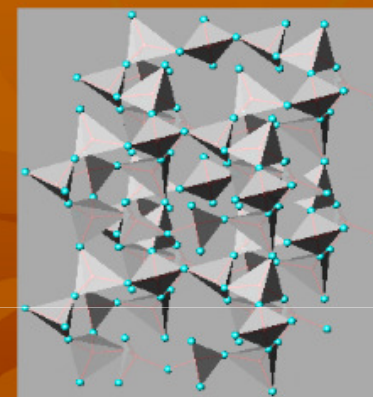
四方环

六方环

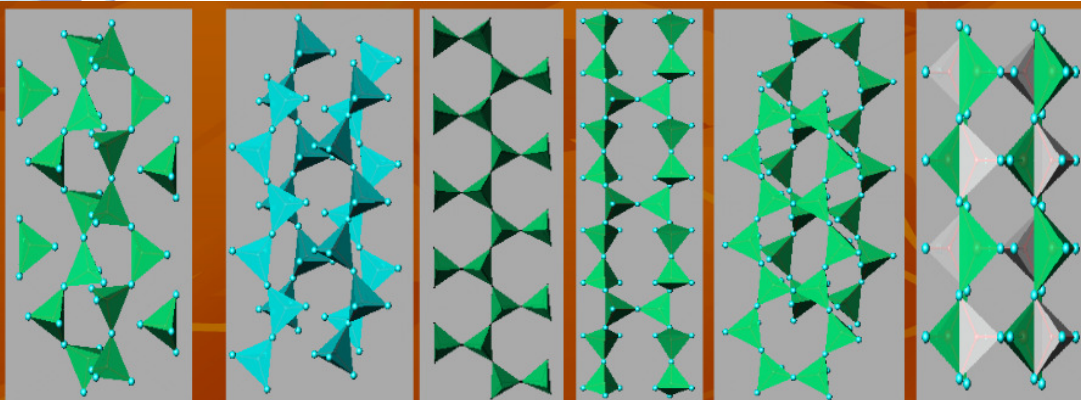
陶瓷材料中以共价键和离子键为主要结合键。以氧化物和硅酸盐为主，其中硅酸盐矿物在自然界中分布极为广泛。已知的硅酸盐矿物有600多种，约占已知矿物种的1/4，占地壳岩石圈总质量的85%。在硅酸盐结构中，每个Si原子一般为四个O原子包围，构成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，即硅氧骨干，它是硅酸盐的基本构造单位。



层状

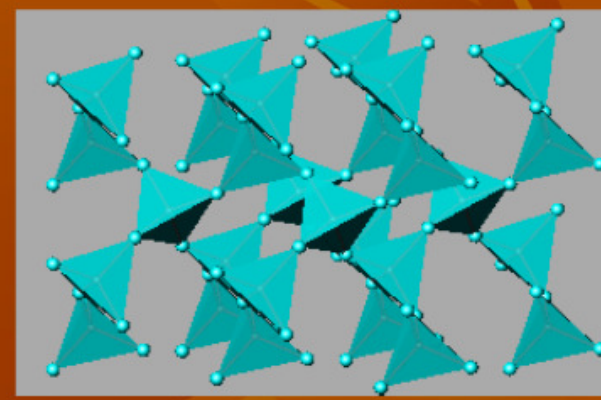


长石架状硅氧骨干



单链

双链



石英架状