

目 录

第一章 绪论

- § 1-1 固体化学的任务..... (1)
- § 1-2 固体物质的分类..... (3)

第二章 离子键和离子晶体 (10)

- § 2-1 几种典型的离子晶体结构..... (10)
- § 2-2 点阵能..... (12)
- § 2-3 晶体中的离子半径..... (19)
- § 2-4 密堆积原理..... (28)
- § 2-5 热化学计算用于预测离子化合物..... (36)
- § 2-6 含有共价键成分的离子键..... (38)
- 习 题 (41)

第三章 共价键和原子晶体 (44)

- § 3-1 价键理论..... (45)
- § 3-2 分子轨道理论..... (48)
- § 3-3 共价键的对称性..... (53)
- § 3-4 双原子分子..... (53)
- § 3-5 杂化轨道..... (57)
- § 3-6 共价键晶体的结构..... (59)
- § 3-7 硅酸盐的结构..... (62)
- 习 题 (67)

第四章 金属键和金属晶体 (69)

- § 4-1 金属的自由电子模型..... (69)
- § 4-2 金属的近自由电子论..... (72)

§ 4-3	金属中电子的分布	(75)
§ 4-4	布洛赫函数	(79)
§ 4-5	布里渊区和能带	(81)
§ 4-6	原子能级和晶体能带间的联系	(85)
§ 4-7	导体、绝缘体和半导体的能带论	(88)
§ 4-8	半导体能带隙和本征载流子浓度	(92)
	习 题	(97)
第五章 固体中的点缺陷		(99)
§ 5-1	缺陷的分类	(100)
§ 5-2	缺陷的表示符号	(104)
§ 5-3	本征缺陷	(106)
§ 5-4	杂质缺陷	(109)
§ 5-5	电子和空穴	(111)
§ 5-6	点缺陷的局域能级	(118)
§ 5-7	缺陷的缔合	(121)
§ 5-8	价键和点缺陷	(124)
	习 题	(134)
第六章 缺陷的类化学平衡		(136)
§ 6-1	缺陷的化学平衡	(138)
§ 6-2	非整比化合物	(140)
§ 6-2-1	晶体的点缺陷和化学整比性	(142)
§ 6-3	点缺陷的实验测定	(144)
§ 6-4	固体中低浓度点缺陷的控制	(152)
§ 6-5	本征缺陷的生成和质量作用定律	(156)
§ 6-6	缺陷平衡常数的测定	(162)
§ 6-7	杂质缺陷和质量作用定律	(165)
	习 题	(170)
第七章 固体中的扩散		(172)
§ 7-1	绪 言	(172)

§ 7-2	固体中扩散的机理	(175)
§ 7-3	空位扩散和自扩散	(181)
§ 7-4	互扩散	(186)
§ 7-5	相关系数	(188)
§ 7-6	扩散和离子导电	(190)
§ 7-7	费克第二定律	(194)
§ 7-8	固体中扩散的实例	(198)
§ 7-9	固体中扩散系数的实验测定	(200)
习 题		(201)
第八章	固相反应	(204)
§ 8-1	概 论	(204)
§ 8-1-1	热分解反应	(207)
§ 8-1-2	固-固相反应	(208)
§ 8-2	单一物相中的反应	(212)
§ 8-3	多相体系中的反应	(217)
§ 8-4	粉末反应	(221)
§ 8-5	烧结反应	(223)
§ 8-6	固相的复分解反应	(225)
§ 8-7	有气体参加的固相反应	(227)
习 题		(234)
第九章	固体表面化学	(237)
§ 9-1	绪 言	(237)
§ 9-2	表面的热力学性质	(239)
§ 9-3	比表面自由能的估算	(242)
§ 9-4	表面上的扩散	(245)
§ 9-5	表面的蒸发和凝聚	(246)
§ 9-6	气体在固体表面上的吸附	(249)
§ 9-7	表面化学反应	(256)
§ 9-8	表面的电子结构	(258)
习 题		(261)

第十章 固体的光学性质(263)

§ 10-1 无机绝缘体的光吸收(263)

§ 10-1-1 绝缘体中杂质的光吸收(265)

§ 10-2 碱金属卤化物晶体的色中心(268)

§ 10-3 半导体的光学性质(271)

§ 10-4 掺杂半导体的光学性质(274)

§ 10-4-1 $p-n$ 结的辐射过程(276)

§ 10-5 光导电现象(277)

§ 10-6 晶体的发光(281)

§ 10-6-1 发光中心(281)

§ 10-6-2 位形坐标图(285)

习 题(289)

第十一章 相平衡和晶体制备(290)

§ 11-1 相律(290)

§ 11-2 一组分体系的相图(293)

§ 11-2-1 有晶形转变的一组分体系(296)

§ 11-2-2 有介稳物相的一组分体系(298)

§ 11-3 二组分体系的相图(300)

§ 11-3-1 完全互溶的二组分体系(300)

§ 11-3-2 有低共熔点的完全不互溶的二组分体系(302)

§ 11-3-3 有低共熔点的部分互溶的二组分体系(303)

§ 11-3-4 有转熔(包晶)反应的部分互溶的二组分体系(304)

§ 11-3-5 生成同成分熔融化合物的二组分体系(305)

§ 11-3-6 生成异成分熔融化合物的二组分体系(308)

§ 11-4 单晶的制备(310)

§ 11-4-1 由纯物质生长单晶(311)

§ 11-4-1-1 提拉法(311)

§ 11-4-1-2 坩埚下降法(312)

§ 11-4-1-3 无坩埚区熔法(313)

§ 11-4-1-4 焙熔法	(314)
§ 11-4-2 由溶液中生长单晶	(315)
§ 11-4-3 由助熔剂熔体中生长单晶	(319)
§ 11-4-4 水热法生长单晶	(321)
§ 11-4-5 在气相中生长单晶	(323)
§ 11-4-5-1 升华法	(323)
§ 11-4-5-2 化学气相输运法	(324)
§ 11-4-5-3 气相分解法	(328)
§ 11-4-6 气-液-固相生长法	(329)
§ 11-5 晶体的掺杂	(330)
习 题	(331)

第十二章 固体化学中的实验方法 (334)

§ 12-1 物质的提纯	(334)
§ 12-1-1 重结晶法	(336)
§ 12-1-2 化学沉淀法	(337)
§ 12-1-3 离子交换法和吸附色层法	(338)
§ 12-1-4 溶剂萃取法	(339)
§ 12-2 固体物质的组成分析	(340)
§ 12-2-1 湿法化学分析	(341)
§ 12-2-2 分光光度法	(342)
§ 12-2-3 中子活化分析	(344)
§ 12-2-4 X射线荧光光谱	(345)
§ 12-2-5 X射线激发光学荧光光谱	(346)
§ 12-2-6 电子探针X射线微区分析	(347)
§ 12-2-7 火花源质谱	(350)
§ 12-2-8 离子探针微区分析	(351)
§ 12-3 固体物质的结构分析	(353)
§ 12-3-1 光学法测定固体的形貌和光学特性	(354)
§ 12-3-2 固体表面的鉴定	(355)
§ 12-3-3 固体颗粒的大小和形状	(356)
§ 12-3-4 X射线衍射	(358)

§ 12-3-5	低能电子衍射	(365)
§ 12-3-6	俄歇电子能谱	(368)
§ 12-3-7	光电子能谱	(370)
§ 12-3-8	透射电子显微镜	(371)
§ 12-3-9	扫描电子显微镜	(373)
§ 12-3-10	核磁共振波谱	(375)
§ 12-3-11	电子自旋共振波谱	(378)
§ 12-3-12	红外光谱和拉曼光谱	(380)
习 题		(385)
附录1	物理和化学常数	(386)
附录2	分子能量单位	(387)
附录3	SI基本单位的名称和符号	(387)
附录4	某些SI导出单位的名称、符号和定义	(388)
附录5	非SI单位换算为SI单位的换算系数	(389)
附录6	固体化学参考书目	(389)

第一章 绪 论

§ 1-1 固体化学的任务

固体化学是研究固体物质（包括材料）的制备、组成、结构和性质的科学。它的形成和发展是最近几十年的事，是同现代科学技术的发展和需要密切相关的。虽然早在本世纪20年代就已经开始研究有固体物质参加的化学反应，但由于当时的研究课题有限，又缺少探测固相内部微量组分和微观结构的实验手段，所以固体化学的发展比较缓慢，到了60年代，一些新技术领域的兴起，要求越来越多的具有特殊性能的固体材料，化学家积极地参加了各种结构材料及功能材料的研究；新技术又向化学家提供了各种现代化的实验手段（如各种能谱、波谱和电镜等），使之能够深入认识固体物质的体相内和表面上的组成和结构，测试其物理和化学性质，这时固体化学才开始了一个蓬勃发展的新阶段。

我们知道，材料是人类各个历史阶段的里程碑，是社会进步的物质基础，也是世界文明得以继续发展的关键。能源、信息和材料是现代文明的三大支柱，而材料又是能源和信息的物质基础。材料是指包括金属、无机非金属和有机高分子在内的各类化学物质，主要是固态物质，它们构成了现代发达社会的物质基础。例如，化石能源供不应求，而每秒射到地面上的太阳光的能量为31万千焦，相当于世界发电量的十几万倍，每平方米上相当于

0.2—1千瓦。新的能源工业要求能有效地利用太阳能，就需要解决制备高效和稳定的光电或光化学能量转换材料的问题。航天技术要求能抗氧化、耐辐射和耐腐融的高温高强度的陶瓷或复合材料。信息的产生、传输、收集、处理、存贮和显示等技术需要多种激光、光导、换能以及传感材料，而且要具备单色性好、强度高、信息容量大、灵敏度高特性。半导体晶体硅的问世以及在硅晶体上发展起来的集成电路，已经形成了年产值达数百亿美元的工业，开创了一个信息时代，并正在加速人类文明历史的进程。固体材料的化学特性的研究和应用也是很重要的，目前大约有70%的化学工业生产是依靠具有特定表面化学活性的催化剂来进行的。

固体化学和固体物理以及材料工程学等学科互相交叉渗透，互相补充配合，而形成了现代固体科学和技术，共同担负着解决新材料的科学技术问题。其中固体物理侧重研究构成固体物质的原子、离子及电子的运动和相互作用，提出各种模型和理论，以阐明固体的结构和物性。固体化学则着重研究实际固体物质的化学反应、合成方法、晶体生长、化学组成和晶体结构；研究固体中缺陷及其对物质的物理及化学性质的影响等；探索固体物质作为材料实际应用的可能性。材料工程学的任务则是解决如何将固体物质制成可以实际使用的结构和功能材料或器件，使之具有指定的形态（如纤维、薄膜、陶瓷体、集成块等）和规定的结构和性能，如具有特定的热、力、光、电、声、磁、化学活性等功能。固体化学是以固体物理的成就为基础而发展起来的，两门学科的研究内容有许多交叉，但是它们的任务又有明确的分工。一般说来，固体物理强调各类物质的共同规律性，而固体化学则注意固体物质随组成变化的特性；固体物理研究固体中性质的连续变化，固体化学则关心的是由于化学反应而产生的突变；固体物理探索固体性质与结构之间的定量关系，而固体化学着重于对固体性质的定性认识。

固体化学研究的内容很广泛，而且研究课题与固体物理以及其他科学技术互相交叉渗透。从国际性学术刊物《固体化学杂志》的征稿范围可以反映出固体化学的这种状况。该刊规定它所刊载的研究论文是关于固体的化学、结构、热力学、电子学、磁学和光学方面的性质和过程的研究，包括理论性和实验性的研究。

固体化学在我国发展较晚，开展固体化学的研究也有一定的困难。因为化学工作者一般不掌握上述那些边缘科学的知识，也缺少那些实验技术和设备，在一些小的或非综合性的单位里，这种困难会更多一些。但是我们可以充分发挥我国社会主义制度的优越性，在人才的培养上我们可以采取两个办法：现有的化学工作者再学习一些其他科学，特别是固体物理方面的课程，同时有计划地在化学专业或材料科学专业里培养固体化学的学生；在实验技术和设备上可以开展各单位之间的协作，充分利用已有的现代化大型物理仪器。这样就可以迅速地把固体化学在我国建立和发展起来。

§ 1-2 固体物质的分类

从固体材料的化学组成来区分，主要有无机、有机和金属三大类材料。无机固体化学是以研究无机和金属材料为任务的，包括固体单质（硅、碳等）、二元或者多元化合物、金属和合金等。

固体物质可以按照其中原子排列的有序程度，分类为晶态固体和非晶态固体。晶态固体具有长程有序的点阵结构，如氯化钠、砷化镓等，其中的组成原子或基元是处于按一定格式空间排

列的状态。非晶态固体则象液体那样，只在几个原子间距的量级的短程范围内具有原子有序的状态。如玻璃和许多聚合物可以看作是过冷的液体，它们中间的原子的排列是没有一定的格式的。

我们也可以按照固体中原子之间结合力的本质（即化学键）的类型来给固体物质分类，即把固体物质分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体等。

离子晶体

离子晶体是由正、负离子以离子键结合起来的晶体，如NaCl、 Al_2O_3 、MgO等。构成这类晶体的基本质点是正、负离子，它们之间以静电作用力（库仑力）相结合。正、负离子相间排列，互相结合，使异电荷离子之间的吸引力达到最大，同电荷离子之间的排斥力达到最小。

典型的金属元素与非金属元素形成的化合物，如CsI、LiF、FeO等是离子晶体；一些三元或多元化合物，如尖晶石类（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）和钙钛矿类（ CaTiO_3 、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ ）的化合物，也是离子晶体。

离子晶体是为数极多的正、负离子的集合体，晶体中并不存在有单个的分子，上述化学式只是反映相应晶体中的化学组成。离子晶体中的各个离子可以近似地看作是带电的圆球，电荷在球上的分布是均匀对称的，异性离子可以从任何方向互相靠近并结合。因此，决定离子晶体结构的因素就是正、负离子的电荷多少、半径大小以及离子间的最密堆积原则。离子之间的配位数较大。

正、负离子都分别具有一种相应于惰性原子的构型，晶体中没有可以自由运动的电子，而离子又被紧紧地束缚在晶格点上，因此，离子晶体在低温下不导电、不传热，但是它的熔体却可以产生离子导电。某些离子晶体在高温下也可能产生离子导电现象。

象,可见光的能量也不足以使离子的外层电子激发,因此,纯的离子晶体对紫外—可见光是无色透明的。由于离子键能较大,正、负离子之间的结合比较牢固,离子键能约为 $800\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (200千卡/摩尔)。因而离子晶体熔点比较高、硬度也较大,但是当它受到机械力的作用时,离子之间的位置一旦发生滑动,位移仅仅是 $1/2$ 晶胞的长度时,原来的异性离子相间排列就变成同性离子的相邻排列,吸引力就变成推斥力,晶体结构就被破坏。因此,离子晶体比较脆,容易破碎。

共价键晶体 (原子晶体)

无机非金属材料中有许多是共价键晶体,即组成晶体的原子之间是靠共价键结合起来的。例如硅(Si)、金刚石(C)、碳化硅(SiC)、硫化锌(ZnS)、锑化铟(InSb)等,都是属于共价键晶体。原子之间的共价键结合是靠相邻原子电子云的重叠而形成共用电子对,各原子间的共价键有一定的方向性和饱和性,从而规定了原子间结合的方位和配位数。例如,在金刚石中,每个碳原子与其近邻的四个碳原子之间,是按照四面体的中心与四个顶角之间的配位方式而结合起来的。共价晶体的结构稳定,硬度较高。共价键能由中等到很高的都存在,约 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20千卡/摩尔),因此,共价键晶体的熔点由中等到很高都有。成键的电子均束缚在原子之间,不能自由运动,因此,共价键晶体不导电。

金属晶体

组成金属晶体的原子,部分地失去其电子,而以正离子的形式密堆积地排列成点阵结构,游离的电子弥散于整个晶体点阵之中,形成所谓电子云或电子气。整个晶体就是靠这些自由电子与正离子之间的引力结合起来的。金属晶体中原子的排列,主要是由几何因素决定,即原子之间的配置要符合最密堆积的原理,因此,原子的配位数很大,可以由8到12,合金和金属间化合物中的

原子结合也是这样。

由于金属中存在有大量的自由电子，因此，金属具有优良的导电性和传热性。当温度升高时，正离子的热振动激化而干扰自由电子的运动，使金属的电阻加大，金属通常具有正的电阻温度系数。自由电子容易被可见光激发，所以金属不透明而有光泽。金属键没有方向性，正离子之间的相对位置可以改变，而不导致结构的破坏。因此，金属晶体可以接受锻压、切削等加工，虽然发生形变而不破碎。

分子晶体

构成晶体的结构单元是分子，分子内的原子是靠共价键结合，但是分子与分子之间是靠范德华力而结合成晶体。如固态的 N_2 、 H_2 、干冰(固态 CO_2)和 I_2 等都是分子晶体。范德华力是分子偶极矩之间的作用力，也包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。这种范德华力很弱，范德华键能只有 $8kJ \cdot mol^{-1}$ (2千卡/摩尔)，因此，这类分子晶体的熔点均较低，在室温下已经是气体或是很容易升华的固体(如碘)，它们的质地软，可以压缩，也不导电。这类晶体很少有什么实际的技术用途。我们这里指的是以范德华力为主要结合力而构成的晶体，几乎没有作为固体材料而使用的，但是这种范德华力在各种固体材料中的确是普遍存在的，如粉末颗粒之间，如滑石、云母等层状硅酸盐的层与层之间，都包含有范德华力。

氢键晶体

在一个化合物的分子中，一个氢原子在与一个原子A键合的同时，由于电子对偏向于A原子，使得氢原子变成一个带正电的质子，因此，还能与本分子内或其他分子内的一个电负性很强的B原子(如F、O、N原子)相互作用，形成一个附加键，这种附加键叫做氢键。含有这类氢键的化合物就是氢键晶体。氢键的键能

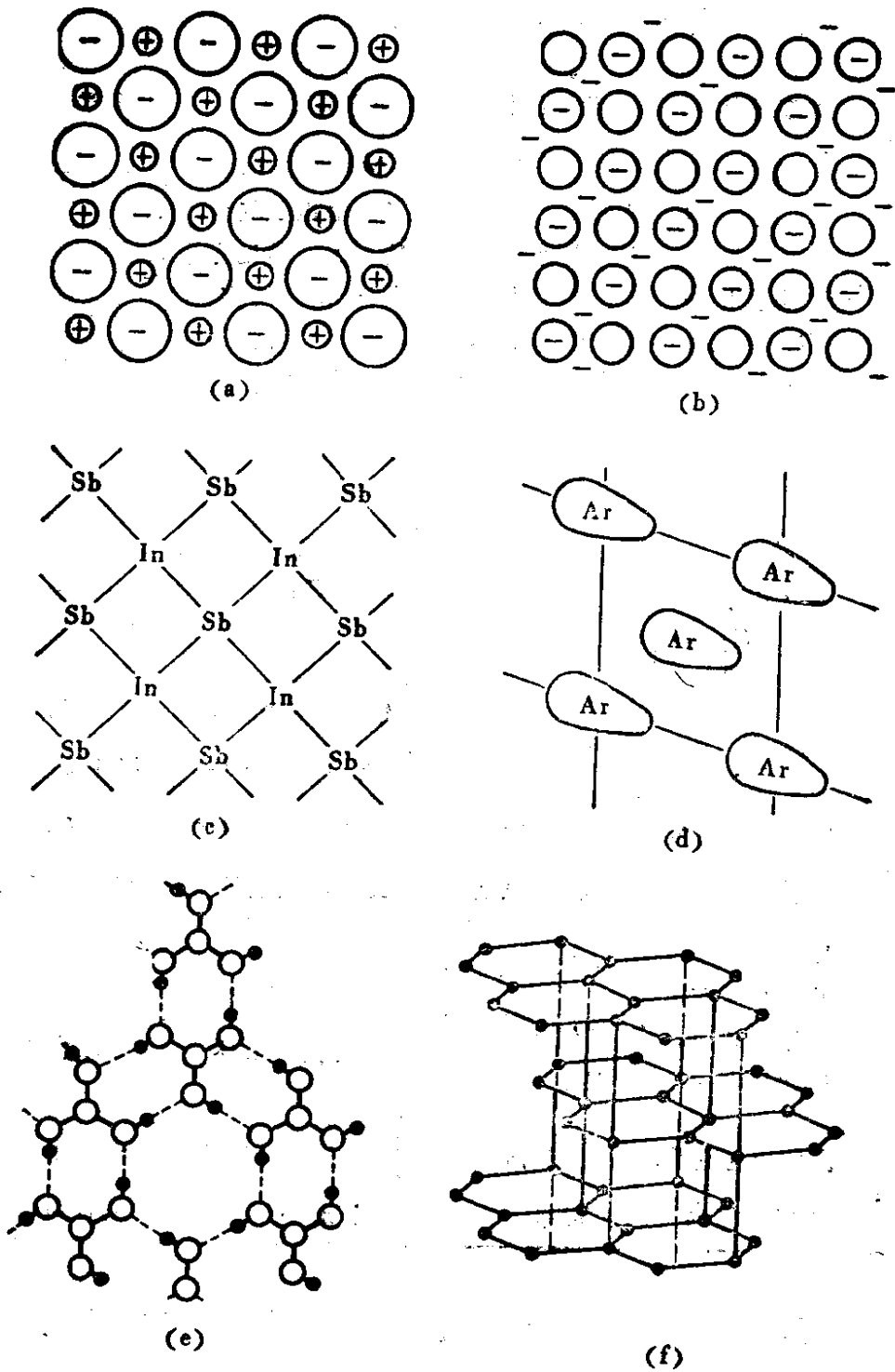


图1-1 晶体的类型

(a) 离子晶体(氯化钠), (b) 金属, (c) 共价键晶体(硼化硼),
 (d) 分子晶体(固态氩), (e) 氢键晶体(硼酸), (f) 混合键晶体(石墨)。

表1-1 各种类型晶体的特征

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、负离子相等地最密堆积，靠静电力结合。键能较高，约 $800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (200 千卡/摩尔)	组成原子之间靠共价键结合，键有方向性和饱和性。键能由中到高，约为 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20 千卡/摩尔)	正离子最密堆积，以自由电子气为结合力，键无方向性，配位数高。键能约为 $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20 千卡/摩尔)	组成分子之间靠范德华力结合，键能低，约为 $8-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2-10 千卡/摩尔)
举例	NaCl CaF ₂ Al ₂ O ₃	Si InSb PbTe	Na Cu W	Ar H ₂ CO ₂
热学性质	熔点高	熔点高	熔点由低到高，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，可以压缩，硬度低
电学性质	低温下绝缘，某些晶体有离子导电现象，熔体导电	绝缘体或半导体，熔体也不导电	固体和熔体均为良导电体	固体和熔体均为绝缘体
光学性质	多无色透明，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

大约为 $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (5千卡/摩尔)。这个数值比起离子键或共价键的键能是很小的，但是在许多情况下还是起作用的。氢键的存在使物质的熔点和沸点要比没有氢键的同类化合物为高。例如，由于氢键使水分子 H_2O 之间发生缔合，从而使冰要比干冰稳定得多，熔点也高得多。又如铁电晶体磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)

中就有氢键的缔合，在过居里点时相变过程所产生的自发极化与质子(H^+)的有序排列有密切关系。又如许多含 OH^- 基的陶瓷晶体表面的水蒸气的吸附，都与氢键有关。

谈到这里应该指出：在实际的晶体中，往往不是一种纯粹的化学键在起作用，而是包含有几种键型。除了上面提到的例子以外，还可以列举一些。例如， ZnS 中的共价键里就含有约30%的离子键的成分。又如石墨的层状结构中，每一层内的每一个碳原子以三个电子与邻近的三个碳原子以共价键结合，组成一大片六角形的平面蜂巢结构，另一个价电子则为该层内所有碳原子所共有，形成金属键；层与层之间则以范德华键相互作用。因此，石墨晶体中既包含有共价键，又包含有金属键和范德华键，从而使得石墨表现出固态物质的多重性质：质地柔软光滑，容易磨碎，比重轻，熔点高，不透明，有光泽，导电率高等等。

图1-1是几种晶体的键型结构示意图。表1-1把各种晶体的结构特点和一般性质加以归纳和对比。以下几章我们将分别讨论离子晶体、共价键晶体和金属晶体为结构。

第二章 离子键和离子晶体

我们总是从两个方面来认识晶体中原子的结合的。第一是从原子形成晶体时的能量效应来考虑，多个原子结合成分子以至形成晶体的根本原因在于，原子结合起来后体系具有更低的能量，体系趋于稳定；第二是从晶体中原子的空间配置即晶体的几何构型来考虑。这两个方面的认识过程都是沿着实验的和理论的途径进行的，实验的结果验证着理论的正确与否，理论指导着实验工作的深入进行，这样交叉反复，使我们对于晶体结构的认识逐步深化。因为纯离子键可以用简单的静电模型来处理，我们就先讨论晶体中的离子键。

离子化合物一般都是由活泼的金属元素（如 I A、II A 和 III A 族元素和过渡元素的低氧化态）与活泼的非金属元素（如 VII A、VI A 族元素和 N 等）化合而生成的。从能量上看，它们之间的化合是有利的，在讨论晶体的能量之前，先讨论几种典型的离子晶体的结构。

§ 2-1 几种典型的离子晶体结构

氯化钠结构 氯化钠结构的一个原胞如图 2-1(a) 所示。它可以看作是两个分别由钠离子和氯离子构成的面心立方格子互相渗入交错而形成的。每个离子周围均有六个最邻近的异性离子（配位数为 6）。所有碱金属卤化物（除 CsCl、CsBr 和 CsI 外）、碱土金属氧化物和硫族化物、卤化银（除 AgBr 外），均具有氯化钠型的结构。

氯化铯结构 氯化铯结构如图 2-1(b) 所示。它可以看作是一

个铯离子的立方格子和氟离子的立方格子互相渗入交错而构成。铯离子位于氟离子立方格子的中心，反之亦然。因此，每个离子的配位数为8。具有氯化铯结构的化合物有：铯的卤化物(除CsF外)、 $TlCl$ 、一些络合物，如 $K[SbF_6]$ 、 $Ag[NbF_6]$ 、 $[Be(H_2O)]SO_4$ 、 $[Ni(H_2O)_6][SnCl_6]$ 。

闪锌矿(ZnS)结构 这种结构如图2-1(c)所示。其中锌离子被硫离子以四面体的四个顶角的方式包围着。可以把这种结构看作是在硫离子按 $ABCABC\dots$ 立方密堆积中，硫离子所构成的四面体中间的空隙里，有一半填充有锌离子。因此，每个离子的配位数是4。属于这种结构的还有 CuX 、 MS 和 MSe (其中 $M = Be, Mn, Zn, Cd, Hg$)、 MP 、 MAs 和 MSb ($M = Al, Ga, In$)、 SiC 等。

纤锌矿(ZnS)结构 这种结构如图2-1(d)所示，可以看作是负离子 S^{2-} 按 $ABAB\dots$ 六方密堆积，锌离子 Zn^{2+} 占据其中一半的四面体间隙。在这种结构中，硫离子和锌离子周围的配位数均为4。它与闪锌矿结构的差别仅在于密堆积的层次，参看本章§2-4。具有纤锌矿结构的化合物有： BeO 、 ZnO 、 MN (其中 $M = Al, Ga, In$)、 MnS 等。

萤石结构 这种结构如图2-1(e)所示。在这种结构中，钙离子占据面心立方格子各格点的位置，格子中有8个氟离子，每个氟离子被最邻近的四个钙离子以四面体方式配位着。因此，阴离子的配位数为4，阳离子的配位数为8。许多金属(如 Cd, Hg, Pb, Sr, Ba)的氟化物、镧系和钨系元素的二氧化物、二氧化锆等具有这种结构。如果在氟化钙结构中，阳离子和阴离子互易其位，则形成一种反萤石结构， Li_2O 、 Na_2O 等具有这种结构。

金红石结构 这种结构如图2-1(f)所示。阳离子占据体心立方格子的各点，同时被六个阴离子配位着。多数过渡元素和重金属的二氧化物，如 GeO_2 、 SnO_2 、 MnO_2 、 RuO_2 、 OsO_2 、 PbO_2 等，以及镁、镍、钴、铁、锰、锌的二氟化物都具有金红石的结构。

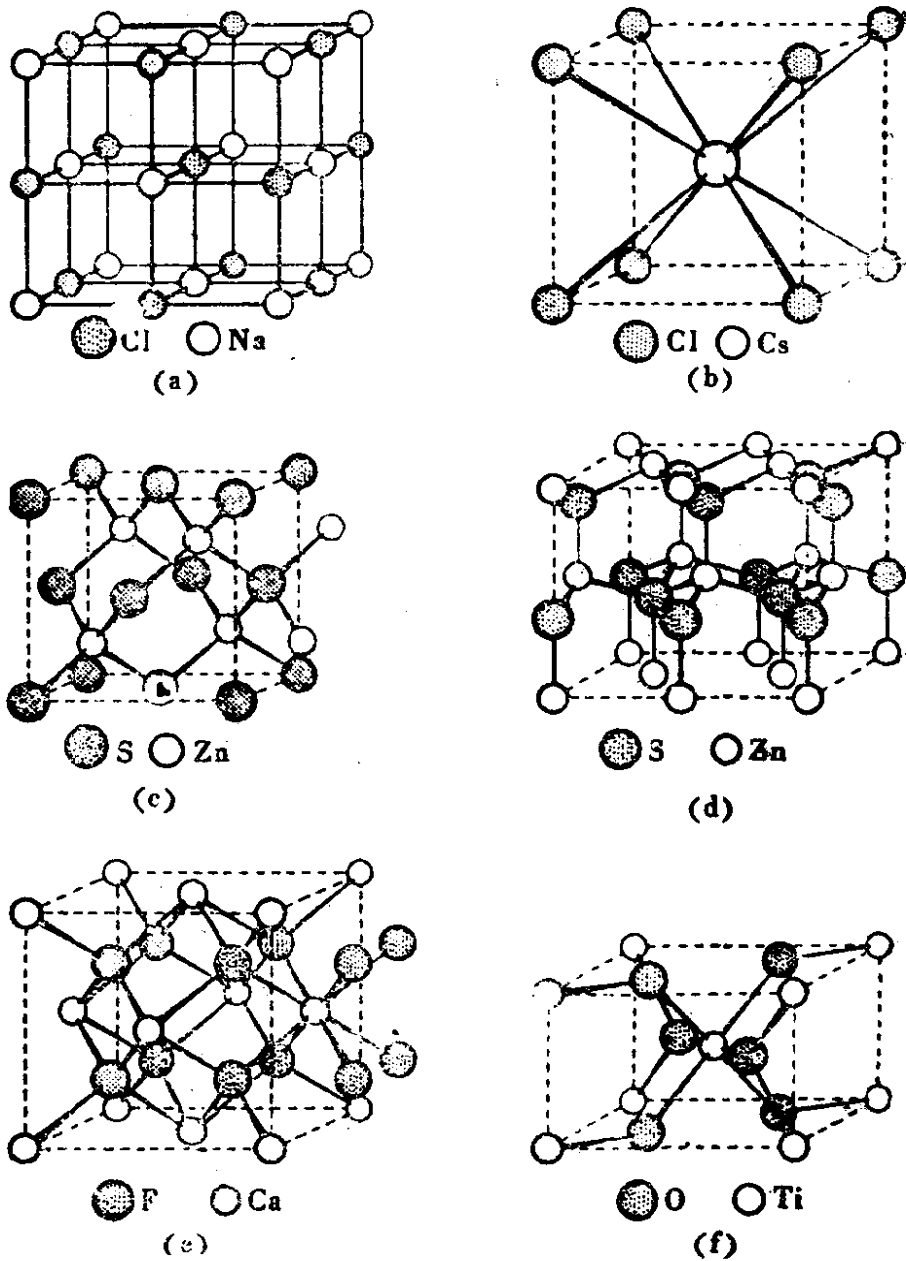


图2-1 几种典型的离子晶体结构
 (a) 氯化钠, (b) 氯化铯, (c) 闪锌矿 (ZnS),
 (d) 纤锌矿 (ZnS), (e) 萤石 (CaF₂), (f) 金红石 (TiO₂) .

§ 2-2 点 阵 能

一种离子晶体的点阵能用简单的静电模型可加以讨论。虽然晶体中还包含有色散力和零点能等，但是静电力仍然相当于键能

的90%。离子晶体点阵能的理论计算是首先由玻尔(Born)和兰德(Lande)提出的,他们推导出了一个预测点阵能的方程(叫做玻尔-兰德点阵能方程)。方程式的导出如下:

设想有一对离子 M^{Z^+} 和 X^{Z^-} ,它们相距为 r ,根据库仑定律,它们之间的静电吸引能为:

$$E_{\text{吸引}} = \frac{Z^+Z^-e^2}{r} \quad (2-1)$$

当两个离子由无限远处逐渐互相靠近时,它们互相吸引的能量愈来愈负(图2-2)。但是当两个离子靠近到一定距离时,电子云的互相排斥作用就产生了。这种排斥能在离子对之间距离大时可以忽略,但当它们互相靠近时,就增加得很快。玻尔提出这种排斥能可以表示为:

$$E_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (2-2)$$

式中 B 是比例常数。 n 是玻尔排斥常数,其数值和离子的构型有关,

可以由晶体的压缩率求得,因为它反映离子之间反抗强使它们互相更靠近时的力。较大的离子,其电子密度较大,因此, n 值也较大。当离子的电子构型相当于He、Ne、Ar(或 Cu^+)、Kr(或 Ag^+)、Xe(或 Au^+)的电子构型时,离子的 n 值分别是5、7、9、10、12。如果正、负离子分别属于不同的电子构型,则上式中的 n 值可以取正、负两种离子 n 值的平均值。例如,NaCl的 n 值可以取

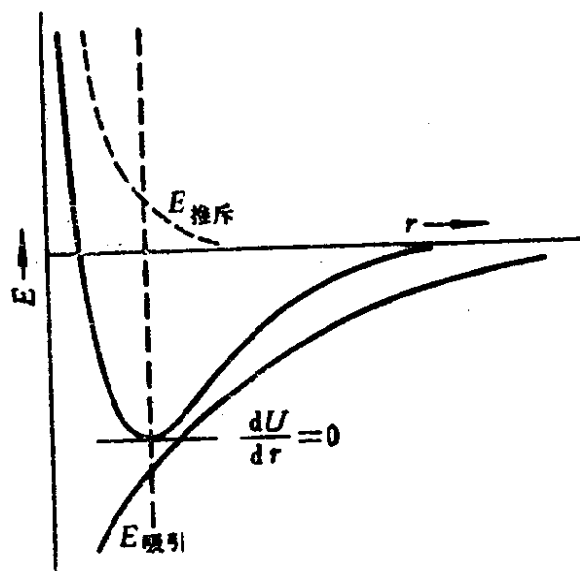


图2-2 离子作用势能与离子间距离的关系。

$(7+9)/2=8$ 。

一对正负离子的总势能跟离子间距的关系是：

$$E_{\text{总}} = E_{\text{吸引}} + E_{\text{排斥}} = -\frac{Z^+Z^-e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (2-3)$$

当两离子处于平衡距离 $r = r_0$ 时，体系的能量最低，即

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 = -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} \quad (2-4)$$

$$B = -\frac{Z^+Z^-e^2r_0^{n-1}}{n} \quad (2-5)$$

将(2-5)式代入(2-3)式可得

$$\begin{aligned} E &= -\frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} + \frac{Z^+Z^-e^2}{r_0^n} \\ &= \frac{Z^+Z^-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \end{aligned} \quad (2-6)$$

即表示一对正、负离子处于平衡位置时相互作用的势能。

我们再讨论当许多对 Na^+ 和 Cl^- 离子互相结合成 NaCl 晶体点阵时的情况。如图 2-3 所示， NaCl 晶体点阵中，每个 Na^+ 离子被

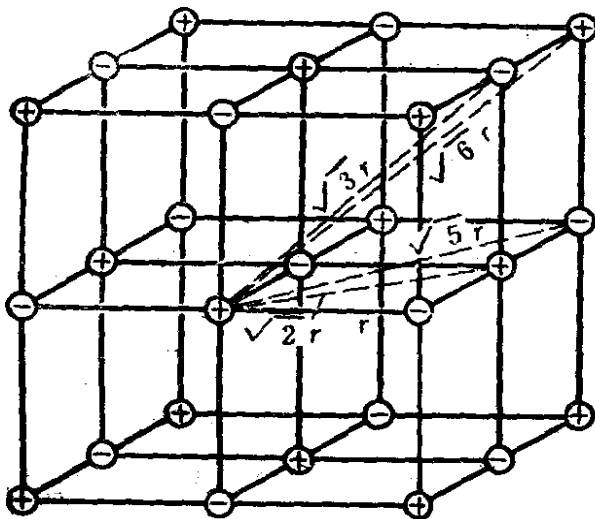


图2-3 氯化钠的晶体结构

6个最邻近的距离为 r 的 Cl^- 离子所包围，稍远一些地方的周围又有12个距离为 $\sqrt{2}r$ 的 Na^+ 离子，再远一些依次又有8个距离为 $\sqrt{3}r$ 的 Cl^- 离子，6个距离为 $2r$ 的 Na^+ 离子，24个距离为 $\sqrt{5}r$ 的 Cl^- 离子……。

因此，1 mol 氯化钠晶体

所有离子对之间的总势能 $\sum E$ ，也就是1 mol 氯化钠的点阵能，可以表示为

$$U = NZ^+Z^-e^2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) \left(\frac{6}{r_0} - \frac{12}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6}{\sqrt{4}r_0} + \frac{24}{\sqrt{5}r_0} - \dots \right) \quad (2-7)$$

用 A 代表式中括号里 $\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$ 的无穷收敛级数. 对 NaCl 而言, $A = 1.747558$. A 叫做马德隆 (Madelung) 常数, 它是一个无量纲的结构特性常数, 它只决定于晶体点阵的几何因素, 而与离子的半径和电荷无关. 各种类型晶体的马德隆常数如表 2-1 中所列.

表 2-1 各类晶体的 Madelung 常数

晶体结构	配位数	晶系	Madelung 常数
氯化钠	6:6	立方	1.74756
氯化铯	8:8	立方	1.76267
闪锌矿	4:4	立方	1.63806
纤锌矿	4:4	立方	1.64132
萤石	8:4	立方	5.03878
金红石	6:3	四方	4.816
刚玉	6:4		25.0312

把(2-7)式改写为离子晶体点阵能的通式, 如(2-8)式:

$$U = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (2-8)$$

这个方程就叫做玻尔-兰德离子晶体点阵能方程, 下面我们将会看到利用这个方程, 只需要知道晶体结构 (为了选取适宜的马德隆常数 A) 以及离子间距 r_0 值, 就可以相当准确地预测出离子晶体的点阵能.

根据 NaCl 晶体的结构数据: $Z^+ = Z^- = 1$, $N = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $A = 1.7476$, $e = 4.8032 \times 10^{-10} \text{ esu}$, $r_0 = 2.8197 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $n = 8$, 可以求得 NaCl 的点阵能:

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1.7476 \times 6.022 \times 10^{23} \times (4.8032 \times 10^{-10})^2}{2.8197 \times 10^{-8}} \left(1 - \frac{1}{8}\right) \\
 &= 7.534 \times 10^{12} \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 753.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 180.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

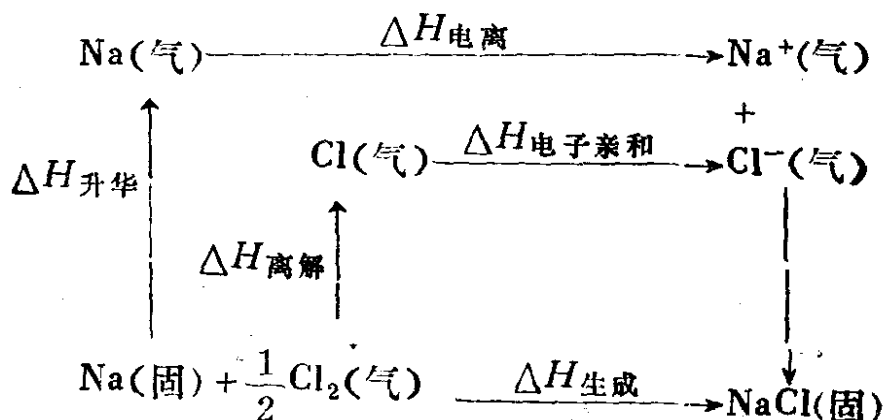
为了精确计算点阵能,除了要对上述推斥常数加以修正外,还需要考虑其他三个能量因素,即分子间的范德华(van der Waals)作用能、零点能和热容校正。这些因素大概对点阵能的值有十几 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的影响。

卡普斯廷斯基(Kapustinskii)注意到离子间距、马德隆常数以及离子化合物的经验式之间是互相关联的。因此,他提出一个在不知道晶体结构的情况下估算点阵能的方程式:

$$U = \frac{125200\nu Z^+ Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right) \quad (2-9)$$

式中的 ν 是每“分子”化合物中的离子数, r_0 是离子半径之和 $r_+ + r_-$ (以 pm 为单位)。

点阵能可看作是由 1mol 气态的 M^{Z+} 和 X^{Z-} 离子生成 1mol MX 晶体时,释放出的总能量。目前没有实验方法可以直接测定晶体的点阵能。但是可以利用玻尔-哈伯(Born-Haber)循环,采用已知的实验热力学数据,间接地求得某种晶体的点阵能。例如,氯化钠的玻尔-哈伯循环可以表示如下:



根据盖斯(Hess)定律：不论是经过一步反应还是经过多步反应，一个化合物的生成热，总是一样的。因此

$$\Delta H_{\text{生成}} = \Delta H_{\text{气化}} + \Delta H_{\text{离解}} + \Delta H_{\text{电离}} + \Delta H_{\text{电子亲和}} + U \quad (2-10)$$

式中氯化钠的生成热 $\Delta H_{\text{生成}}$ 、金属钠的升华热 $\Delta H_{\text{升华}}$ 、钠原子的电离能 $\Delta H_{\text{电离}}$ 、氯分子的离解热 $\Delta H_{\text{离解}}$ 、氯原子的电子亲和能 $\Delta H_{\text{电子亲和}}$ 等均已由实验测得，可以从文献中查到。因此，可以由(2-10)式求出氯化钠晶体的点阵能的实验值为184.1千卡/摩尔。这个数值与由静电作用模型推导出的玻尔-兰德方程(2-8)所计算得到的点阵能数值(180.1千卡/摩尔)是相当接近的。如果把离子的极化作用、最邻近和次邻近的离子的推斥作用以及零点能等因素都考虑进去，对玻尔-兰德方程加以修正，可以计算出和实验值更为接近的点阵能的理论值185.9千卡/摩尔。

利用上述理论的和实验的方法，可以求出各种碱金属卤化物晶体的点阵能，如表2-2所示：

表 2-2 碱金属卤化物的点阵能(千卡/摩尔)

化合物	实验值 (Born-Haber 循环)	理论值 (Born-Lande' 方程)	理论值* (修正的 Born-Lande' 方程)
NaF	218.5	215.6	218.7
NaCl	184.1	180.1	185.9
NaBr	174.1	171.8	176.7
NaI	162.7	158.5	165.4
CsF	177.8	172.8	178.7
CsCl	150.5	148.8	155.9
CsBr	146.4	143.3	151.1
CsI	139.7	135.8	143.7

* 由修正的Born-Lande' 方程计算得到的数值，摘自D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, 34, 2189(1961)。

点阵能的大小跟离子晶体的物理性质有密切关系。一般说来，点阵能愈大，则晶体的硬度愈大，熔点愈高，热膨胀系数愈小。

由Born的点阵能计算公式(2-8式)可知，点阵能的值跟正、负离子的电荷与Madelung常数成正比，跟离子间距成反比，式中 $(1 - \frac{1}{n})$ 变化不大。因此，当晶体的结构相同，离子间距较大的晶体，其结合能较小，熔点也较低，如表2-3所示。

一旦我们用前述玻尔-兰德方程求得点阵能的理论值之后，我们可以借助玻尔-哈伯循环去求得循环中其他步骤的能量效应。例如，多年来电子亲和能几乎都是用这个办法求得的，因为很难用实验方法直接测定电子亲和能。利用玻尔-哈伯循环还可以预

表 2-3 钠的卤化物的点阵能与性质的关系

晶 体	点 阵 能 kcal/mol	正、负离子间距 Å	熔 点 °C	热膨胀系数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
NaF	215.6	2.31	988	39
NaCl	180.5	2.78	846	40
NaBr	171.8	2.94	775	43
NaI	158.5	3.18	684	48

表 2-4 离子的电荷与晶体性质的关系

晶 体	NaF	MgO	ScN	TiC
正、负离子电荷 ($Z^+ = Z^-$)	1	2	3	4
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	988	2800	~2650	3140
硬度 (莫氏)	3.2	6.5	7—8	8—9

测新的和未知化合物的生成热。因为多数元素的离子半径、气化热、电离能和电子亲和能都可以查到，因此，还可以借助玻尔-兰德方程，从马德隆常数和离子间距去估计和推测晶体的结构。如果晶体构型相同，离子间距相近，则离子的电荷较大的晶体，其熔点较高，硬度较大，如表 2-4 所示，这几种物质的离子间距相近($r_0 = 2.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$)，均是 NaCl 结构。

§ 2-3 晶体中的离子半径

我们先介绍几个与晶体中的原子排布有关的参数和概念。这些参数和概念反映了原子在与其他原子的键合过程中所表现出的某些性质。虽然它们是经验性的和近似的，但是它们在指导人们认识物质的组成和结构上，是很有成效的。

在上节我们运用简单的静电作用模型，根据经验的离子间距离，成功地推算出离子晶体点阵能。目前我们用实验方法（如 X 射线衍射）可以容易地测定简单晶体中离子中心之间的空间，但是不可能准确地知道电子云的位置。换句话说，可以测得 r_0 ，并由此而设想 $r_0 = r_+ + r_-$ ，但是不可能准确知道正、负离子之间的分界线在哪里。事实上，因为离子之间存在着极化作用，外围的电子云发生变形，离子并不是正、负电荷中心重合的球形对称的粒子，而且离子键也包含有不同程度的共价成分，晶体中的离子间也会有电子云的重叠，所以也不能明确地说正、负离子的范围各在哪里。但是实验证明晶体中离子之间有确定的平衡距离，而且在典型的离子晶体中，离子极化和共价键成分并不是重要因素时，如果把离子近似地看作是球形对称的粒子，设想正、负离子都有一定的范围，从而半经验地求出这个范围的尺度，规定它为“离子半径”，这样处理问题是可以的。

例如，表 2-5 中列出碱金属卤化物晶体中正、负离子间距 r_0 的数值。除 CsCl、CsBr 和 CsI 外，这些化合物都具有氯化钠型的结构。可以近似地假定具有同一结构的不同化合物中，同一种离子

的离子半径是不变的，例如，在LiF和LiCl中，假定 r_{Li^+} 是不变的，那么由下列两式之差，便可以求得 r_{Cl^-} 和 r_{F^-} 之差：

$$r_{LiCl} = r_{Li^+} + r_{Cl^-} = 2.57 \text{ \AA}$$

$$r_{LiF} = r_{Li^+} + r_{F^-} = 2.01 \text{ \AA}$$

二式相减，得： $r_{Cl^-} - r_{F^-} = 0.56 \text{ \AA}$

因此，表中括号内的数值就代表了同族中相邻两元素离子半径之差。由表中括号内的数值可以看出：每个横行或每一竖列的值均接近相等，这反过来又证明了每个元素的离子半径的确是恒定不变的。因此，只要求出一种离子的半径，就可以求出其他所有离子的半径。

表 2-5 碱金属卤化物中的离子间距(pm)

	F ⁻		Cl ⁻		Br ⁻		I ⁻
Li ⁺	201	(56)	257	(18)	275	(27)	302
	(30)		(24)		(23)		(21)
Na ⁺	231	(50)	281	(17)	298	(25)	323
	(35)		(33)		(33)		(30)
K ⁺	266	(48)	314	(15)	329	(23)	353
	(16)		(14)		(14)		(14)
Rb ⁺	282	(47)	328	(15)	343	(23)	366
	(18)	*.....	(28)	(28)	(29)
		⋮					
Cs ⁺	300	(55)	356	(15)	371	(24)	395

* 右下方点线框内的化合物具有氯化铯型结构。

兰德早在1920年就设法求得一种离子的半径。他设想在碘化铯晶体中，由于Li⁺很小，I⁻很大，I⁻离子是互相接触的，而Li⁺离子处于其间隙之间，如图2-4所示。由此求得I⁻离子半径为2.13 Å，并求得其他卤离子的半径(Å)为：Br⁻ = 1.88, Cl⁻ = 1.72,

$F^- = 1.32$ 。利用这些卤离子半径和表2-5中的值，还可以求出各碱金属的离子半径。这样求得的离子半径数值与今天公认的数值相差仅百分之几个埃。以后还有布拉格(Bragg)，戈尔德施密特(Goldschmidt)等人用类似的方法求得 80 多种离子的半径。

泡林(Pauling)提出了另一套求离子半径的方法，因为离子的大小决定于离子最外层电子的分布，而后者又与有效核电荷($Z_{\text{有效}}$)成反比，所以离子半径可以表示为：

$$r = \frac{C_n}{Z - S} = \frac{C_n}{Z_{\text{有效}}} \quad (2-11)$$

式中 S 为屏蔽常数， C_n 是由量子数所规定的另一常数。Pauling 利用量子力学理论方法并结合使用了摩尔折射率和 X 射线衍射数

据，求得了一套屏蔽常数 S 的值。对于具有相同电子构型的离子，其 S 值相同。例如， Na^+ 和 F^- 是类 Ne 离子。因此， $S = 4.52$ 。对于 NaF 晶体：

$$r_{Na^+} = C_n / (11 - 4.52)$$

$$r_{F^-} = C_n / (9 - 4.52)$$

实验测定 $r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31 \text{ \AA}$ 。联解上述方程，可以求得 $r_{Na^+} = 0.95 \text{ \AA}$ ， $r_{F^-} = 1.36 \text{ \AA}$ ，用这种方法求得的叫做泡林离子半径。以后又有许多学者对戈尔德斯密特和泡林的离子半径数据进行了修正。最新的数值是由香农(Shannon)和普鲁伊特(Prewitt)提供的^①。他们用了千余种金属氧化物和氟化物的正、负离子间距的

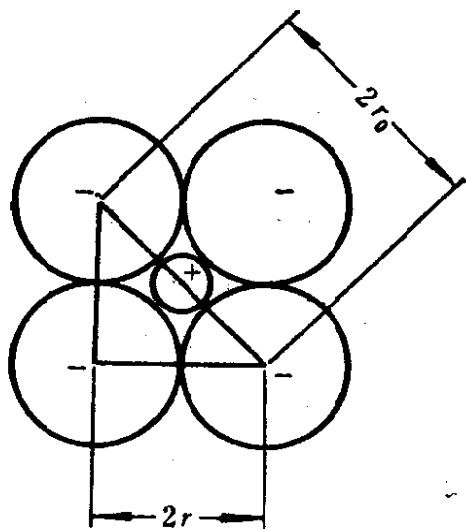


图2-4 兰德设想的 LiI 中的离子半径

^① R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B25, 925 (1969); *ibid.*, B26, 1076 (1970); *ibid.*, A32, 751 (1976).

实验数据，并采用比较合理的 $r_{r^-} = 1.33 \text{ \AA}$ 和 $r_{o_2^-} = 1.40 \text{ \AA}$ 的值，对离子半径值进行了校正。他们在计算中还考虑到了配位数对离子半径的影响。表2-6列出一些离子半径值。

如果我们前面所讨论的把离子看作是一个弹性圆球体的概念是正确的话，那么就意味着在正、负离子之间的某些地方电子密度会降低到零，我们能否用实验的方法证明这一点呢？只是在最近由于X线技术的改进，使有可能测定晶体中的电子分布，已经用这种方法实验测定了少数几种晶体中的离子半径。图2-5表示实际测定的NaCl和LiF中的电子密度图。当距离靠近原子核时，电子密度迅速增大；而在两个离子之间，电子密度则几乎趋于零。用这种实验方法测定的几种碱金属和碱土金属的卤化物和氧化物晶体中的离子半径，和前面半经验法求得的离子半径（如泡林离子半径）之间有相当的差别，实际测得的正离子半径均大于经验法求得的，而实际测得负离子半径均小于经验法求得的。这是由于实际离子化合物晶体中存在着离子的极化，离子不是球形对称的硬球，而发生电子云的变形，晶体中没有100%的

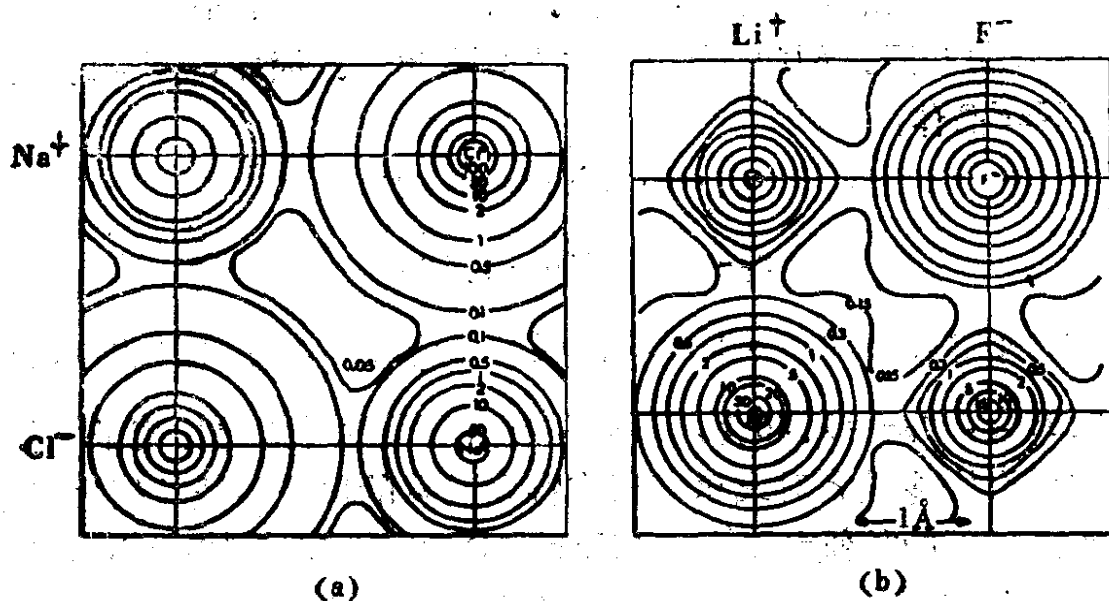


图2-5 实验测定的电子密度图
(a) NaCl, (b) LiF.

表2-6 有效离子半径^(a)

离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm
Ac ³⁺	6	126		7	152		8	124
Ag ¹⁺	2	81		8	156		12	145
	4	114		9	161	Ce ³⁺	6	115
	4SQ ^(b)	116		10	166		7	121
	5	123		11	171		8	128.3
	6	129		12	175		9	133.6
	7	136	Be ²⁺	3	30		10	139
	8	142		4	41		12	143
Ag ²⁺	4SQ	93		6	59	Ce ⁴⁺	6	101
	6	108	Bi ³⁺	5	110		8	111
Ag ³⁺	4SQ	81		6	117		10	121
	6	89		8	131		12	128
Al ³⁺	4	53	Bi ⁵⁺	6	90	Cf ³⁺	6	109
	5	62	Bk ³⁺	6	110	Cf ⁴⁺	6	96.1
	6	67.5	Bk ⁴⁺	6	97		8	106
Am ²⁺	7	135		8	107	Cl ¹⁻	6	167
	8	140	Br ¹⁻	6	182	Cl ⁵⁺	3PY	26
	9	145	Br ³⁺	4SQ	73	Cl ⁷⁺	4	22
Am ³⁺	6	111.5	Br ⁵⁺	3PY ^(c)	45		6	11
	8	123	Br ⁷⁺	4	39	Cm ³⁺	6	111
Am ⁴⁺	6	99		6	53	Cm ⁴⁺	6	99
	8	109	C ⁴⁺	3	6		8	109
As ³⁺	6	72		4	29	Co ²⁺	4HS ^(d)	2
As ⁵⁺	4	47.5		6	30		5	81
	6	60	Ca ²⁺	6	114		6LS ^(e)	79
At ⁷⁺	6	76		7	120		HS	88.5
Au ¹⁺	6	151		8	126		8	104
Au ³⁺	4SQ	82		9	132	Co ³⁺	6LS	68.5
	6	99		10	137		HS	75
Au ⁵⁺	6	71		12	148	Co ⁴⁺	4	54
B ³⁺	3	15	Cd ²⁺	4	92		6HS	67
	4	25		5	101	Cr ²⁺	6LS	87
	6	41		6	109		HS	94
Ba ²⁺	6	149		7	117	Cr ³⁺	6	75.5

表 2-6

(续)

离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm
Cr ⁴⁺	4	55		7	134	Ge ⁴⁺	4	53
	6	69		8	139		6	67
Cr ⁵⁺	4	48.5		9	144	H ¹⁺	1	-24
	6	63		10	149		2	-4
	8	71	Eu ³⁺	6	108.7	Hf ⁴⁺	4	72
Cr ⁶⁺	4	40		7	115		6	85
	6	58		8	120.6		7	90
Cs ¹⁺	6	181		9	126		8	97
	8	188	F ¹⁻	2	114.5	Hg ¹⁺	3	111
	9	192		3	116		6	133
	10	195		4	117	Hg ²⁺	2	83
	11	199		6	119		4	110
	12	202	F ⁷⁺	6	22		6	116
Cu ¹⁺	2	60	Fe ²⁺	4HS	77		8	128
	4	74		4SQ HS	78	Ho ³⁺	6	104.1
	6	91		6LS	75		8	115.5
Cu ²⁺	4	71		HS	92		9	121.2
	4SQ	71		8HS	106		10	126
	5	79	Fe ³⁺	4HS	63	I ¹⁻	6	206
	6	87		5	72	I ⁵⁺	3PY	58
Cu ³⁺	6LS	68		6LS	69		6	109
D ¹⁺	2	4		HS	78.5	I ⁷⁺	4	56
Dy ²⁺	6	121		8HS	92		6	67
	7	127	Fe ⁴⁺	6	72.5	In ³⁺	4	76
	8	133	Fe ⁶⁺	4	39		6	94
Dy ³⁺	6	105.2	Fr ¹⁺	6	194		8	106
	7	111	Ga ³⁺	4	61	Ir ³⁺	6	82
	8	116.7		5	69	Ir ⁴⁺	6	76.5
	9	122.3		6	76	Ir ⁵⁺	6	71
Er ³⁺	6	103	Gd ³⁺	6	107.8	K ¹⁺	4	151
	7	108.5		7	114		6	152
	8	114.4		8	119.3		7	160
	9	120.2		9	124.7		8	165
Eu ²⁺	6	131	Ge ²⁺	6	87		9	169

表 2-6

(续)

离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm
	10	173	Mo ⁴⁺	6	79		6	83
	12	178	Mo ⁵⁺	4	60	Ni ³⁺	6LS	70
La ³⁺	6	117.2		6	75		HS	74
	7	124	Mo ⁶⁺	4	55	Ni ⁴⁺	6LS	62
	8	130		5	64	No ²⁺	6	124
	9	135.6		6	73	Np ²⁺	6	124
	10	141		7	87	Np ³⁺	6	115
	12	150	N ³⁻	4	132	Np ⁴⁺	6	101
Li ¹⁺	4	73	N ³⁺	6	30		8	112
	6	90	N ⁵⁺	3	4.4	Np ⁵⁺	6	89
	8	106		6	27	Np ⁶⁺	6	86
Lu ³⁺	6	100.1	Na ¹⁺	4	113	Np ⁷⁺	6	85
	8	111.7		5	114	O ²⁻	2	121
	9	117.2		6	116		3	122
Mg ²⁺	4	71		7	126		4	124
	5	80		8	132		6	126
	6	86		9	138		8	128
	8	103		12	153	OH ¹⁻	2	118
Mn ²⁺	4HS	80	Nb ³⁺	6	86		3	120
	5HS	89	Nb ⁴⁺	6	82		4	121
	6LS	81		8	93		6	123
	HS	97	Nb ⁵⁺	4	62	Os ⁴⁺	6	77
	7HS	104		6	78	Os ⁵⁺	6	71.5
	8	110		7	83	Os ⁶⁺	5	63
Mn ³⁺	5	72		8	88		6	68.5
	6LS	72	Nd ²⁺	8	143	Os ⁷⁺	6	66.5
	HS	78.5		9	149	Os ⁸⁺	4	53
Mn ⁴⁺	4	53	Nd ³⁺	6	112.3	P ³⁺	6	58
	6	67		8	124.9	P ⁵⁺	4	31
Mn ⁵⁺	4	47		9	130.3		5	43
Mn ⁶⁺	4	39.5		12	141		6	52
Mn ⁷⁺	4	39	Ni ²⁺	4	69	Pa ³⁺	6	118
	6	60		4SQ	63	Pa ⁴⁺	6	104
Mo ³⁺	6	83		5	77		8	115

表 2-6

(续)

离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm
Pa ⁵⁺	6	92	Pt ⁵⁺	6	71	Sb ⁵⁺	5	94
	8	105		6	114		6	90
	9	109		6	100		6	74
Pb ²⁺	4PY	112	Pu ⁴⁺	8	110	Sc ³⁺	6	88.5
	6	133	Pu ⁵⁺	6	88	8	101	
	7	137	Pu ⁶⁺	6	85	Se ²⁻	6	184
	8	143	Ra ²⁺	8	162	Se ⁴⁺	6	64
	9	149	12	184	Se ⁶⁺	4	42	
	10	154	Rb ¹⁺	6	166	6	56	
	11	159	7	170	Si ⁴⁺	4	40	
Pb ⁴⁺	12	163	8	175	6	54		
	4	79	9	177	Sm ²⁺	7	136	
	5	87	10	180	8	141		
	6	91.5	11	183	9	146		
	8	108	12	186	Sm ³⁺	6	109.8	
Pd ¹⁺	2	73	14	197	7	116		
Pd ²⁺	4SQ	78	Re ⁴⁺	6	77	8	121.9	
	6	100	Re ⁵⁺	6	72	9	127.2	
Pd ³⁺	6	90	Re ⁶⁺	6	69	12	133	
Pd ⁴⁺	6	75.5	Re ⁷⁺	4	52	Sn ⁴⁺	4	69
Pm ³⁺	6	111	6	67	5	76		
	8	123.3	Rh ³⁺	6	80.5	6	83	
	9	128.4	Rh ⁴⁺	6	74	7	89	
Po ⁴⁺	6	108	Rh ⁵⁺	6	69	8	95	
	8	122	Ru ³⁺	6	82	Sr ²⁺	6	132
Po ⁶⁺	6	81	Ru ⁴⁺	6	76	7	135	
Pr ³⁺	6	113	Ru ⁵⁺	6	70.5	8	140	
	8	126.6	Ru ⁷⁺	4	52	9	145	
	9	131.9	Ru ⁸⁺	4	50	10	150	
Pr ⁴⁺	6	99	S ²⁻	6	170	12	158	
	8	110	S ⁴⁺	6	51	Ta ³⁺	6	86
Pt ²⁺	4SQ	74	S ⁶⁺	4	26	Ta ⁴⁺	6	82
	6	94	6	43	Ta ⁵⁺	6	78	
Pt ⁴⁺	6	76.5	Sb ³⁺	4PY	90	7	83	

表 2-6

(续)

离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm	离子	配位数	半径 pm
	8	88		6	102.5	Xe ⁸⁺	4	54
Tb ³⁺	6	106.3		8	112		6	62
	7	112	Tm ²⁺	6	117	Y ³⁺	6	104
	8	118		7	123		7	110
	9	123.5	Tm ³⁺	6	102		8	115.9
Tb ⁴⁺	6	90		8	113.4		9	121.5
	8	102		9	119.2	Yb ²⁺	6	116
Tc ⁴⁺	6	78.5	U ³⁺	6	116.5		7	122
Tc ⁵⁺	6	74	U ⁴⁺	6	103		8	128
Tc ⁷⁺	4	51		7	109	Yb ³⁺	6	100.8
	6	70		8	114		7	106.5
Te ²⁻	6	207		9	119		8	112.5
Te ⁴⁺	3	66		12	131		9	118.2
	4	80	U ⁵⁺	6	90	Zn ²⁺	4	74
	6	111		7	98		5	82
Te ⁶⁺	4	57	U ⁶⁺	2	59		6	88
	6	70		4	66		8	104
Th ⁴⁺	6	108		6	87	Zr ⁴⁺	4	73
	8	119		7	95		5	80
	9	123		8	100		6	86
	10	127	V ²⁺	6	93		7	92
	11	132	V ³⁺	6	78		8	98
	12	135	V ⁴⁺	5	67		9	103
Ti ²⁺	6	100		6	72			
Ti ³⁺	6	81		8	85			
Ti ⁴⁺	4	56	V ⁵⁺	4	49.5			
	5	65		5	60			
	6	74.5		6	68			
	8	88	W ⁴⁺	6	80			
Tl ¹⁺	6	164	W ⁵⁺	6	76			
	8	173	W ⁶⁺	4	56			
	12	184		5	65			
Tl ³⁺	4	89		6	74			

(a) 取自R.D.Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976). (b) SQ表示平面四方配位。(c) PY表示锥形配位。(d) HS表示高自旋状态。(e) LS表示低自旋状态。

离子键，而包含有不同的共价键成分在内，并且价键还有杂化。香农和普鲁伊特考虑了这些因素的影响，对泡林离子半径值作了修正，提出了比较接近于实验值的晶体半径的数值。因此，应该指出前述的所谓离子半径只是一个近似的概念，对于氯化钠结构中的一价离子而言是比较正确的。

§ 2-4 密堆积原理

如果把离子或原子看作是硬的圆球，我们会发现它们在空间排列的方式是服从所谓密堆积原理的，就是说离子或原子之间的作用力会尽可能地使它们占有最小的空间，或者说，空间利用率最高的结构可能是最稳定的结构。

假设不带电的原子是一个个等径的圆球，它们在二维的平面上最紧密排列如图2-6(a)所示，每一原子周围围绕着6个原子，如在这一层上再紧密地排列原子时，则每个原子就自然而然地进到第一层的每三个原子所形成的“坑”里，或者在 B 处，或者在 C 处，如图2-6(b)所示。再排到第三层原子时，就有两种可能的方式。一种是六方密堆积的方式 (*hcp*)，这种方式是使第三层原子一一地和第一层原子上下重合，形成 $ABABAB$ 这种交替的堆积，如图2-7(a)所示。如果通过 A 层的原子从上到下作六根垂直线，就构成一个六方的棱柱。所以这种堆积叫做六方最密堆积。第二种方式是立方最密堆积 (*ccp*)，在这种方式中，第三层的原子不是和第一层的 A 原子对应，而是和 C “坑”处对应，则形成 $BACBAC$ 这样的交替堆积，如图2-7(b)。面心立方晶格中的原子，如从它的(111)截面方向上看，就是按这种方式排列的，这从垂直于图2-7(b)模型的对角线去看就清楚了。

如果晶格中不是中性原子，而是带电荷的正、负离子，而且半径相近，则图2-8(b)那样的二维平面的排列就不合理了，因为那样会导致同性离子的互相排斥，而合理的排列是图2-8(c)那样。

CsCl就是由这种方式正、负离子相间排列,而形成8配位的体心立方格子的结构。但是在实际晶体中,多数正、负离子半径相差很大,个儿大的负离子仍可按最密堆积(hcp或ccp)的方式排列,个儿小的正离子处于密堆积的间隙之间,这样排列同样符合最密堆积的原理。如前述LiI的结构(图2-4)。

但是正离子处于密堆积的间隙也有两种方式,一种是处于四面体的间隙中,另一种是处于八面体间隙中。八面体间隙要比四面体间隙大得多,可以容纳较大的正离子,而不致引起结构变形。在硫化锌中,锌离子相当小,因此,可处于四面体的间隙中。如果硫离子是按照立方密堆积排列,则形成闪锌矿结构;如果硫离子是按照六方密堆积排列,则形成纤锌矿结构,如图2-9所示。

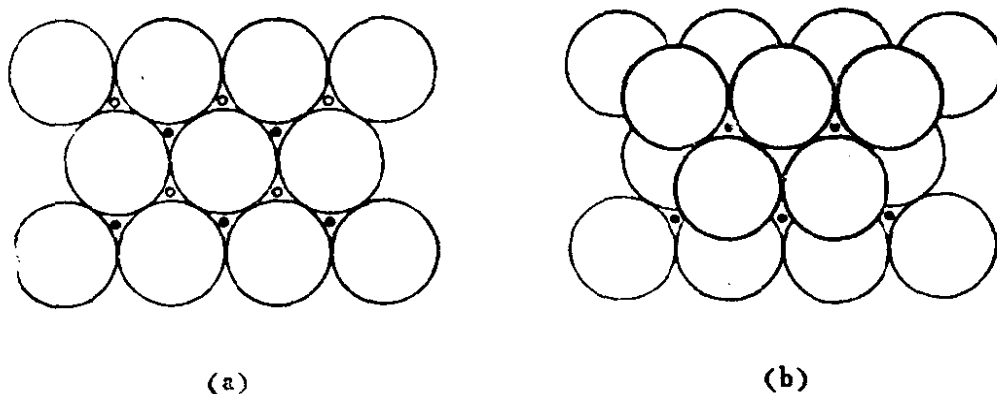


图2-6 (a)第一层原子紧密排列,所形成的可以容纳第二层原子的坑有两类B和C,分别用○和●表示;(b)第二层原子占据○类的坑,●类坑便不能再利用。

离子的尺寸大小是决定晶体结构的主要因素。按照前面讨论过的点阵能计算方程,当正、负离子之间的平衡距离 $r_0 = r_+ + r_-$ 时,晶体的能量处于最低状态,即最稳定状态。假如负离子密堆积所形成的多面体间隙等于或小于正离子半径,就满足了这个条件。当正离子半径小于间隙时,即 $r_+ + r_- < r_0$ 时,则晶体能量处于较高状态而不稳定。对于负离子形成的各种类型的多面体中间隙的

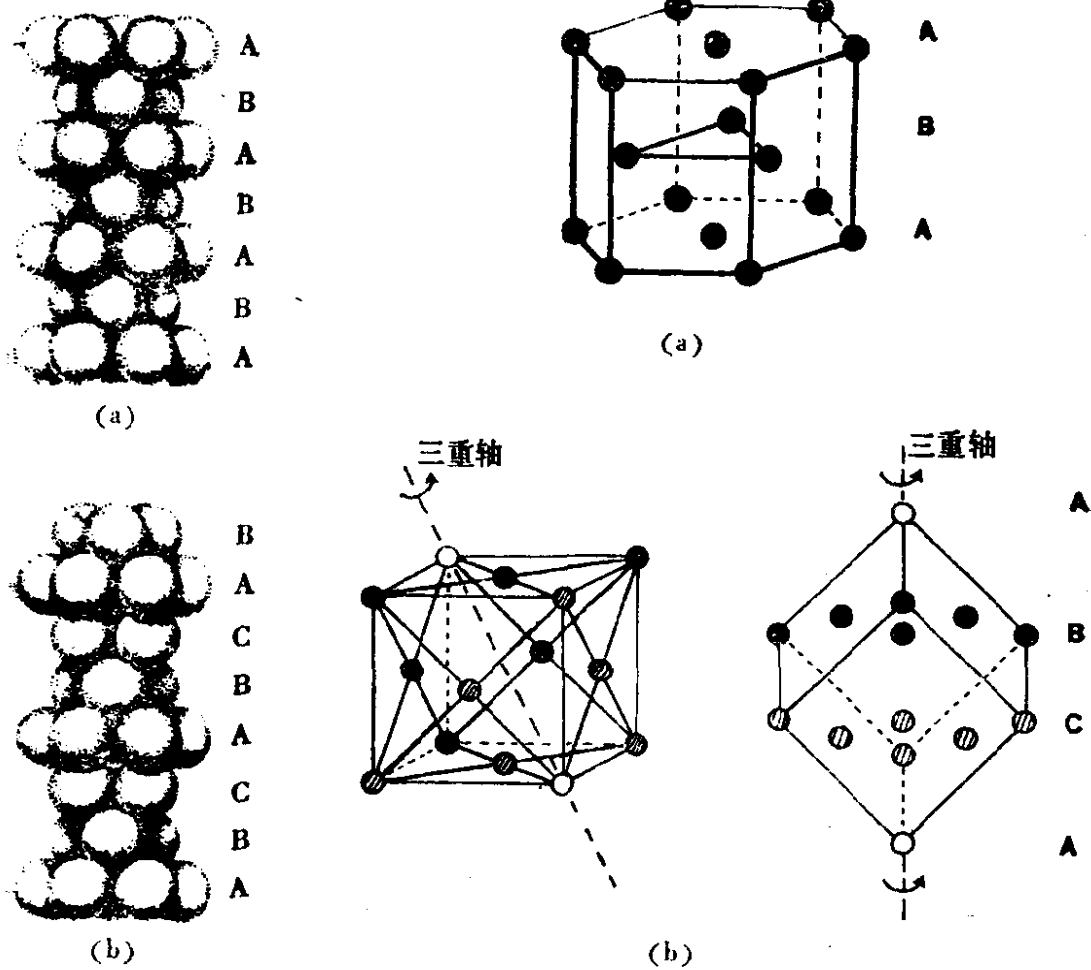


图2-7 (a)六方密堆积, (b)立方密堆积, 密堆积层垂直于立方体的对角线。

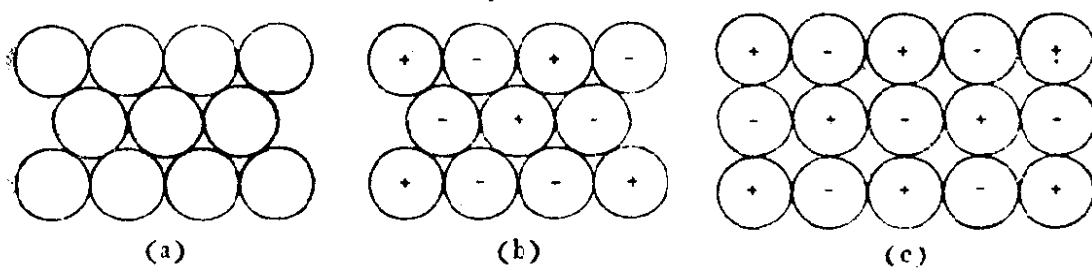


图2-8 三维点阵(a)不带电荷的原子六配位最紧密排列, 稳定;
(b)带电离子的六配位最紧密排列, 不稳定, (c)带电离子的
四配位排列, 稳定。

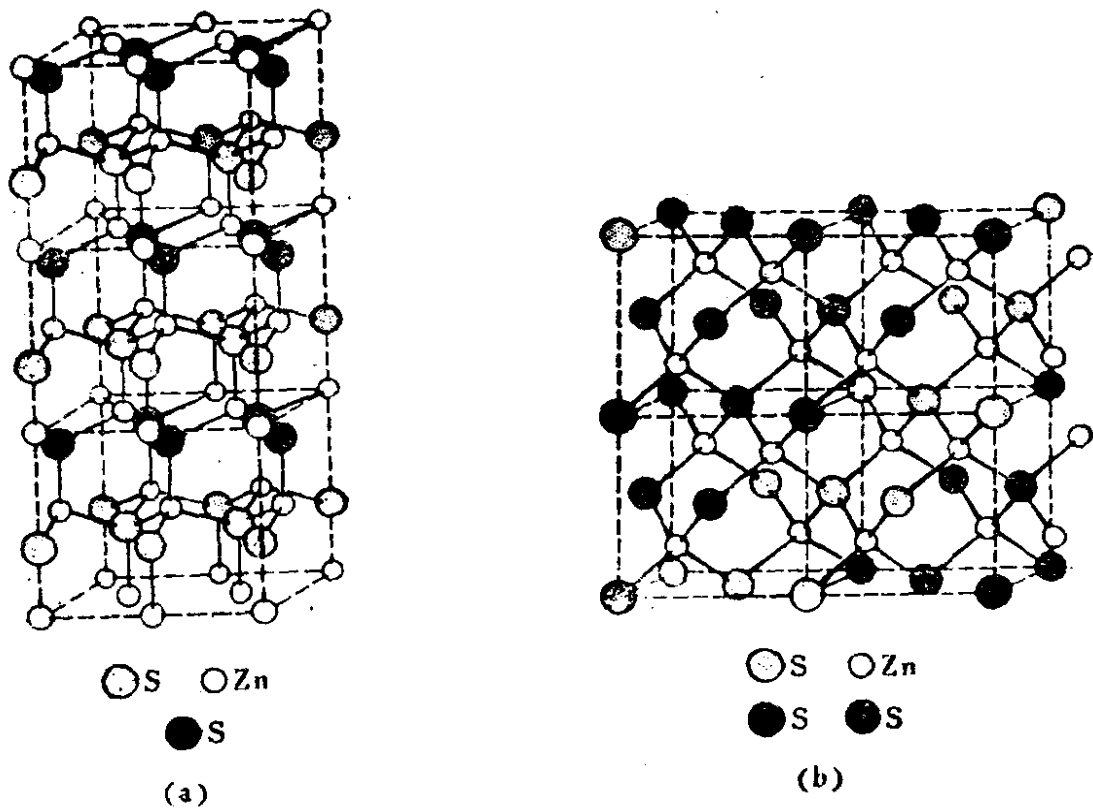


图2-9 (a)纤锌矿结构，硫离子形成六方密堆积，由A(网点)和B(黑色)两层交叠而成，(b)闪锌矿结构，硫离子形成立方密堆积，由A(白色)，B(黑色)和C(网点)三层交叠而成，锌离子以小白圈表示。在这两种结构中，锌离子均处于四面体的间隙当中。

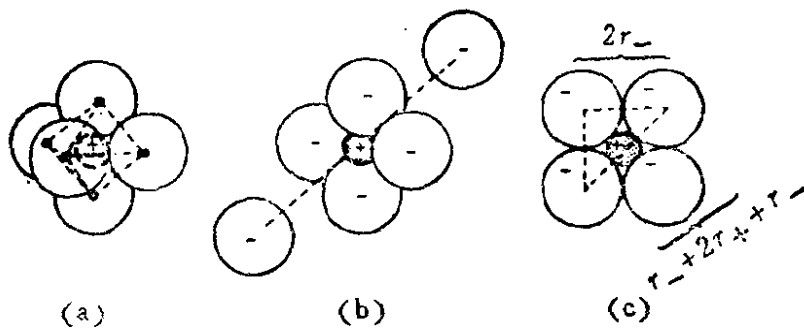


图2-10 (a)六个负离子形成一个八面体的空隙，其中容纳一个正离子；(b)把八面体空隙打开，可以清楚显示其几何关系；(c)正、负离子的间距。

大小,可以用简单的几何学算出。例如,我们不难计算出在一种密堆积的负离子点阵中一个八面体间隙的大小,图2-10表示六个负离子互相接触,所形成的八面体间隙里有一个正离子,正方形的对角线长为 $2r_+ + 2r_-$,则

$$\frac{2r_-}{2r_+ + 2r_-} = \cos 45^\circ = 0.707$$

$$r_- = 0.707r_- + 0.707r_+$$

$$0.293r_- = 0.707r_+$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414$$

这个数值将是一个极限比值,只有当一个正离子大到可以使负离子互相不接触时,即当 $r_+/r_- > 0.414$ 时,正离子才可能稳定地处于八面体间隙中。同样我们可以计算得到一个四面体空隙中的正负离子的半径比的下限是 $r_+/r_- = 0.225$ 。因此,当正、负离子的半径比值介于0.225—0.414之间时,正离子倾向于四面体间隙位置;而大于0.414时,八面体间隙是比较有利的。表2-7列出各种离子半径比值的范围、相应的负离子密堆积的空隙的形状、正离子的配位数和可能的晶体点阵结构。

表2-7 离子半径比和配位数

离子半径比的最小极限	容纳正离子的空隙的几何	正离子的配位数	可能的点阵结构
0.225	四面体	4	纤锌矿, 闪锌矿
0.414	八面体	6	氯化钠, 金红石
0.732	立方体	8	氯化铯, 萤石
>1.000	十二面体	12	某些复合金属氧化物

对于不同配位时一个立方点阵的总能量随正、负离子半径而改变的情况,可以由图2-11表示,横坐标表示 r_+/r_- ,即当 r_+ 缩

小，负离子互相靠近以至接触，点阵能也变得更负，晶体稳定性增加；但是当 r_+ 再缩小时，负离子之间的排斥能增大，这时负离子必须改变其密堆积的方式，减少其对正离子的配位数，才能使点阵能降低，晶体稳定。

离子的大小以及它们半径比的规则是决定离子晶体结构的主要因素，但是当负离子受到正离子的极化而变形，共价键的成分增多以及存在着价键杂化时，这些规则就不完全适用了。甚至对于LiCl、LiBr和LiI这样一些晶体，按Pauling的离子半径比，均小于0.414，本应是纤锌矿或闪锌矿结构，但实际却都是氯化钠

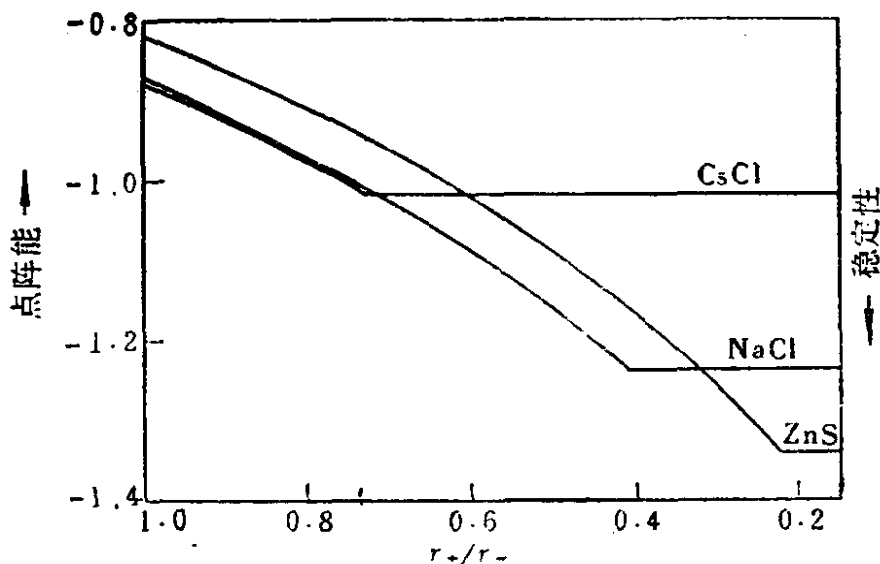


图2-11 立方点阵的点阵能和稳定性随离子半径比 r_+/r_- 的变化

结构。要知道，很可能并不存在纯粹的离子键，只要键的离子性低于100%，则泡林离子半径值就应加以修正，实际上正离子半径应该比泡林值大一些，而负离子要比泡林值小一些。正因为香农和普鲁伊特所提出的晶体半径，已经根据各种其他因素对传统的离子半径作了修正，已经比较更接近于离子的真实情况，所以利用香农-普鲁伊特半径来预测离子晶体的结构，结果是符合半径比规则的。如图2-12所示碱金属卤化物的晶体的实际结构和采用香农-普鲁伊特晶体半径按半径比规则所作的预测。上述锂的卤化物均位于NaCl结构区内，但是钾和铷的卤化物的结构仍然和

半径比规则不符，锂的晶体半径随着配位数的不同而改变，图上左边一列的数值是4配位锂的离子半径，右边一列的数值是6配位的。钠的离子半径也有类似的变化，只不过是改变的程度较小一些。

我们设想半径比规则也应该适用于预测复杂的离子化合物的结构，处理问题的方法有多种，我们这里只介绍一种纯经验的方法，方法是将一些已知结构的化合物列出来，把其中的离子的半径也列出来，将同一种化合物中的两个离子的半径作图，就会发现具有相似结构的化合物往往集中在图中一定区域里。例如，以 A_2BO_4 型的化合物为例，其中A是一金属，B是一高价金属或非金属，以纵坐标表示A离子半径，横坐标表示B离子的半径来作图。近似地把氧离子看作是按密堆积排列成点阵，那么A和B究竟怎样填入点阵的间隙，就取决于A和B离子的尺寸大小

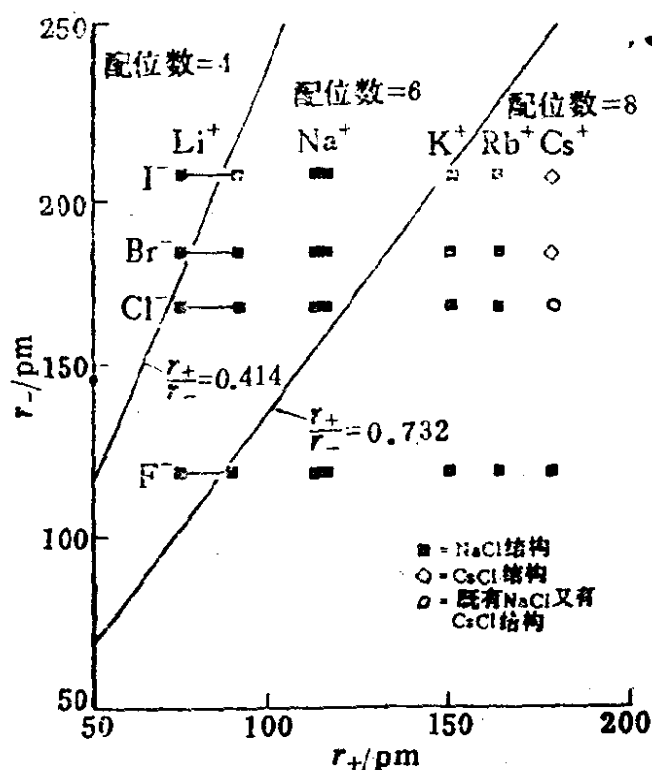


图2-12 碱金属卤化物的晶体结构和根据离子半径比 r_+/r_- 预测的晶体结构。锂和钠的离子半径随其在晶体中的配位数而改变，左侧为配位数为4时的半径，右侧为配位数为6时的半径（取 Shannon-Prewitt半径）。

及其比值，从图2-13上可以看出：在 $r_A = r_B = 0.6 \text{ \AA}$ 这一点的周围的化合物都具有尖晶石 Mg_2AlO_4 的结构，其他不同结构化合物集中的区域如图中符号所标明，现在我们就可以利用这个图来预测某一新化合物的结构。例如，一种矿物中 $r_A = 0.9 \text{ \AA}$ ， $r_B = 0.3 \text{ \AA}$ ，可以预测它将具有橄榄石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{SiO}_4$ 的结构，但是也有可能具有无水芒硝 (thenardite, Na_2SO_4) 的结构。

如果把离子的电负性、化学键中的共价成分等因素也考虑进去，得出某种半经验的图示，结果会更好一些。例如，用电荷-半径比之和 $\sum \frac{Z}{r_k}$ 、电负性差 ΔX 以及正负离子半径比 r_+/r_- 三个参数的函数来作为判定晶型的根据，即

$$\lambda = \lambda\left(\sum \frac{Z}{r_k}, \Delta X, \frac{r_+}{r_-}\right)$$

但用三个参数来作三维的立体图是很不方便的，可以把 ΔX 与 r_+/r_- 合并为一个参数。用 $\sum \frac{Z}{r_k}$ 为纵坐标和以 $\Delta X \cdot \frac{r_+}{r_-}$ 为横坐标，对许多 AB 型和 AB_2 型化合物作图 (如图2-14)。从图中可以看出来，具有相同结构的化合物分别处于一定的区域，这是各种

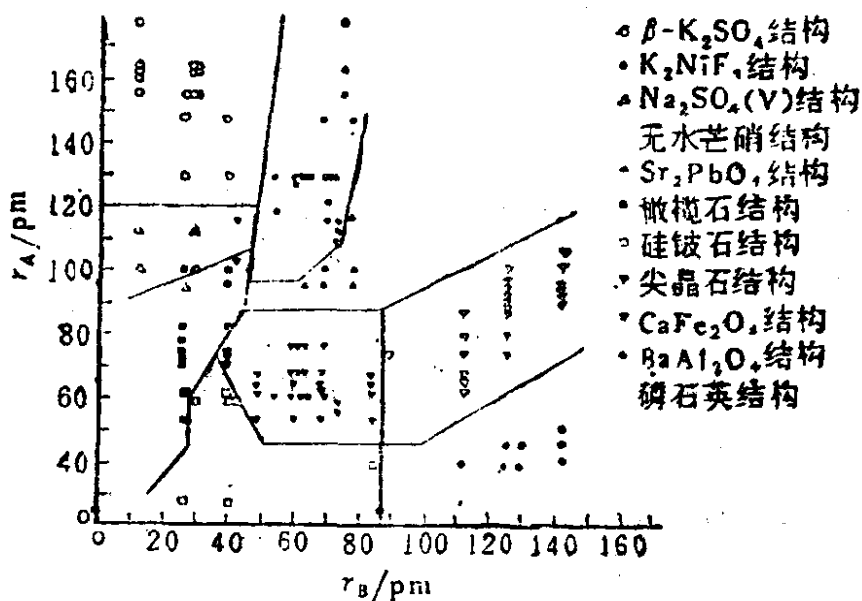


图2-13 按照正离子A和B的半径对 A_2BO_4 离子型矿物的结构进行分类

键参数所决定的。因此，利用键参数作图这样一种半经验的方法，总结出一些规律性，是有一定理论和实际意义的。

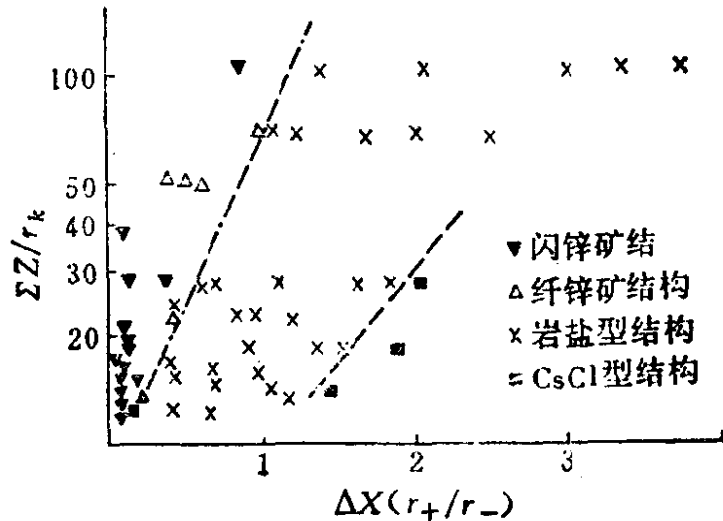
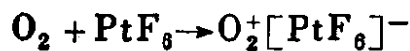


图2-14 AB型化合物的结构

§ 2-5 热化学计算用于预测离子化合物

利用原子半径和点阵能等参数，可以探索可能存在的未知化合物，惰气化合物的发现就是一例。六十年代初期美国尼尔·巴特列特 (Neil Bartlett) 正在研究六氟化铂的性质，这种化合物是一个极强的氧化剂，它的电子亲和能高达 -160 千卡/摩尔。当把六氟化铂与氧混合时，它可以从氧分子夺去一个电子，生成并分离出下列化合物：

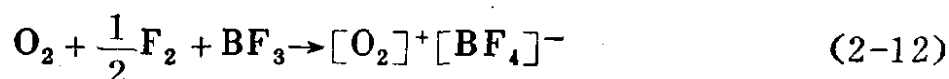


巴特列特意识到：分子氧的第一电离能为 $1180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (12.2 eV)，差不多和氙的电离能 1170 千焦/摩尔 相同；而且双氧离子 O_2^+ 的大小也接近于氙离子 Xe^+ 。因此，似乎氙也可能生成类似的化合物，而且这两种化合物应具有相同的点阵能。Bartlett 就把氙跟六氟化铂的深红色蒸气混合在一起，发现它们立即发生反应并生成一种黄色的固体，其组成为 $\text{Xe}^+ [\text{PtF}_6]^-$ ，这一发现导致了蜂涌而起地研究惰性气体化合物的热潮。

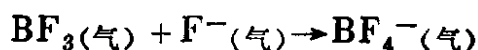
另一个例子是对四氟硼酸双氧 $[\text{O}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ 的研究。上面已

提到氧分子的电离能并不太高(Hg的电离能是 $1009\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 生成 O_2^+ 离子是可能的, $[\text{BF}_4]^-$ 离子的存在是已知的, 这个化合物能否存在的问题, 便要看形成离子晶体的点阵能了。可以假设 O_2^+ 具有和 CN^- 相近的离子半径, 均为 1.80Å , O_2^+ 当然要比小一些, 现估且保守一点仍然按 1.80Å 计算, 用热化学方法曾求得 BF_4^- 的半径为 2.28Å , 这样离子间距 r_0 就是 4.10Å , 正、负离子半径比是 $1.80/2.30 = 0.8$ 。根据这个粗略的数值, 我们暂时还不便肯定晶体中的配位数到底是 6 还是 8, 好在 NaCl 或 CsCl 结构的马德隆常数相差不多, 我们就取中间值 1.75, 然后我们就利用玻尔方程 (2-8 式) 计算, 得到这个化合物的点阵能为 $-590\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。如 $n = 10$, 这个值将约减小 10%; 如 $n = 5$, 将约减少 20%, 点阵能将介于 -480 到 $-525\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间 (或 -115 到 -125 千卡/摩尔之间), 这表明它是一个相当稳定的化合物。如取 $r_{\text{O}_2^+} < 1.80\text{Å}$, 则所得点阵能会更负一些。

其次我们还可以利用玻尔-哈伯循环来设计合成这个化合物的方法。例如, 可以设计用元素氟这样的强氧化剂来氧化氧分子:



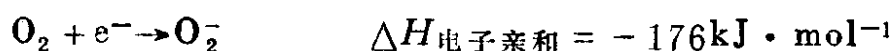
已知 O_2 的电离能为 $1164\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\frac{1}{2}\text{F}_2$ 的离解能为 $79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, F 的电子亲和能为 $-326\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 气态的四氟硼酸离子的生成热:



已经算出是 $-385\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 前面已求出点阵能为 $-500 \pm 20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。因此, 可以计算出反应 (2-12) 的反应热为 $+30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这样看来这个反应是一个吸热反应, 似乎并不能进行以生成 $[\text{O}_2]^+ [\text{BF}_4]^-$ 。但是要想知道 $30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 完全可能是在估算的误差范围之内, 不妨试一试这个反应能否进行, 是否能生成一个稳定性低的产物。

事实上，已经有人用类似于反应(2-12)的方法，第一步先生成中间产物氧的氟化物，然后再与 BF_3 化合成 $[\text{O}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ ，它是一种白色晶体，在室温下慢慢地分解。

现在已制备出许多双氧离子的化合物，我们也许会想是否可以合成出超氧化双氧 O_2^+O_2^- 这种化合物呢？让我们也作一些计算：



点阵能（借用 $[\text{O}_2]^+[\text{BF}_4]^-$ 数据）

$$U \sim -500 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+\text{O}_2^-$ 算得的反应热 $\Delta H = \sim 488 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这个反应是难以进行的，或者说 O_2^+O_2^- 是不能生成的。

§ 2-6 含有共价键成分的离子键

前面已经谈到在任何异核原子所形成的化学键中，既有离子性，也有共价性。我们可以有两种方法处理这种含有共价键成分的离子键。一种方法是將这种键看作是共价键，然后考虑电荷由一个原子向另一个原子的位移效应。另一种方法是將这种键看作是离子键，然后考虑其中有一定程度的共价性。后面这种方法是卡西米尔-费简斯 (Kasimir-Fajans) 提出来的，它虽然还不能应用于定量的计算，但是它可以对离子键中包含共价键成分的问题，提供一个简便的定性的解释。费简斯认为，一个体积小、电荷高的阳离子会对一个阴离子发生作用。如果这个阴离子体积大而且“软”（即电子云容易变形），那么阳离子就可能使它发生极化，极端的情况就可能是阳离子进入阴离子电子云之中，形成共价键，如图2-15所示。

费简斯提出了一些用以估计阳离子极化阴离子和形成共价键成分的程度的规则：

1. 阳离子电荷高、形状小的情况 具有电荷高、个儿小的

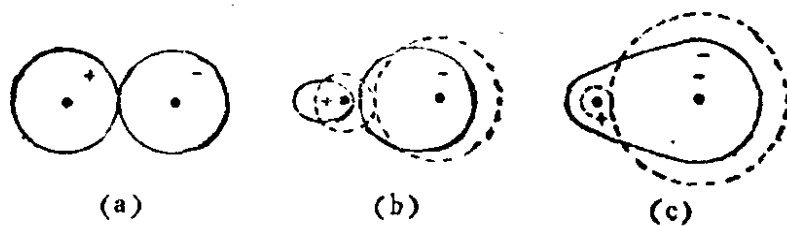


图2-15 离子极化效应：(a)没有极化效应的离子对，(b)互相极化的离子对，(c)极化作用甚强，最终形成共价键。虚线表示假定未极化时的离子。

阳离子对于阴离子的极化作用，要比单电荷、个儿小的阳离子作用大得多。这种作用的能力可以用阳离子的离子势 $\phi = Z^+/r_+$ 来表示，也可以应用 Z^+/r_+^2 或其他形式的函数来表征。离子势大的阳离子就有可能和被极化了的阴离子结合形成部分的共价键。周期表中各族中的第一个元素往往和它相邻的右边一族中的第二个元素性质很相似（即所谓对角线相似），就可以用它们之间的离子势值相近、因而容易形成相似的化学键来解释。一些元素的离子势如下表所示，离子半径 r_+ 以 nm 为量纲。

Li ⁺	17	Be ²⁺	64	B ³⁺	150
Na ⁺	10	Mg ²⁺	31	Al ³⁺	60
K ⁺	8	Ca ²⁺	20	Ga ³⁺	48

例如，锂和镁具有许多相同的性质，特别在它们生成金属有机化合物方面尤其相似。铍和铝尽管离子价态不同，但它们的化学性质十分相似。

2. 阴离子电荷高、形状大的情况 这种情况将使阴离子容易接受阳离子的极化而发生电子云变形。例如，形状大的 I⁻、Se²⁻、Te²⁻ 等离子和电荷高的 As³⁻、P³⁻ 等离子所形成的化学键均具有共价性。

3. 阳离子的电子组态 前面所谈到的阳离子的电荷都是指的阳离子上的净正电荷，把原子实内的电子对核正电荷的屏蔽看作是完全的百分之百的屏蔽。但是实际上具有 *d* 电子的过渡金属阳

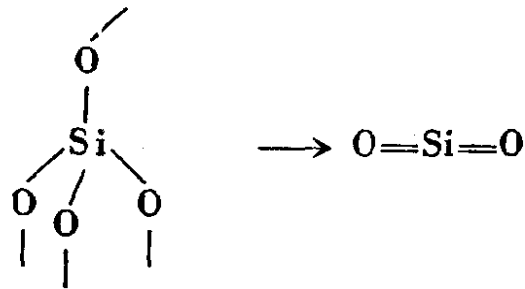
离子的情況并不是如此。 d 电子屏蔽核正电荷的能力较差，因此，具有 $(n-1)d^x ns^0$ 构型的阳离子的极化能力要比具有惰气元素构型 $(n-1)s^2(n-1)p^6 ns^0$ 的阳离子大一些，尽管在二者的电荷和大小都相同。例如， Hg^{2+} 的离子半径（配位数为 6 时）为 102pm，但它的极化能力要比等电荷的、离子半径与其相近的 Ca^{2+} 离子（离子半径为 100pm）的极化能力强得多， Hg^{2+} 所形成的化学键中的共价性也大得多。

由于极化而产生的键的共价性，对于各类金属化合物的熔点和沸点会发生明显的影响，让我们列举一些实例来加以说明。由相同的阴离子与电荷相等但大小不同的阳离子组成的化合物的熔点（ $^{\circ}C$ ）： $BeCl_2$ 405， $CaCl_2$ 772。由相同阴离子与不同电荷阳离子组成的化合物的熔点（ $^{\circ}C$ ）： $NaBr$ 775， $MgBr_2$ 700， $AlBr_3$ 97.5。由相同阳离子与不同大小阴离子所组成的化合物的熔点（ $^{\circ}C$ ）： LiF 870， $LiCl$ 613， $LiBr$ 547， LiI 446。当阳离子的大小和电荷都相等，但其电子构型不同时，所生成化合物的熔点（ $^{\circ}C$ ）： $CaCl_2$ 772， $HgCl_2$ 276。

上面所讨论的费简斯规则对于晶体熔点和沸点的影响，是指化合物的组成相似、晶体结构相同的固体而言。当化学键中共价键成分增多时，会使晶体的相变温度降低。又例如卤化钾和卤化银（ AgI 除外）的晶体都是 $NaCl$ 型结构，其中钾离子和银离子的大小相近（离子半径： K^+ 0.133nm， Ag^+ 0.126nm）。但是由于 Ag^+ 离子对卤离子的极化作用强，卤化银化学键中的共价成分高，因而卤化银的熔点要比相应的卤化钾的熔点低得多。

应该提到的是：晶体的熔融或气化是指供给晶体足够的热能以克服晶体内的结合势能，使晶体分裂为小的组成单元以至分子。在多数情况下熔融或气化并不导致原子化，即并不完全破坏晶体中的全部结合力，而只是把晶体分解为原子簇或离子对。因此，在讨论晶体的熔点或沸点对于化学键中共价性的依赖关系时，不仅应注意到晶体中化学键强度的差别，而且还应考虑到晶

体中和气相中原子间结合能的差别。一些晶体内部是由大量共价键结合的，而当晶体解体后所形成的单元中所包含的共价键数和强度均很小，那么它们的熔点和沸点就可能很高。例如，金刚石和石墨态的碳，在3700℃升华。二氧化硅的熔点是1710℃，沸点高于2200℃。二氧化硅相变时，对于每一个硅原子而言，是由固态中的四个强 σ 键转变为单个分子中的两个较弱的 π 键：



许多共价键分子所形成的晶体，虽然分子内包含着很强的共价键，但分子与分子聚合成晶体时，却是靠分子的色散力。因此，这类分子晶体都是低熔点的。

固体盐类在极性溶剂（如水）中的溶解度也受离子极化效应的影响。例如，卤化银 AgX 这一类化合物，其中银离子有较强的极化能力，卤离子可以被极化。按照 F—Cl—Br—I 的顺序，卤离子半径愈大，愈容易被极化，电子云变形程度愈大，共价键成分愈多。 AgF 中离子键性质较强，可溶于水中。 AgCl 中离子键性稍弱些，已不能溶于水，但尚可溶于氨水中，生成氨络合银离子。溴化银只微溶于氨水，而碘化银则在氨水中也不溶解，这是由于晶体中化学键中的共价键性愈来愈强的缘故。

习 题

- 2.1 Mg 的第二电离能（15.035eV）大约是第一电离能（7.646 eV）的二倍， O 转变为 O^- 是一个放热反应，而由 O^- 转变为 O^{2-} 则是一个吸热反应。可是我们为什么总是把氧化镁（ MgO ）看作是 $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ ，而不看成是 Mg^+O^- ？试讨论之。
- 2.2 下列几种化合物都具有 NaCl 型结构，它们中的正、负离子之间的距离

离(Å)分别为下列数值,试由这些数据计算出 S^{2-} 和 Se^{2-} 的离子半径.

MgO 2.10	MgS 2.60	MgSe 2.73
MnO 2.24	MnS 2.59	MnSe 2.73

$$(r_{S^{2-}} = 1.84 \text{ \AA}, r_{Se^{2-}} = 1.93 \text{ \AA})$$

- 2.3 试根据氯化铵的生成热及其他有关数据,估算出 NH_3 (气)和 H^+ (气)的结合能.
- 2.4 某些无机盐既可以具有CsCl型结构,也可以具有NaCl型结构,试问它们在高压下倾向于哪一种结构?
- 2.5 Na^+ 离子的半径是 0.98 \AA , Cl^- 离子的半径是 1.81 \AA . (1)假定正、负离子间的平衡距离为 2.79 \AA ,求两个离子间的吸引力;(2)求两个离子间的排斥力.
- 2.6 利用图解和文字区别一种离子晶体中的键能和点阵能.
- 2.7 碱土金属氧化物MO,除了一个例外,全部都具有氯化钠型结构,试问这个例外氧化物是什么?它的可能结构是什么?
- 2.8 所有的卤化亚铜(CuX)都是闪锌矿晶体结构.二氟化铜则具有稍有扭歪的金红石晶体结构.试计算 CuF 和 CuF_2 的生成焓,并加以讨论.为便于计算,假定 CuF_2 具有正常的金红石结构.
- 2.9 卡普斯廷斯基指出马德隆常数、原子间距以及离子化合物的经验式之间是互相关联的,他提出一个不需要知道晶体结构就可以计算点阵能(以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为量纲)的公式:

$$U = \frac{125,000vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0} \right)$$

式中 v 是每个“分子”化合物中的离子数目, r_0 是 $r_+ + r_-$ 之和(以 pm 为单位).铊有两种稳定的氧化态 $+1$ 和 $+3$.利用上述方程式,预测 TlF 和 TlF_3 的点阵能,预测它们的生成焓,并加以讨论.

- 2.10 LaF_3 的晶体结构与讨论过的情况不同.假定它的结构尚不知道,利用卡普斯廷斯基方程式估算它的点阵能.
- 2.11 铋目前可以得微克量级的试样,这少量的试样用于测定结构是够用的,但是尚不足用于热化学的测试.试利用已知的离子半径数据和半径比规则,估算二氧化铋 BkO_2 的点阵能.
- 2.12 证明兰德的假定和半径比规则是互相矛盾的,因此,它们中的某一

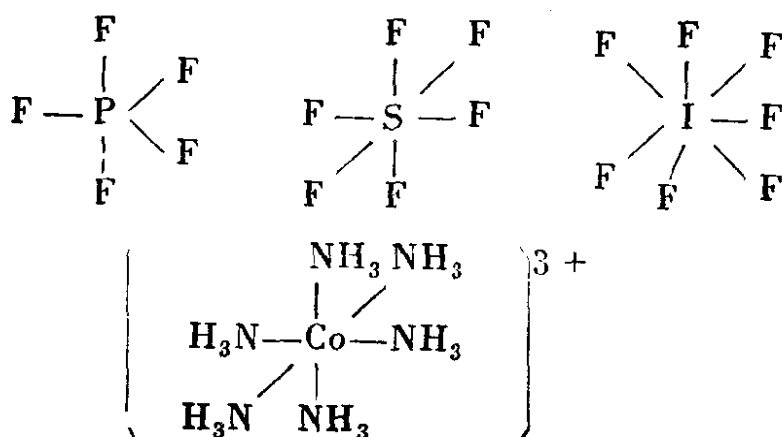
个或者两个都是错误的，但是为什么这个矛盾并没有推翻任何一个规则？

- 2.13 MgO 和 NaF 为等电子构型，都具有和 NaCl 相同的晶体结构，试解释为什么 MgO 的硬度和熔点要比 NaF 的高得多。
- 2.14 X射线衍射分析测定 MgO 具有 NaCl 结构，单胞边长为 4.211\AA 。 MgO 晶体的密度为 3.6 g/cm^3 。试求每个单胞中包含有几个 Mg^{2+} 离子和几个 O^{2-} 离子。
- 2.15 当一个阳离子周围的阴离子之间互相接触，并恰好都和中心阳离子接触时，这时的阳离子半径与阴离子半径之比叫做临界半径比。这个比值代表一种特定的阴离子配位数存在条件下的最小半径比。试计算下列各种配位条件下的临界半径比：(1)立方配位，(2)八面体配位，(3)四面体配位，(4)三角形配位。
- 2.16 MgO 具有 NaCl 结构。 O^{2-} 半径为 0.140 nm ， Mg^{2+} 离子半径为 0.070 nm ，试计算(1)圆球状 Mg^{2+} 所占据的空间的体积分数；(2) MgO 的密度。
- 2.17 将一个正四面体内接于一个正立方体中，使四面体的四个顶角与立方体部分的顶角重合，四面体的边成为立方体侧面上的对角线。(1)计算四面体中心到顶角的距离和四面体边长之间的关系，(2)假定有四个等半径 R 的圆球位于四面体的四个顶角上，并且互相接触，试证明这种条件下四个圆球之间能容纳下的另一个圆球的最大半径为 $0.225R$ 。

第三章 共价键和原子晶体

在离子键的静电模型理论发展的同时，另一种共价键理论也在建立和发展中。当时提出的一些简单的经验的成键规则，如八隅规则和路易斯(Lewis)结构等，一直流传到今天。当然今天需要用量子力学的帮助才能充分说明共价键。

在讨论共价键理论之前，让我们先复习一下某些经验的成键的规则：(1) 形成共价键的原子A和B，它们的电子的能量应该比较接近，如果B原子上电子能级低于A原子上的，那么电子将由A转移到B，从而形成离子键 A^+B^- ；(2) 成键原子的原子轨道必然重叠，也就是说电子共处于一定的空间；(3) 一般是由两个电子配对形成每一个价键；(4) 对于大多数分子而言，价电子层中的电子最多为8个。这是由于以s和p轨道成键时，只有4个轨道。因此，共用电子对和孤电子对总数等于4；(5) 但是对于有可成键的d轨道的元素而言，价电子层中电子可以多于8个。例如，长周期中的高价态的非金属元素和络合物中的过渡金属都有这种情况；例如：



(6) 电子-电子间的排斥力应是最小；(7) 分子将具有最低的

能量。下面我们将分别简述两种共价键理论：价键理论和分子轨道理论。

§ 3-1 价键理论 (Valence Bond Theory, VB)

价键理论是直接由电子配对成键的概念发展起来的。1927年海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 提出了氢分子的量子力学处理。他们的方法后来又由泡林和斯莱特 (Slater) 等加以发展。氢分子是只包括两个质子和两个电子的最简单和最典型的共价键分子体系。因此，人们是从氢分子开始来认识和讨论共价键理论的。

设想有两个独立的氢原子，我们可以分别用两个波函数来描述它们：

$$\begin{aligned}\psi_{(r, \theta, \phi)_A} &= R_{(r)_A} \cdot \Theta_{(\theta)_A} \cdot \Phi_{(\phi)_A} \\ \psi_{(r, \theta, \phi)_B} &= R_{(r)_B} \cdot \Theta_{(\theta)_B} \cdot \Phi_{(\phi)_B}\end{aligned}\tag{3-1}$$

其中 $R_{(r)}$ 是反映电子与核之间距离的函数， $\Theta_{(\theta)}$ 和 $\Phi_{(\phi)}$ 是反映电子与核之间角度的函数。当两个原子是完全独立、不互相作用的，那么体系的波函数可写为：

$$\psi = \psi_{A(1)} \cdot \psi_{B(2)}\tag{3-2}$$

这里状态函数的右下脚符号 A 和 B 指的是原子，1 和 2 指的是电子的编号。当两个原子互相靠近形成分子时，它们将互相影响，单独的波函数将要改变。我们不妨从它们开始，逐步加以改进，使波函数最终逼近体系的真实情况。如果求解体系的能量对于核间距离的函数，则会发现当核间距为 0.90 \AA 时，方程 (3-2) 的确有一个极小值(图3-1中的曲线 a)，约为 $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。但是实验测得的氢分子中的核间距为 0.74 \AA 。虽然这个数值和上述一次近似值相差不是太大；可是实验测得的 H_2 分子键能是 $458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，却比一次近似求出的能量要大20倍。

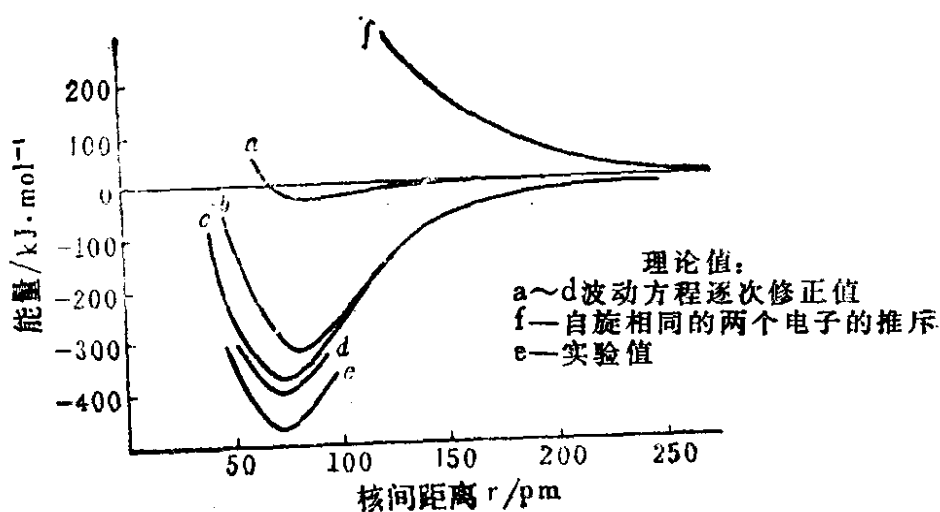


图3-1 氢分子的理论能量曲线

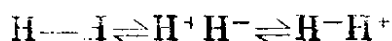
我们过于局限地运用 (3-2) 式去描绘氢分子，把电子标记为 1 和 2 是不正确的。因为所有的电子彼此是无法区别的，即使能区别它们，我们也不能肯定电子 1 总是在原子 A 周围，电子 2 总是在原子 B 的周围。因此，我们要去掉这些人为的限制。在波动方程中加上第二项，以反映两个电子可以互换位置：

$$\psi = \psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)} \quad (3-3)$$

如果用(3-3)式求解能量，就得到曲线 *b*，这样能量值就修正了许多 ($303 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)，核间距离也稍有修正。能量降低可以归结为：由于电子交换位置后，可以在更大的体积内运动。

如果考虑到电子可以互相屏蔽，有效核电荷 Z^* 稍小于 Z ，我们还可以进一步修正波函数。这样便可以得到能量曲线 *c* (图3-1)。

前面我们虽曾允许电子可以交换其位置，但是又要求它们必须同时交换位置，也就是说在同一时间内一个核只能联系一个电子。显然这也是规定得过严了。尽管由于电子互相排斥，我们可以设想电子将不互相靠近，从而趋向于分别待在各个原子上，但是我们决不能引伸说电子总是待在各自的原子上。它们也有一定机会完全集中在一个原子上，而形成离子的结构。可以表示为：



共价结构 离子结构

因此，可以写出下列波函数：

$$\begin{aligned} \psi = & \psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)} \\ & + \lambda\psi_{A(1)}\psi_{A(2)} + \lambda\psi_{B(1)}\psi_{B(2)} \end{aligned} \quad (3-4)$$

(3-4)式中的前两项表示共价结构，后两项表示离子结构，即表示两个电子同时在一个原子 A 或 B 上，当然后面这种离子结构的几率较小，在整个方程中后面两项所占的比重也较小($\lambda < 1$)。

(3-4) 式可以更贴切地表示为：

$$\psi = \psi_{\text{共价}} + \lambda' \psi_{\text{H}^+\text{H}^-} + \lambda' \psi_{\text{H}^-\text{H}^+} \quad (3-5)$$

当我们求解方程 (3-5) 时，可以得到进一步修正的能量和核间距，如图 3-1 中的曲线 d 所示。曲线 d 与实验值 (曲线 e) 就更接近了。表 3-1 列出了用这种逐次逼近法经各次近似处理后所求得的氢分子的能量值和核间距，并列出现实验值作比较。

如果我们希望的话，也还可以再将波动方程作进一步的修正，以得到更接近于实际情况的对氢分子的描绘。不过目前所作的简化处理已经包括了共价键中的三个重要因素：电子离域、电子互相屏蔽和价键具有部分的离子键性质。

表3-1 氢分子价键波函数的能量和核间距

波函数的形式	能量/kJ·mol ⁻¹	核间距/pm
未加校正的 $\psi = \psi_A\psi_B$	24	90
“Heitler-London”	303	86.9
添加屏蔽项	365	74.3
添加离子键成分	388	74.9
实验观测值	458.0	74.1

以上都是明确地假定成键的两个电子是自旋相反的情况。如果两个电子自旋平行的话，就不会成键，而只有排斥作用，如

图3-1中的曲线 f 所示,这是泡里不相容原理所规定的结果。因为生成每个键需要两个电子配对,所以价键理论常常叫做是电子配对理论,价键理论是路易斯电子配对理论的量子力学逻辑外延。

§ 3-2 分子轨道理论

另一种讨论共价键的理论叫做分子轨道理论 (MO)。这种理论认为:当两个原子核位于它们的平衡位置时,所有的电子将处于分子轨道中,分子轨道在许多方面类似于原子轨道。在原子中存在着由各组量子数所规定的原子轨道 s 、 p 、 d 、 f ..., 在分子中则存在着由量子数所规定的分子轨道 σ 、 π 、 δ ...。分子轨道理论不同于价键理论的主要区别在于:分子轨道理论把分子看成是一个整体,认为分子中每一个电子是在各原子核和其余电子组成的势场中运动,它的运动状态可用状态函数 ψ 来描写。这种在分子中的单个电子的状态函数叫做分子轨道,犹如在原子中单个电子状态函数叫做原子轨道一样,由两个氢原子核与一个电子所组成的氢分子离子 H_2^+ 是这种模型的最简单的一个体系。光谱实验证实 H_2^+ 的确是存在的,只是很不稳定。对于这样一个体系我们可以写出它的薛定谔 (Schrödinger) 方程,但是不能准确地求解,必须作某些近似处理。在各种近似方法中有一种叫做原子轨道的线性组合方法 (LCAO),这个方法认为:如果在多数时间内,这个电子比较靠近一个核并受其控制,那么分子轨道就十分接近于该原子的原子轨道。因此,就可以假设用构成分子各原子轨道组成分子轨道。用 ψ_A 和 ψ_B 分别表示两个氢原子的原子轨道,两个原子轨道组合成两个分子轨道 ψ_b 和 ψ_a 。

$$\begin{aligned}\psi_b &= \psi_A + \psi_B \\ \psi_a &= \psi_A - \psi_B\end{aligned}\tag{3-6}$$

其中 ψ_b 的能量较原子轨道低,是成键的分子轨道 (bonding

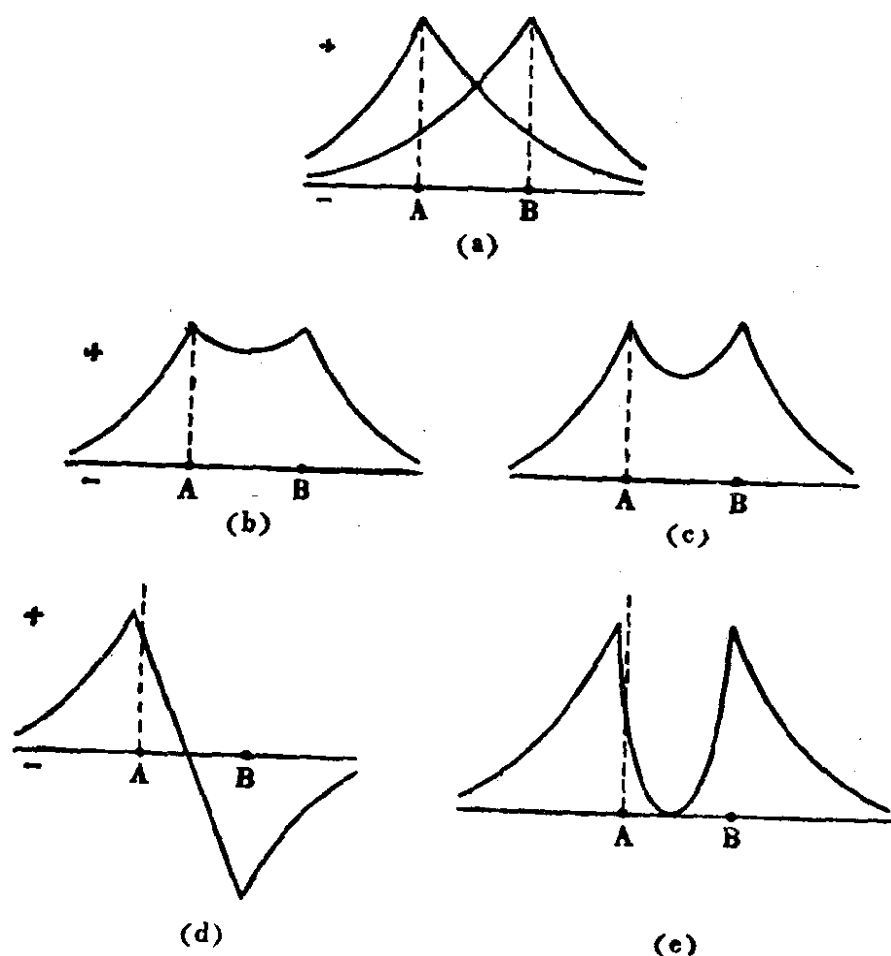


图3-2 (a)独立的氢原子的波函数 ψ_A 和 ψ_B ;
 (b) $\psi_b = \psi_A + \psi_B$; (c)成键轨道几率函数 ψ_b^2 ;
 (d) $\psi_a = \psi_A - \psi_B$; (e)反键轨道几率函数 ψ_a^2 。

molecular orbital) ; ψ_a 的能量较原子轨道高, 是反键分子轨道 (antibonding molecular orbital) 。

如果让一个电子进入 H_2^+ 的成键轨道中去, 那么相应分子的波函数是:

$$\psi = \psi_{b(1)} = \psi_{A(1)} + \psi_{B(1)} \quad (3-7)$$

对于一个双电子体系 (如 H_2 分子) 来说, 总的波函数应该是每个电子的波函数之乘积:

$$\psi = \psi_{b(1)}\psi_{b(2)} = [\psi_{A(1)} + \psi_{B(1)}][\psi_{A(2)} + \psi_{B(2)}] \quad (3-8)$$

$$\psi = \psi_{A(1)}\psi_{A(2)} + \psi_{B(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(1)}\psi_{B(2)} + \psi_{A(2)}\psi_{B(1)} \quad (3-9)$$

这种分子轨道处理 H_2 分子的结果跟前述价键理论的结果相似。

(3-9) 式和 (3-4) 式是一样的，只不过分子轨道理论更加重视分子中的离子性，把它着重地加以考虑。如果我们对波函数加以修正，把电子的屏蔽效应和电子-电子的排斥作用也加进去，然后求解，得到相应的能量值和核间距值与实验结果是很接近的 (表3-2)。

表3-2 氢分子轨道波函数的能量和核间距

波函数的形式	能量/kJ·mol ⁻¹	核间距/pm
未加校正的	260	85
添加屏蔽效应	337	73
添加电子-电子排斥作用	397	71
实验值	458.0	74

下面我们讨论一下成键轨道和反键轨道的差别。在成键轨道中，组分原子的波函数在两核之间是互相增强 [如图3-2(a), (b)所示]；但是在反键分子轨道中，原子的波函数互相抵销，在两核之间形成一个波节 [如图3-2(d)所示]。为了了解氢分子中电子的分布，我们取波函数的平方：

$$\psi_b^2 = \psi_A^2 + 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2 \quad (3-10a)$$

$$\psi_a^2 = \psi_A^2 - 2\psi_A\psi_B + \psi_B^2 \quad (3-10b)$$

这两个电子几率密度函数之间的差别在于中间一项。积分 $\int \psi_A\psi_B d\tau$ 叫作重叠积分 S 。在成键轨道中，重叠是正值，两核之间电子密度是增加的；而在反键轨道中，两核之间电子密度是减少的。如图 3-2(c) 和(e)。在成键的情况下，原子核被互相屏蔽着，核对电子的吸引也被增强，这样就使分子的能量降低；而在反键情况下，两核之间电子密度很小，电子比较集中在核的一边，而不被另一核吸引的地方。可以用图3-3表示相应的 H_2^+ 的电子密度图，圆圈表示电子的等密度面。这是一个截面图，如绕核间连线旋转180°，即可得到立体的图形。对于成键的情况，核间

电子密度较其他地方大，表示核间电子云密集的重叠。

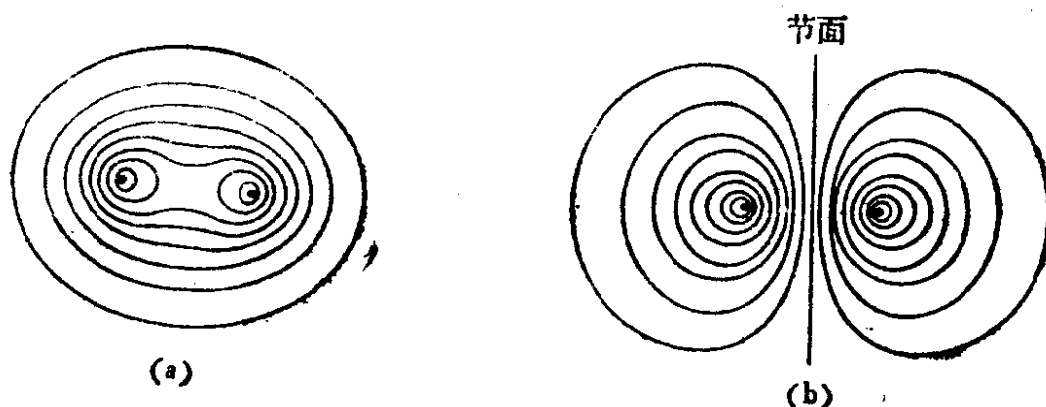


图3-3 H_2^+ 离子的电子密度图
(a)成键轨道，(b)反键轨道。

因为在空间某处找到一个电子的几率 $\int \psi^2 d\tau = 1$ ，所以方程

(3-10a) 可以改写为：

$$\int N_b^2 \psi_b^2 d\tau = N_b^2 \left[\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2 \int \psi_A \psi_B d\tau \right] = 1 \quad (3-11)$$

这里 N_b 是归一化常数。如果以 S 代表重叠积分 $\int \psi_A \psi_B d\tau$ ，则

(3-11) 式便可写成：

$$\int \psi_b^2 d\tau = N_b^2 \left[\int \psi_A^2 d\tau + \int \psi_B^2 d\tau + 2S \right] \quad (3-12)$$

因为前面已经把原子波函数归一化了， $\int \psi_A^2 d\tau$ 和 $\int \psi_B^2 d\tau$ 均等于1，因此：

$$N_b^2 = \frac{1}{2 + 2S} \quad (3-13)$$

$$N_b = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S}} \quad (3-14)$$

$$N_a = \sqrt{\frac{1}{2 - 2S}} \quad (3-15)$$

由于重叠积分 S 是个较小的数值，为了大大地简化计算可以把它忽略，而不致导致太大的误差。如我们完全忽略重叠积分这一项，这样分子轨道波函数便可以简化为：

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B) \quad (3-16)$$

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B) \quad (3-17)$$

“完全忽略重叠”这个概念容易导致混乱，它是一种很常用的简化算法，在分子轨道计算中经常遇到。而另一方面电子云重叠又是一个非常重要的因素，键的强度就是和电子云重叠成正比的，当重叠为零或为负时，就不能成键。这个看来互相矛盾的问题怎样解释呢？“完全忽略重叠”仅仅意味着：在归一化处理步骤中，把重叠积分 S 的数值给忽略了，而不是无视共价键中的电子云重叠；相反，我们下面还要特别着重地讨论轨道的重叠和对称性问题。如果在归一化计算中我们把重叠积分 S 考虑进去而不忽略它，那么归一化系数将是 $N_a = 1.11$ ， $N_b = 0.56$ ，而不是 $N_a = N_b = 0.71$ 。在其他分子中，电子云重叠比 H_2 分子中小，所以重叠效应也较小。

氢分子轨道的形成可以表示为图3-4，成键轨道的能量低于原子轨道 ΔE_c ，而反键轨道则高于 ΔE_c 。

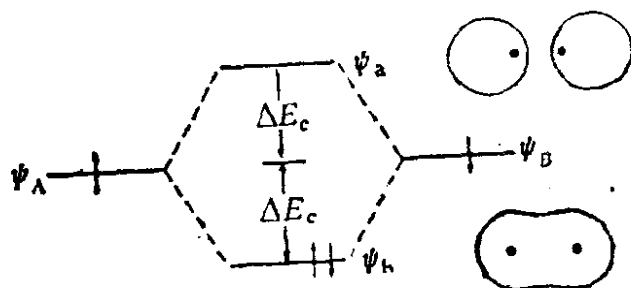


图3-4 氢分子的成键和反键轨道

§ 3-3 共价键的对称性

从前面的讨论中可以知道：在分子轨道和原子轨道中，电子云分布的差别在于重叠积分项 $S = \int \psi_A \psi_B d\tau$ ：对于成键轨道 $S > 0$ ；对于反键轨道 $S < 0$ ；而当 $S = 0$ 时，是所谓非键轨道，相当于原子轨道之间没有相互作用。键的强度和原子轨道重叠的程度成正比。当轨道有最大重叠时，键的强度最高。这叫做电子云最大重叠原则。

对于 s 轨道，波函数在各方向的符号均相同，即电子云分布呈球形对称。从任何方向都可以达到正的重叠。但是对于 p 和 d 轨道，轨道的分布却具有各自特定的对称性，从某个方向组合原子轨道时，可能达到正的重叠，形成成键轨道；从另一方向组合时，则可能达到负的重叠，形成反键轨道；而从别的方向组合时，也可能重叠为零，不能成键，如图3-5所示的各种情况。

由于原子轨道重叠情况的不同，所形成的分子轨道也具有不同的对称性（如图3-3所示）。如果形成的分子轨道与两原子核间的连线呈圆柱形对称，则叫做 σ 轨道。如果分子轨道处于两原子核所形成的节面的两侧，并呈对称状，节面上的电子密度为零，这样的分子轨道叫做 π 轨道。对于反键轨道，还有一个附加的对称节面，它垂直于两核之间的连线，并介于两核之间 [如图3-6(f)] 所示。

§ 3-4 双原子分子

我们已经讨论过 H_2 分子，现在讨论一下由 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 等原子轨道经线性组合而成的其他的双原子分子的轨道。由原子轨道组成分子轨道时，有三个原则，前面已经提到过两个，即波函数最

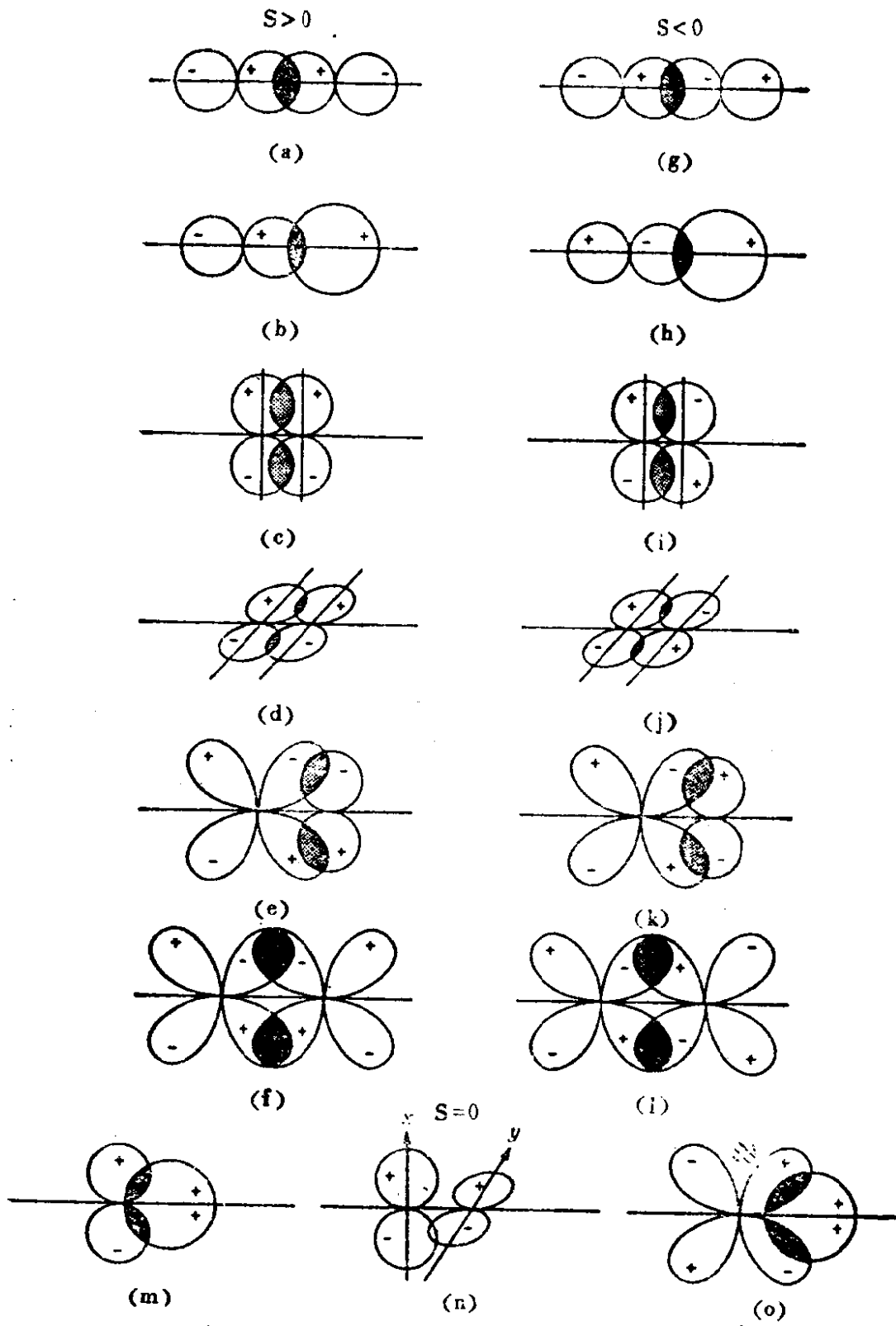


图3-5 原子轨道的组合：(a)—(f)正的重叠，
(g)—(l)负的重叠，(m)—(o)重叠为零。

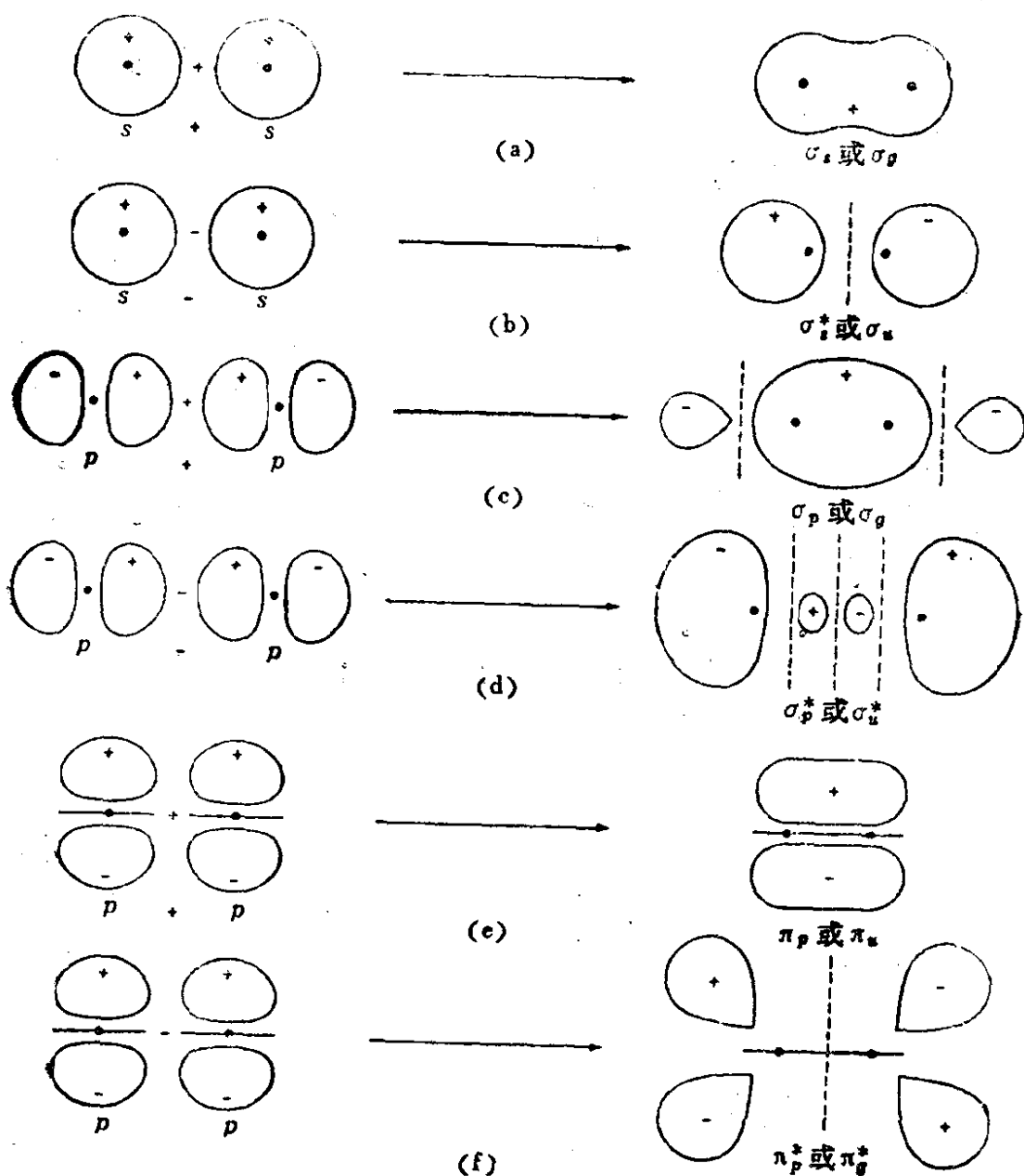


图3-6 由原子轨道重叠而形成的分子轨道的对称性
 (a)–(d) σ 轨道, (e)–(f) π 轨道。其中 (a)、(c)、
 (e) 为成键轨道, (b)、(d)、(f) 为反键轨道。

大重叠原则和按对称性重叠原则。现在还要提出第三个原则, 即能量相近原则, 当两个不同原子的原子轨道组合成分子轨道时, 它们的能量应该相近。例如, 在 HF 中, 氢原子的 $E_{1s} = -13.6\text{eV}$, 氟原子的 $E_{1s} = -696.32\text{eV}$, $E_{2s} = -40.12\text{eV}$, $E_{2p} = -18.63\text{eV}$, 所以在 HF 中只能由 H 原子的 $1s$ 轨道与 F 的 $2p$ 轨道线性组合成分子

轨道。

两个氦原子不能形成 He_2 分子，因为它的分子轨道将是 $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^2$ ，即一个成键和一个反键轨道互相抵销。但是当—个He原子与—个He离子作用，三个电子中两个占据成键轨道，—个占据反键轨道，形成三电子 σ 键，可表示为 $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^1$ ，实际上 He_2^+ 确实存在，在可电离氦的高能条件下，用光谱方法可以观察到 He_2^+ 。

氮分子包含有14个电子，其中4个处于 $\sigma 1s^2 \sigma^* 1s^2$ 轨道，互相抵销；另有4个处于 $\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2$ 轨道，对形成分子也无贡献；剩下的6个电子则占据—个 $\sigma 2p^2$ 轨道和两个 $\pi 2p^4$ 轨道。所以 N_2 分子的电子构型可以写成： $KK\sigma 2s^2 \sigma^* 2s^2 \sigma 2p^2 \pi 2p^4$ 。用价键结构式可以写成下列几种形式：

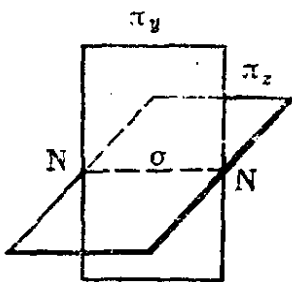
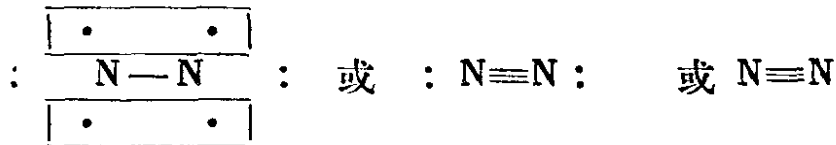
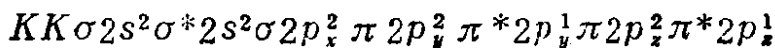


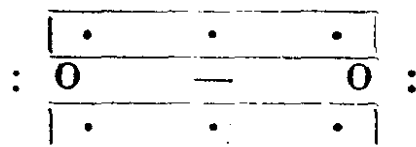
图3-7 N_2 分子中三重键的示意图。

图3-7表明 N_2 分子中三重键的方向，沿两核之间联线的方向 $2p_x$ 电子形成—个轴对称的 $\sigma 2p_x^2$ 键，而与键轴垂直且互相垂直的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 电子，则形成两个节面对称的 $\pi 2p_y^2$ 和 $\pi 2p_z^2$ 的 π 键。

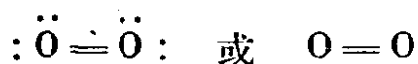
氧分子的电子构型，用分子轨道理论来解释比用价键理论解释，要成功些。每个氧原子各有 $2s^2 2p^4$ 个电子。按照分子轨道理论，并根据洪特(Hund)最大多重性规则， O_2 分子的电子结构应该写成：



或



即在O₂分子中存在有两个三电子π键和一个σ键。在这个分子中有两个自旋平行的电子，正好证明O₂具有顺磁性这个事实。如果按照电子配对的价键理论，我们会简单地把O₂的电子结构写成是：



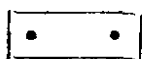
这种结构中不含有自旋平行的单电子，是一种反磁性分子，这是违反实验事实的。

一氧化碳分子 氧原子有 2s²2p⁴ 电子，其中 2 个自旋平行的 p 电子；碳原子有 2s²2p² 电子，有 2 个自旋平行的 p 电子，还有一个空的 p 轨道。CO 分子的电子构型可写作：

σ2s²σ*2s²σ2p_x²π2p_y²π2p_z²，即包含有 σ + π + π 配键这三重键，或



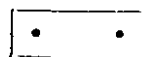
表示为 :O—C:，这与实验测定的键长、键能和弹力常数等是一



致的。如按电子配对的方法，简单地把 CO 的结构写成是 : $\ddot{O} = C :$ ，则是错误的。

一氧化氮分子 它的电子构型应表示为：

σ2s²σ*2s²σ2p_x²π2p_y²π2p_z²π*2p_x¹，即包含有



σ + π + 3 电子 π 键这三重键，或表示为 :O—N:



§ 3-5 杂化轨道

当原子中多种原子轨道参与成键，各种轨道可以互相“混合”组成对称性和方向性不同于原来的新的杂化轨道。现以甲烷 CH₄ 分子为例。碳原子的基态电子构型为 1s²2s²2p_x¹2p_y¹。这种状态的碳原子只有两个自旋平行的电子 p_x 和 p_y 可以成键，所以它应该是 2 价，尽管 2 价碳的化合物（如乙烯）也是存在的，但是在

量的稳定的有机碳化合物中，碳主要是以4价状态存在。这是由于2s中两个已配对的电子有可能被激发到那个空2p轨道上去，成为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ 。虽然激发需要 $406\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量，但是生成 CH_4 分子要比生成 $\text{CH}_2 + 2\text{H}$ 多释放出 $895\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量。这杂化的 sp^3 轨道波函数，也不是原来那种纯的s轨道和纯的p轨道的加合，而是经过线性组合，形成了四个在能量上和空间分布上完全等同的 sp^3 轨道，它们对C原子核呈四面体对称。我们以比较简单的 sp 杂化轨道为例来说明。如果以 ψ_s 和 ψ_p 分别表示一个s和一个p轨道，经线性组合成两个等同 sp 轨道。可以表示如下式和图3-8。两个 sp 杂化轨道呈直线状，对两核联轴呈圆柱性对称。

$$\psi_{sp(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_p)$$

$$\psi_{sp(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_p)$$

sp^3 杂化的数学处理比较复杂一些，但原则上是一样的。一个 sp^3 杂化轨道的电子密度图，如图3-9所示。

第三种杂化轨道是 sp^2 杂化，它包含一个s和两个p轨道。生成的三个 sp^2 杂化轨道指向一个等边三角形的三个角。

有d轨道参加的杂化轨道计有： dsp^2 ，呈正方形平面； dsp^3 ，呈双三角锥体； d^2sp^3 ，呈双四角锥体。

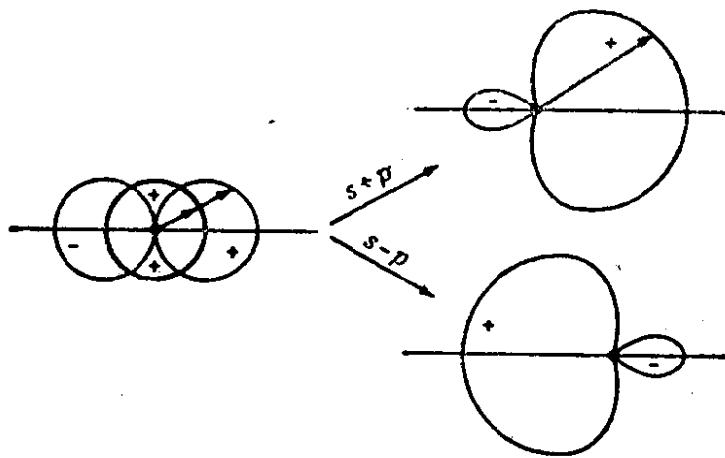


图3-8 由角波函数的加、减形成 sp 杂化轨道

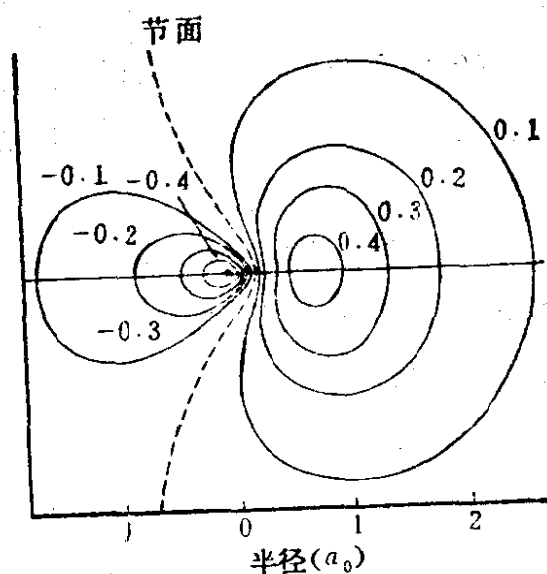


图3-9 一个 sp^3 杂化轨道的电子密度图

从以上讨论我们可以知道，共价键要比离子键复杂得多，我们可以用经典的静电理论一级近似地去处理离子键，但是要研究共价键，一开始我们就必须用量子力学。因为不可能用准确的薛定谔方程去描绘分子，化学家就借助于近似方法，价键理论和分子轨道理论这两种主要的求近似解的方法，在许多方面是互相补充的，而并非互相矛盾的。它们都能成功地说明实验所观测到的分子的某些性质，而且当严格地应用这两种理论和对它们作精密地修正时，它们能给出同样的结果。因此，我们最好不要去简单地肯定那个理论或否定那个理论。特别是在无机化学中又仅仅是初步地定性地理解这些理论的时候，价键理论的概念容易理解，与用球和小棍搭起来的模型十分相似，用来解释定域化学键也很成功。与此相反，分子轨道理论不那么直观，但是用它来讨论与离域键、多重键等有关的物质性质时是很成功的。

§ 3-6 共价键晶体的结构

上面所讨论的共价键的特性，使得一些包含共价键的晶体结

构具有很严格的限制。因为一个原子周围所能结合的其他原子的数目要受到这个原子的共价性的限制，而且这种共价性通常又很弱，因此，绝大多数包含有共价键的晶体结构是分子型结构，也就是共价键力只是存在于一个个的分子之中，而分子与分子之间则是靠其他键力结合在一起。尽管如此，也还是存在有一些共价键晶体结构，即整个晶体是靠共价键力结合起来的。例如，金刚石的结构就是共价键结构。

金刚石结构 如图3-10所示，每个碳原子被其他四个碳原子所包围着，这四个碳原子对称地位于以前一个碳原子为中心的正四面体的四个顶角。C—C原子间距为 1.54 \AA 。从几何形状看，这种结构可以看作和闪锌矿结构 [图2-1(c)] 相同，只是其中的锌原子和硫原子全部由碳原子代替。但是应该注意，这种类比会模糊二者之间有一个根本差别，这就是：闪锌矿结构之所以存在，象其他 AB 型离子结构那样，是由于离子的相对大小恰好合适，使得相等数目的阴、阳离子这种六方密堆积成为可能；而在金刚石结构中碳原子的大小完全相等，如果使它们最紧密堆积排列的话，每个碳原子周围将应该有十二个近邻的碳原子，就象许多金

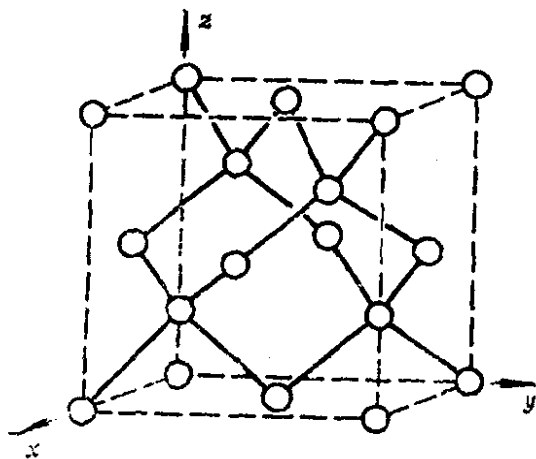


图3-10 金刚石的立方结构单胞的斜射投影图

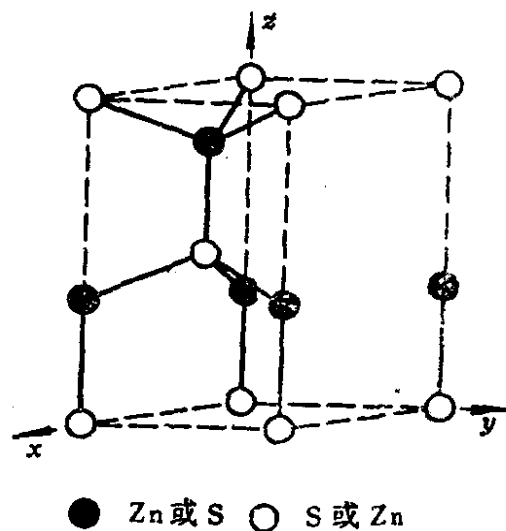
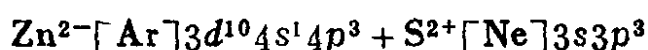
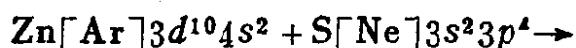


图3-11 纤锌矿(ZnS)的六方结构单胞的斜射投影图

属的结构那样。但是实际上金刚石结构中的碳原子是4配位的，而不是12配位的，这是由碳原子的 sp^3 杂化轨道的空间分布所决定的。因此，在整个金刚石结构中，所有碳-碳原子之间的键合全都具有这种共价键的性质，我们可以把整个金刚石晶体看作是一个无限大的碳分子。

闪锌矿和纤锌矿结构 以前我们曾把闪锌矿结构当作是一种离子晶体结构来讨论过。当AB离子型结构中正、负离子半径之比 r_{A^+}/r_{B^-} 的比值足够小时，这样的认识无疑是正确的，大量的AB型共价键化合物也都具有这种闪锌矿结构，或者是具有与闪锌矿结构十分相近的纤锌矿结构（如图3-11所示）。纤锌矿结构是六方晶系结构，但是其中每个锌（或硫）原子，也象在闪锌矿结构中那样，都是被四个硫（或锌）原子以四面体四个顶角的形式包围着。只是当考虑到次一层相邻原子的排列时，才能看出这两种结构上的差别。

在AB型共价化合物中，既具有闪锌矿结构又具有纤锌矿结构的化合物有：ZnS, ZnO, AlN, AlP, HgS, CuCl等。乍然看来，组成这些化合物的原子所具有的共价键性与闪锌矿或纤锌矿结构所要求的配位情况并不一致。例如，在ZnS中，锌有两个价电子，硫有六个价电子，似乎应该都是共价键为2，因而只能跟两个异原子以共价键结合。但是我们可以不把闪锌矿和纤锌矿结构看作是硫原子和锌原子之间的共价键结构，而看作是具有形式电荷 Zn^{2-} 和 S^{2+} 的离子之间的共价键结构。如果从每个硫原子上移去两个电子，转移到一个锌原子上，那么每个硫原子和每个锌原子的最外层的电子组态就变成了与碳原子外层的电子组态相似，这个过程可以用下列方程式表示：



这样一来，锌和硫离子的外层都具有 sp^3 杂化的轨道，可以按照四面体对称配位的方式互相以四个共价键结合成闪锌矿或纤锌矿

的晶体结构。用这种共价键合的原子上具有形式电荷的观点，可以解释许多 AB 型化合物的共价键晶体结构。当然，把闪锌矿或纤锌矿结构中的锌原子看作是 Zn^{2-} ，把硫原子看作是 S^{2+} ，只是为了讨论它们的共价键结构，而绝不能把它们真地看作是这样的离子。

§ 3-7 硅酸盐的结构

硅酸盐的结构单元是 $[SiO_4]$ 所组成的四面体：这个四面体中心是一个小的硅原子，硅原子以它的 sp^3 杂化轨道按四面体配位的方式与四个氧原子结合，Si—O 之间的平均距离为 1.60 \AA ，这个距离比硅和氧的离子半径之和要小，这表明硅和氧之间不完全是离子键，也含有共价键的成分。每个氧原子还可以与另一个硅原子结合，或者说被两个 $[SiO_4]$ 四面体所共有。O—Si—O 三原子不在一条直线上，而是构成约 145° 的角。按照 $[SiO_4]$ 四面体在空间互相结合的情况，分别共用四面体顶角数目可以为 0、1、2、3 或 4，可以构成许多类型的硅酸盐结构。例如，岛状、单链状、双链状、环状、层状、三维网络状等结构。

当硅氧四面体以规整的形式在空间组成三维网络结构，便形成最单纯的结晶二氧化硅，即硅石。如图 3-12(a) 所示。

当各个四面体与相邻的另一些四面体以共有顶角的方式相联，而四面体之间在长程范围内作无序的任意排列，这样得到的网络结构是石英玻璃或熔融石英，如图 3-12(b) 所示。在这种网络结构中添加某些氧化物，如 Na_2O 、 CaO 、 B_2O_3 等，其中的氧离子附加到硅原子上，而阳离子处于网络中的空隙处，这样把原来的石英玻璃的网络结构分割了，以致会明显地降低熔融石英玻璃的软化温度和粘度。随着添加剂的种类与含量的差别，就构成各种类型的玻璃 [图 3-12(c)]。例如，窗玻璃的组成为： SiO_2 72%， Na_2O 14%， CaO 9%， MgO 4%， Al_2O_3 1%；而化学反

应器皿用的派烈克司玻璃^①的组成是： SiO_2 80.5%， B_2O_3 13%， Na_2O 3.8%， Al_2O_3 2.2%， K_2O 0.5%；有一种高熔点Vycor玻璃^②，它的组成是： SiO_2 96%， B_2O_3 4%。

如果在 $[\text{SiO}_4]$ 单元的网络结构的空隙中含有大量的水分，则构成硅凝胶。它是由四氯化硅或水玻璃经过水解而生成的，是一种非晶体态凝胶体。例如，实验室用于干燥气体物质的硅胶和建筑用的普特兰水泥，就具有这类硅凝胶体的结构。

自然界存在的或人工合成的硅酸盐材料，多数是具有一定结构的晶体物质。按照结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 在晶体中结合和排列的情况，可以分为四类。

(1) 含有有限硅氧团的硅酸盐

一个单独的硅氧四面体可以与其他阳离子结合，形成互不直接相连接的孤立的四面体，它们的分子式相当于 $2\text{R}^{2+}\cdot\text{SiO}_2$ （或 $\text{R}^{4+}[\text{SiO}_4]$ ）、 $2\text{R}^{2+}\cdot\text{SiO}_2$ （或 $\text{R}_2^{2+}[\text{SiO}_4]$ ）、 $\text{R}^{4+}\cdot\text{O}_2\cdot\text{SiO}_2$ （或 $\text{R}^{4+}[\text{SiO}_4]$ ），相应的阳离子可以分别是 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Be^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Zr^{4+} 等。例如，镁橄榄石 $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ 和锆英石 ZrSiO_4 ，硅铍石（phenacite） Be_2SiO_4 ，硅铈矿（willemite） Zn_2SiO_4 等就是这一类的硅酸盐。在平行于(010)面网上，氧原子近似按ABAB……六方密堆积， Si^{4+} 位于这种堆积中的四面体空隙中心，而 Mg^{2+} 位于八面体空隙的中心。此外属于这类结构的硅酸盐还有石榴石族，其化学通式可表示为： $\text{R}_2^3\text{R}_2^3[\text{SiO}_4]_3$ ，或写作 $3\text{R}^{2+}\cdot\text{O}\cdot\text{R}_2^3\cdot\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ，其中 R^{2+} 可以是 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等， R^{3+} 可以是 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 等。重要的激光基质材料钇铝石榴石（YAG） $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的结构也是属于这种类型，只不过结构中的 Si^{4+} 和 R^{3+} 被 Al^{3+} 所代替， R^{2+} 被 Y^{3+} 代替。因此，钇铝石榴石的化学式应该写作： $\text{Y}_3^3+\text{Al}_5^3+[\text{AlO}_4]_3$ 。

有限硅氧团除了上述单一四面体外，还可以包含两个 SiO_4 四

① Pyrex 玻璃，又叫硼硅酸玻璃。

② Vycor（维科）玻璃，又叫硼硅酸耐热玻璃。

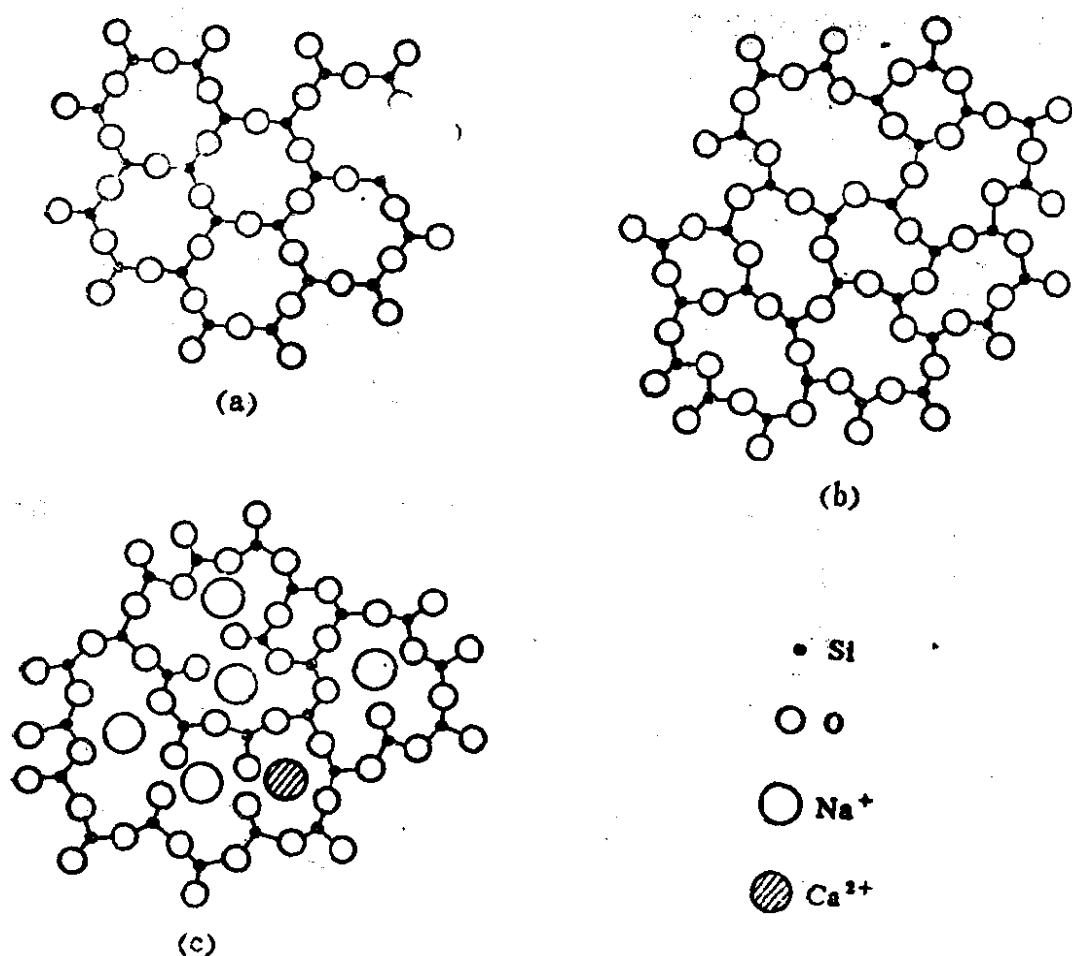


图3-12 硅氧四面体空间网络结构的二维图解：(a) 石英晶体，
(b) 石英玻璃，(c) 苏打-石灰-硅石-玻璃。

面体构成二硅酸根或焦硅酸根 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 的结构，如图3-13(a)所示。如硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 、钽钷石 (thortveitite) $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、异极矿 (hemimorphite) $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等。

包含三个、四个、六个四面体构成环状结构，即构成 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 和 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 等硅氧团，如图 3-13(c、d、e) 所示。例如，绿柱石的组成为 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。

(2) 链状硅酸盐

在这类硅酸盐中，硅氧四面体以无限长的单链 $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$ 或双链 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6-}$ 的形式聚合，如图3-14所示。锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 、滑石瓷中的主晶相偏硅酸镁 MgSiO_3 等属于这类硅酸盐。

(3) 层状硅酸盐

由硅氧四面体的某一个面上的三个氧原子分别与另外三个硅氧四面体以共用氧原子的方式一个个地连接起来，构成六角对称的无限的二维结构，是层状硅酸盐的基本特点。这个单层的组成可表示为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ ，则整个这一层四面体可以表示为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 或 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 。这种单层结构有一个氧原子处于自由端，它的价态未饱和，是不稳定的。所以通常它需要与另一个由 $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$

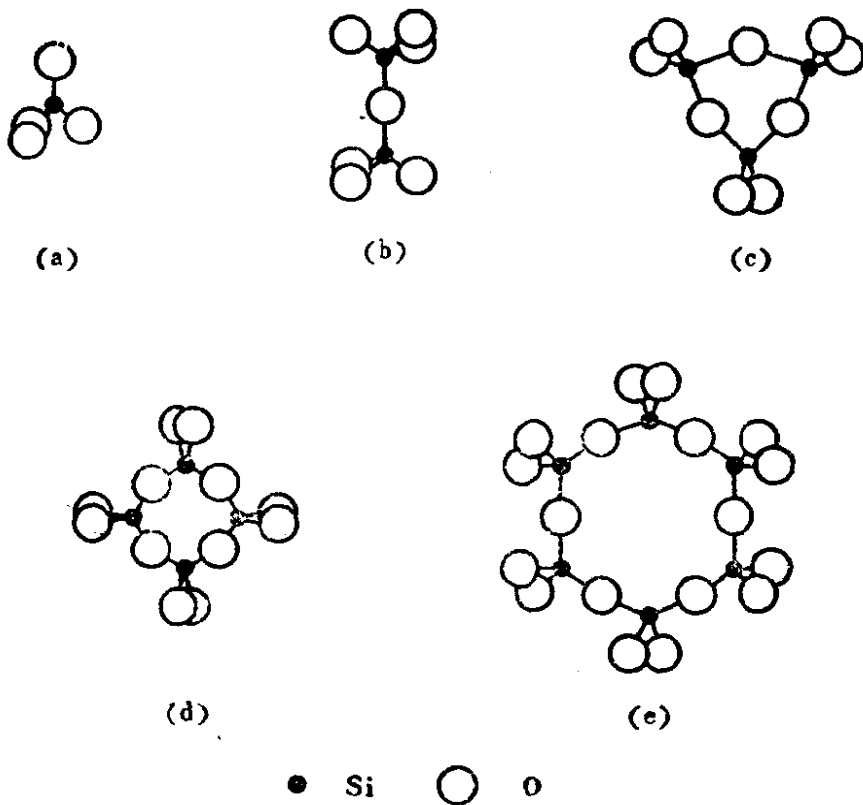


图3-13 含有有限硅氧团的硅酸盐结构
 (a)单一硅氧团 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，(b)成对的硅氧团 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ，
 (c)一(e)分别含有三、四、六个硅氧团的环状结构，即
 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 和 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 。

八面体所组成的六角对称的八面体层相结合，才能趋于稳定。八面体中的金属离子M可以是 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{3+} 等。由一个八面体层与一个四面体层相结合而成的1:1型层状硅酸盐有高岭石类，其组成为 $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，它是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层结合而成的。

经风化、冲刷沉积而成的次生高岭土,其外观是直径0.2—1 μm 、厚约几百 \AA 的小薄片;它是无线电陶瓷的优质原料。一个八面体层的两侧各与一个四面体层相结合而形成的2:1型层状硅酸盐,在自然界中有叶蜡石,其组成可表示为 $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;滑石,其组成为 $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 或 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;白云母 $\text{KAl}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ 或 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;黑云母 (biotite) $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ 等。

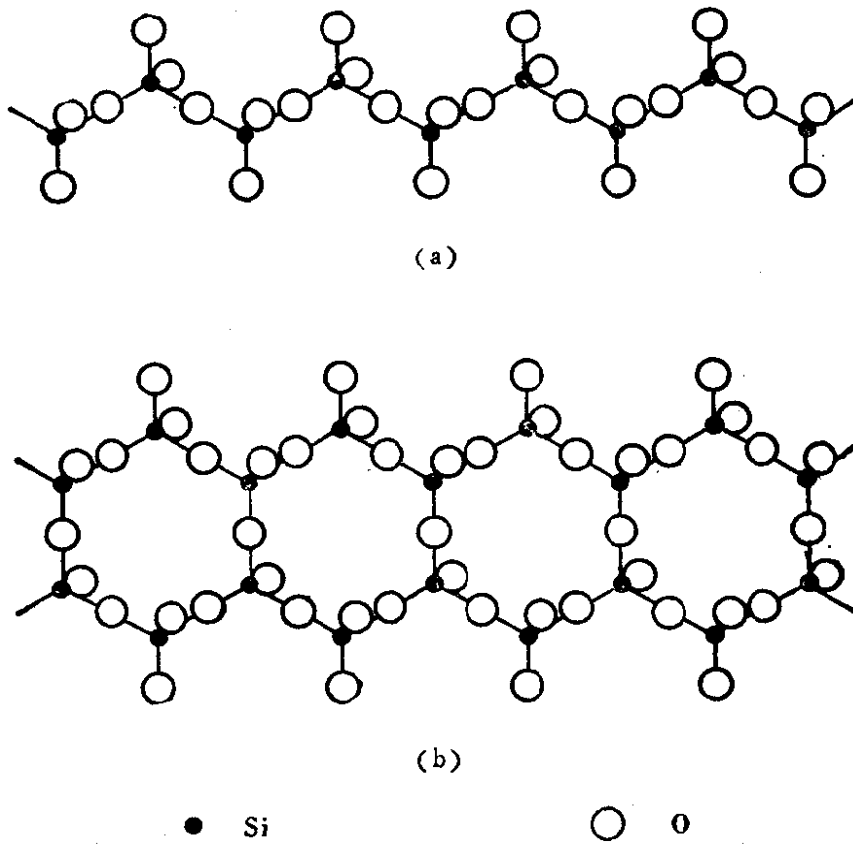
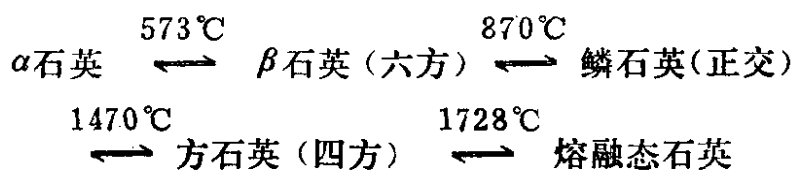


图3-14 (a)单链状和(b)双链状硅酸盐结构

(4) 骨架状硅酸盐

这是一类由硅氧四面体在空间组成三维网络结构的硅酸盐,典型的骨架状硅酸盐就是硅石(SiO_2)。硅石有四种构型,即 α 石英、 β 石英、鳞石英和方石英。它们晶体中硅氧四面体的连接形式各不相同,它们各有一定的稳定温度范围。



从熔融态冷凝得到的是熔融石英，是一种非晶态玻璃体，它是制做各种石英反应容器或石英玻璃的原料。具有压电性质的 α 石英单晶是借助于水热法生长的。

除了硅石之外，陶瓷中常见的长石也属于骨架状结构的硅酸盐，它是硅氧四面体和铝氧八面体联合组成的空间网络结构。由于有 Al^{3+} 离子部分地替代了 Si^{4+} 离子，故网络结构中出现了电负性。因此，结构中常掺有 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等阳离子，以保持晶体的电中性。钾长石的化学组成可表示为： $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 或 $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ 。这种结构的特点是网络结构间的空隙大、密度低、结构容易变形而形成玻璃相，所以长石在陶瓷工业中常用作助熔剂。

习 题

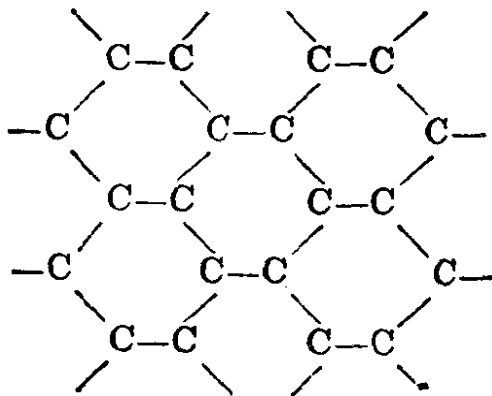
- 3.1 在固态氯化铍中，所有的Be原子和所有的Cl原子都是等同的，每个Be原子以四面体的方式与四个Cl原子配位结合，试写出氯化铍的结构。
- 3.2 具有层状结构的无机固体，除石墨外，还有 CdCl_2 、 MoS_2 、 CrCl_3 和 HgI_2 等。请查阅A.F.Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., (1975)中关于 MoS_2 的结构，计算出其中正、负离子半径之最小比值。
($r_{\text{Mo}}/r_{\text{S}}$ 的最小比值为0.5275)
- 3.3 BF_3 和 NF_3 分子各形成什么类型的固体？固体中分子间靠什么键结合在一起？哪一种固体的熔点比较高？
- 3.4 闪锌矿型硫化锌晶体具有立方格子的结构。硫原子亚晶格按照面心立

方排列，锌原子处于小立方体的中心，其位置为 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$ $\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$ $\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$ 和 $\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$ ，单胞的边长为 6Å (1) 画出这种硫化锌的单胞图，算出每个单胞中的锌原子数和硫原子数；(2) 计算这种结构硫化锌的密度；(3) 计算 Zn—S 原子间距离；(4) 指出每个硫原子周围锌原子的配位数和几何构型。

3.5 普鲁士蓝 (prussian blue) 是由铁盐和亚铁氰化物作用生成的： $K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [KFe(CN)_6]_x$ 。滕氏蓝则由亚铁盐与铁氰化物生成： $K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow [KFe(CN)_6]_x$ 。普鲁士蓝的 ^{57}Fe 莫斯鲍尔谱仅显示一个单吸收，这和滕氏蓝的情况一样，而且两个化合物的莫斯鲍尔谱完全等同。试解释之。

3.6 根据刚球模型，不准用数学方法证明当 $r_+/r_- = 0.414$ 时和配位数为 6 时，阴离子-阴离子之间就会互相接触。这时 NaCl 型结构就会变得不稳定，而转变为 4 配位的闪锌矿结构。但是 Wells 却说：即使用刚球模型，只是当 $r_+/r_- \approx 0.350$ 时，上述情况才会发生。试说明这个问题。参看 A.F.Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4th ed., p.263, Clarendon Press, Oxford, (1975)。

3.7 石墨是碳元素的一种稳定的状态，是由碳原子以六边环互相结合而成的平面层组成的（如下图所示）。每层之内的碳-碳键长为 0.142nm ，键能较强，而各层之间的距离为 0.335nm ，键能也较弱。(1) 试解释每层中碳-碳间的键互成 120° ；(2) 每个碳原子的第四个价电子所形成的分子轨道的性质是什么？(3) 石墨是导体还是绝缘体？



第四章 金属键和金属晶体

§4-1 金属的自由电子模型

最早的讨论固体中电子状态的理论,是本世纪初德如德(Drude)和洛伦兹(Lorentz)所提出的自由电子论。这个理论认为金属都是电离能低、电负性小的元素,这些元素的原子容易失去其外层价电子,而形成正离子。正离子按紧密堆积的方式构成晶体,脱离了原子的价电子在整个金属晶体中自由地运动,为所有的原子所共有。自由电子处于类似于理想气体的状态,可以看作是自由电子气。因此,金属就是正离子镶嵌在自由电子气中的集合体。正离子和自由电子之间的相互作用,就是金属中原子间的结合力。在金属表面存在着一种把自由电子限制在金属范围内的势能差,但是在金属内部,势能是均匀的,好象自由电子是在一个均匀的正电场中运动着,势能相对为零。在温差或电场的作用下,自由电子可以沿着温度梯度或电势梯度的方向而定向地流动,这样就可以解释金属为什么具有良好的传热和导电性能。但是如果考虑到金属晶体中荷正电的离子会因热运动而偏离其平衡位置,金属中还存在着杂质和缺陷,这样正电的背景不会是完全均匀的。在外场作用下,运动的电子会被这种不均匀的背景所散射,电子的加速不会持续不断,而是处于一个有限的平均速度。因此,不同的温度下,各种纯度的金属各具有数值一定的电导率。实验还发现各种金属的电导率和热导率之比是相同的,这是由于电导和热导都是同一种载流子(电子)的输运效应所产生的。根据自由电子气模

型可以推导出欧姆定律，预测电导率值。

自由电子气模型能够讨论固体的另一个效应——霍尔效应。当沿着与电流在试样中运动方向相垂直的方向，再施加一个外磁场 H 时，电子将受到洛伦兹力 F 。如图4-1所示，试样为一长方形的单晶体，在 x 方向通一电流 i ，电流密度为 J_x ，在 z 方向加一磁场 B_z ，其强度为 H_z ，这样沿 $-x$ 方向运动的速度为 v 的电子会受到一种沿 y 方向的洛伦兹力 $F = \frac{e}{c}[vH_z]$ ，就使电子偏离

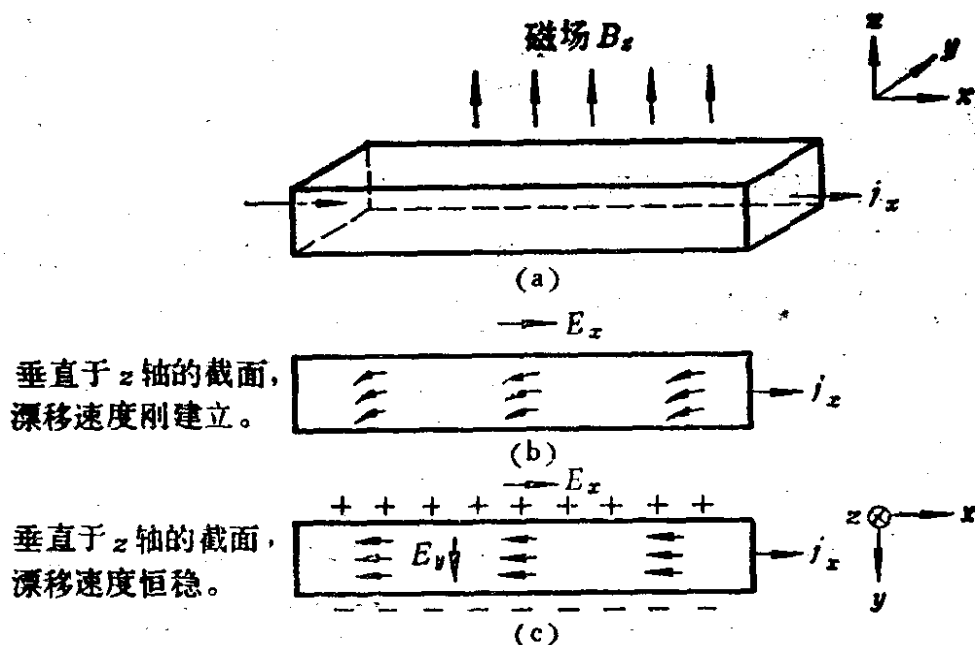


图4-1 霍尔效应的示意图：一个方形截面的棒状试样放置在磁场 B_z 中，如图中 (a) 加在电极上的电场 E_x 引起沿棒流动的电流密度 J_x 。在图 (b) 中示出电场刚加上之后电子的漂移速度，在 y 方向上的偏转是由磁场所引起的。在棒的一个侧面上积累了电子，而在相对的另一侧面上建立起正离子过剩，直至这个横向电场（霍尔场）刚好抵消磁场所引起的力为止，如图中 (c) 所示。

原电流方向而移向样品的一侧，电荷逐渐在两边积累而产生一个附加的电场，其方向为 $-y$ 。该电场作用在电子上的力恰好与 F 大小相等，方向相反，则试样中的电流稳恒。这种因电荷积累而

产生的附加电场叫做霍尔电场 E_y ，其方向为 y 。这样

$$eE_y = \frac{e}{c} [v_x H_z]$$

如果电流密度 $J_x = nev$ (n 为电子密度)，于是霍尔电场

$$E_y = \left(\frac{1}{nec} \right) H_z J_x = RHJ$$

$$R = \frac{1}{nec} \quad (4-1)$$

R 称为霍尔系数。霍尔电场 $E_{\text{霍尔}}$ 正比于 HJ ，这已为实验结果所证实。研究霍尔效应的价值在于可以通过测量霍尔场的方向来确定试样中载流子的符号和密度。对于大多数金属， $R < 0$ ，即霍尔系数为负值，所以 $e < 0$ ，载流子确是电子。但是有一些普通金属，如Zn、Cd、Pb等，其霍尔系数为正值，其载流子似乎是荷正电的，载流子密度 n 愈低，霍尔系数值愈高。但是由霍尔效应测得的载流子密度 n 并不和价电子密度相同。这是自由电子论所不能解释的。

在处理金属比热问题上，自由电子论的弱点暴露得尤为充分。事实上，单位体积内含有 N 个离子的晶体，在高温下的比热为 $3Nk$ ， k 为波耳兹曼常数。根据能量均方定律，密度为 n 的自由电子也应对金属的比热有贡献，而额外附加以 $\frac{3}{2}nk$ （假设电子只有三个自由度）。实际上，根据杜隆-珀替 (Dulong-Petit) 定律，不论是有自由电子的金属，还是没有自由电子的绝缘体，它们在高温下的比热都趋于常数 $3Nk$ ，看不出自由电子的贡献，实验测得的自由电子对比热的贡献只是 $\frac{3}{2}nk$ 这个数值的1%。既然自由电子参加输运过程，但是为什么对比热又没有贡献呢？

实际上，电子是在晶体中所有格点上的离子和其他所有电子所产生的势场中运动，金属中电子的势能不能看作是常数，而应

该是位置的函数。而且电子在金属中的运动遵守量子力学的规律，而不是经典力学的规律。要了解晶体中的电子状态，必需首先写出晶体中所有相互作用着的离子和电子体系的薛定谔方程，然后求出它的解。但是这是一个非常复杂的多体问题，不可能求解，因此，只能采用一些近似的处理方法。

§ 4-2 金属的近自由电子论

索末菲尔德(Sommerfeld) 改进并发展了自由电子论。他认为金属中电子的运动具有波粒二象性，因此，电子的运动符合一些德布罗意 (de Broglie) 关系式。电子的波长可以表示为：

$$\lambda = h/mv \quad (4-2)$$

也可以用波矢 k 来描述电子的运动，波矢 $k = 2\pi/\lambda$ ，即 2π 内的波数，则 $\lambda = 2\pi/k$ ，代入上式，得：

$$k = \frac{2\pi}{h} mv \quad (4-3)$$

电子被束缚在金属的晶体中运动，就好象处在一个很深的势箱中，晶体试样的边缘长度 L 就是势箱的边界。让我们先讨论一维的模型 (图4-2)。电子运动的薛定谔方程为：

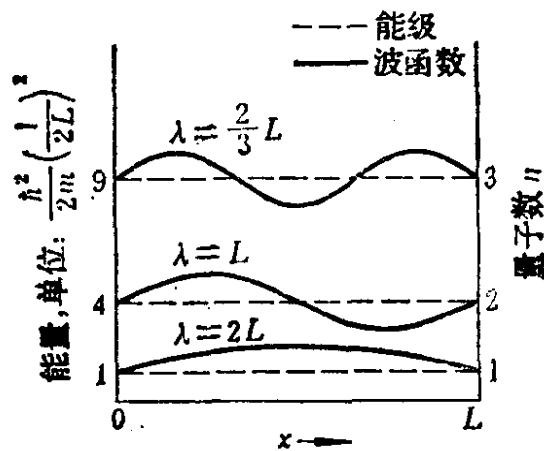


图4-2 一个被限制在长为 L 的一维势箱中的自由电子的能级和波函数

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m_0}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (4-4)$$

势箱内电子的势能可以看作是零，而势箱边界外的位能为无限大 ∞ ，即

$$\begin{aligned} 0 < x < L \text{ 时 } V(x) &= 0 \\ 0 \geq x \text{ 或 } x \geq L \text{ 时 } V(x) &= \infty \end{aligned}$$

这样上述波动方程可以简化为：

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m_0}{h^2}E\psi = 0 \quad (4-5)$$

求得其解为：

$$\psi = Ae^{2\pi i k x} \quad (4-6)$$

在势箱内电子运动的动能为：

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 m} k^2 \quad (4-7)$$

此式表示电子的动能和波矢之间呈抛物线关系，这种关系如图4-3所示。势箱的深度大大超过电子的动能，因此，电子在边界以

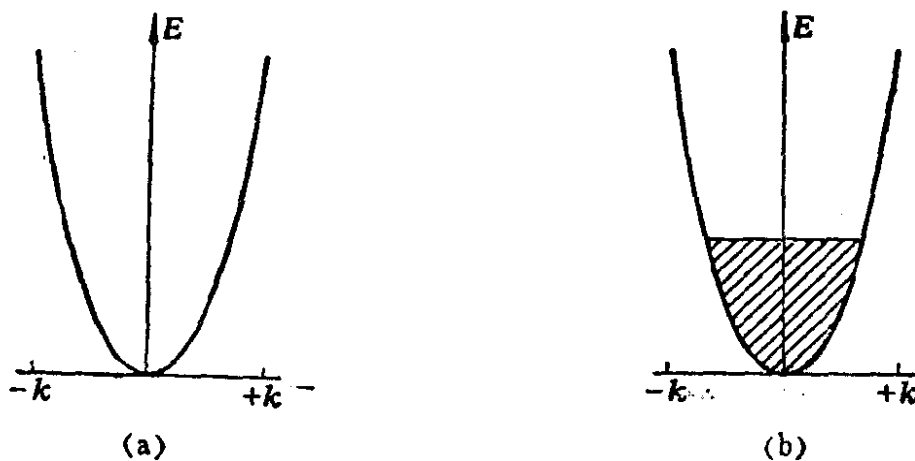


图4-3 (a) 电子能量随波矢的连续变化

(b) 占据的能级 (斜线部分)

外的几率为零，即 $\psi_x = 0$ 。应用这个边界条件， L 必须等于半波长的整数倍，即

$$L / \frac{\lambda}{2} = n \quad (4-8)$$

从而求得允许的波长值为:

$$\lambda = 2L/n \quad (4-9)$$

式中 n 为量子数, 其数值可以是 1, 2, 3 ... 任意的正整数。与此相应, 允许的波矢 k 的值是

$$k = \pi n/L \quad (4-10)$$

因此, 允许的电子能量为

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\pi n}{L} \right)^2 = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (4-11)$$

此式表示电子的能量与波矢 k 之间仍然是抛物线关系, 只不过能量不再是连续的, 而是量子化的, E 只能取符合 $k = \pi n/L$ 关系的值, 即电子的最低能态的能量为

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad (4-12)$$

而其余能级的能量为

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (4-13)$$

上述讨论是对一维势箱而言。同理, 对于一个三维的边长为 L 的立方体金属试样而言, 其中自由电子的允许能级的能量可以表示为

$$\begin{aligned} E &= \frac{h^2}{8\pi^2 m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \end{aligned} \quad (4-14)$$

式中 k_x, k_y, k_z 分别是波矢 k 在 x, y, z 方向上的分量, n_x, n_y, n_z 可以独立地分别取 1, 2, 3... 等正整数, 因而不同的 k 值, 可以有

相同的 E 值，即可以是简并的。对于绝大多数相邻的能级，其能量间隔相差很小，按上式计算约为 10^{-33}J ，相当于 $6 \times 10^{-15}\text{eV}$ 。这个能量值比热运动的能量 10^{-10}K 还要小，因此，可以近似地认为自由电子的能量是连续分布的（图4-3）。

在这里，我们引进了 k 空间的概念。所谓 k 空间就是以 k_x 、 k_y 、 k_z 为坐标轴的状态空间，这个空间和我们所习惯的几何坐标空间类似，所不同的是，几何坐标空间中的一个点代表的是该点的空间位置，而 k 空间中的一个点所代表的是电子所处的运动状态，包括电子在空间中的分布、电子的动量和能量等在内。

§ 4-3 金属中电子的分布

电子在晶体中能级上的分布，也与在原子或分子中能级上的分布一样，也是要符合能量最低原理和泡里不相容原理。设想金属试样是在 0K 的温度下，第一个电子将进入最低能级 $h^2/8mL^2$ ，第二个自旋相反的电子也将进入同一个最低能级，从而使这个最低能级充满。第二对自旋相反的电子将进入较高的能级，其能量为 $2h^2/8mL^2$ ($n=2$)，依次类推。如果有 N 个价电子，它们将占据 $N/2$ 个最低的能级，其量子数 $n = n_f = N/2$ ，而其余的能量较高的能级将都是空着的。不难证明最高的充满电子的能级的能量为：

$$E_{\text{最大}} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{2N}{\pi V} \right)^{2/3} \quad (4-15)$$

式中 V 为金属试样的体积， $V = L^3$ ， N 为价电子总数。因此， N/V 相当于试样中价电子的密度，约等于 $10^{22} - 10^{23}/\text{cm}^3$ ， m 为电子质量，约等于 10^{-27}g 。这样就可以求得 $E_{\text{最大}}$ 大约是 $1.5 - 7\text{eV}$ 。这表明即使当温度接近于 0K 时，金属中的电子仍具有相当的能量，表现着强烈的运动，其速度约为 10^8cm/s 。这样导出的

金属中电子具有相应的零点能的结论，和经典理论的设想有很大差别。经典理论认为金属中的自由电子跟理想气体分子一样，具有动能为 kT 的热运动，而在 $0K$ 时，电子将处于静止状态。

上式 $E_{\text{最大}}$ 就是所谓费米能 (Fermi energy) E_F ，其定义是基态下最高的被充满的能级的能量，相应的能级就是费米能级 (Fermi level)。所谓基态是指体系处于 $0K$ 下的状态。这时电子依次由最低能级向较高能级排布，其结果是费米能级以下的能级全部被充满，电子分布的几率为1；而费米能级以上的能级全部都空着，电子分布的几率为零，如图4-4中 E_F 处的垂直线左右两侧所表示的情况。当温度升高时，电子的动能增加，费米能级附近的能级上的电子有可能跃迁，使得某些原来在 $0K$ 时空着的能级被电子占据了，而本来被电子占据着能级却空出来了。现在我们讨论自由电子在各个能级上的分布。电子在晶体中是服从费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 分布律的，即在热平衡时自由电子在能量为 E 的能级上的几率 $f(E)$ 为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (4-16)$$

$f(E)$ 又叫做费米几率分布函数，它具有如图4-4中曲线所示的形式。

在绝对零度时，所有能量低于 E_F 的能级都被电子所充满，而所有能量高于 E_F 的各能级都空着。当温度高于 $0K$ 时，位于 E_F 附近的能级上的一部分电子将受到热激发，得到几个 kT 的能量而跃迁到稍高于 E_F 的能级上去。由于大多数电子原来是处于远低于 E_F 的能级上，受泡里原理的限制基本上不能参与热激发，只有那些位于 E_F 附近能级上的电子才能被热激发。例如，铜的费米能为 $1.14 \times 10^{-18}J$ ，或 $7.1eV$ ，相当于 $30,000K$ 的高温；而室温时的 kT 仅为 $0.02eV$ 。因此，室温下的热能不足以激发低能级中的电子越过费米能级 E_F ，低能级中的电子当然也不可能对金属的热容有所贡献。因此，只有那些有可能被热激发的电子才能对金

属的热容有所贡献。所以在一般温度下电子的热容量只占金属总热容量的很小一部分，而晶格的热容量，即由原子热振动所贡献的那一部分热容量，则要比电子的热容量大得多。只是当金属试样处于液氮的温度下时，电子的热容才能与晶格的热容相比拟。这个结论可以很好地解释实验测得的金属热容随温度变化的数值。同样，金属的其他一些性质，如电导率、磁化率等性质，也主要决定于能量处于 E_F 附近的那些电子的运动。

费米几率分布函数只给出了一个给定的能量状态被一个电子占据的几率，它本身并不能指出具有一定能量的电子的数目有多少。其次，固体中电子的能级是非常密集的，形成了准连续分布的状态，去标明每个能级是没有意义的。因此，需引入“能态密度”这个概念。为了确定体系中具有一定能量的电子的数目，必须知道在某一能量范围 $E \rightarrow (E + dE)$ 内可以利用的能态数 $Z(E)$ ，将它再乘以该能态可能被电子占据的几率 $f(E)$ ，就可以确定在该能态中的电子数 $N(E)dE$ ，又叫做能态密度或轨道密度。

$$N(E)dE = Z(E)f(E)dE \quad (4-17)$$

能态数 $Z(E)$ 也是一个随能量而改变的抛物线函数：

$$Z(E)dE = AE^{1/2}dE \quad (4-18)$$

式中的 A 是一个包含电子质量、试样体积等因素在内的一个常数：

$$A = \frac{4\pi V}{h^3}(2m)^{3/2} \quad (4-19)$$

将(4-16)、(4-18)和(4-19)诸式一并代入(4-17)式，便可以求出在给定的能量范围 dE 内电子的能态密度：

$$N(E)dE = \frac{AE^{1/2}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE \quad (4-20)$$

这就是费米-狄拉克电子能态密度随能量的分布函数，如图4-5所示。图中的阴影部分表示在绝对零度时被电子充满的轨道。当温

度升至某一有限温度 T 时，在费米能级 E_F 附近 kT 范围内，一部分电子由费米能级以下区域 1 被激发到费米能级以上区域 2。

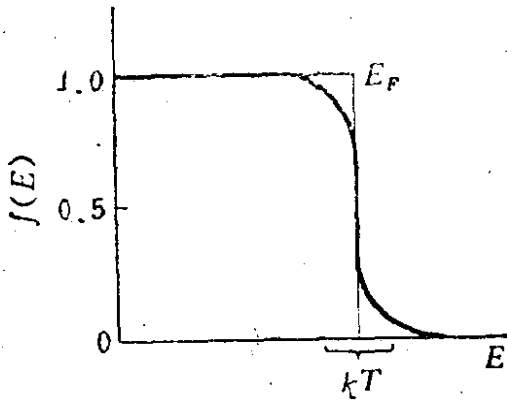


图4-4 费米几率分布函数

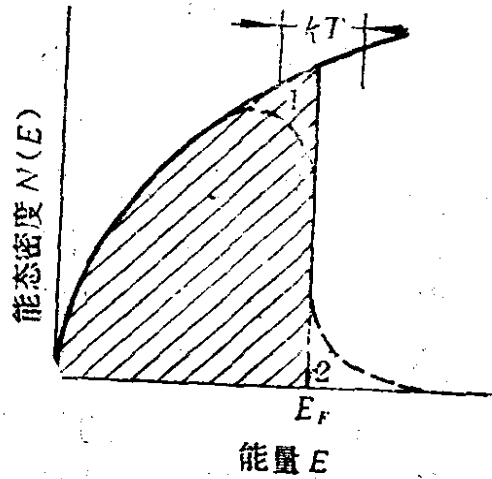


图4-5 电子的能态密度按能量的分布

根据量子理论所改进了的上述近自由电子模型，可以成功地解释金属的热容、电导率、热导率等实验规律，但它仍然不能说明固体材料为何有金属、半导体和绝缘体之分，霍尔系数为什么有正有负，载流子数目为何可以不等于价电子数，等等。一般曾经认为：金属中原子的价电子容易脱离原子，而绝缘体中的原子紧紧地束缚着它的价电子。但是金属和非金属中价电子被电离出原子所需要的能量并没有很大差别，甚至某些金属的电离能比非金属的电离能还要大一些，例如，金的电离能是 9.2eV ，而锗的电离能是 8.09eV 。那么又怎样解释金中的电子可以自由移动，而锗中的电子不能自由移动，从而使锗成为半导体呢？索末菲尔德的近自由电子论在这些问题上显然是无能为力的。还有一些问题近自由电子论也无法解释。例如，金属中的传导电子和自由原子中的价电子之间有什么关系？金属晶体中的电子在响应外加电场或磁场时，表现出仿佛具有一个与静止质量不同的有效质量 m^* ，它可能大于或小于自由电子的质量，甚至可能是一个负值。另外，晶体在响应外加电场和磁场时，还表现出具有带正电荷的

载流子，即存在有正空穴。要解决这些问题，就导致了将近自由电子论的补充和促进它进一步发展。

§ 4-4 布洛赫 (Bloch) 函数

因为晶体中的电子并非在一个恒定的均匀的势箱中运动，而是在由离子晶格点阵所形成的周期势场中运动。因此，电子的势能不是常数，而是位置的函数。电子在晶体中运动时，当它接近正离子时势能降低，当它离开正离子时势能增大。因此，电子的势能随着晶体的点阵而起周期性的变化。电子在周期性势场中运动的基本规律是由布洛赫所推导出的。布洛赫证明了如下一条重要定理：对于含周期势的薛定谔方程，其解必定具有如下的特殊形式：

$$\psi = U_k e^{i r \cdot k} \quad (4-21)$$

这就是著名的布洛赫函数，它说明，对于周期势场波动方程而言，其本征函数的形式是一个平面波 $\exp(i r \cdot k)$ 乘上一个具有晶体点阵周期性的函数 U_k ，脚标 k 表示这个函数是与波矢 k 有关并随坐标而变化的函数。把布洛赫函数（式4-21）与索末菲尔的自由电子波函数（式4-6）相比较，就可以发现：电子在周期势场中运动的波函数与自由电子的情况相似，只是在布洛赫函数中，前面多了一项周期性函数 U_k ，相当于一个平面波在晶体的周期势场中被调幅了，即其振幅是随坐标点而变化的。在一维的情况下，当晶体点阵周期为 a 时，上式中 U_k 也是一个以 a 为周期的周期函数，即

$$U_k(x) = U_k(x + na) \quad (4-22)$$

n 为任意整数。三维的情况也应该是这样的。振幅的周期性也就是电子出现几率的周期性。因此，在一个周期内，由于势场大小的变化，电子出现的几率也随着改变，即电荷密度 $|\psi|^2 \cdot e$ 也随着周期地变化着。但是在晶体中相应的坐标位置上，即在 $x + na$ 的位置上，电子出现的几率和电荷密度是相同的。

图4-6中(a)表示一维点阵正离子实势场中传导电子的势能的变化,电子在正离子实势场内的势能是负值,表明其势能低;(b)表示在正离子实点阵中电子的几率密度和电荷密度分布的周期性,负电荷聚积在中心位于 $x=0, a, 2a, \dots na$ 的各个正离子实的周围。

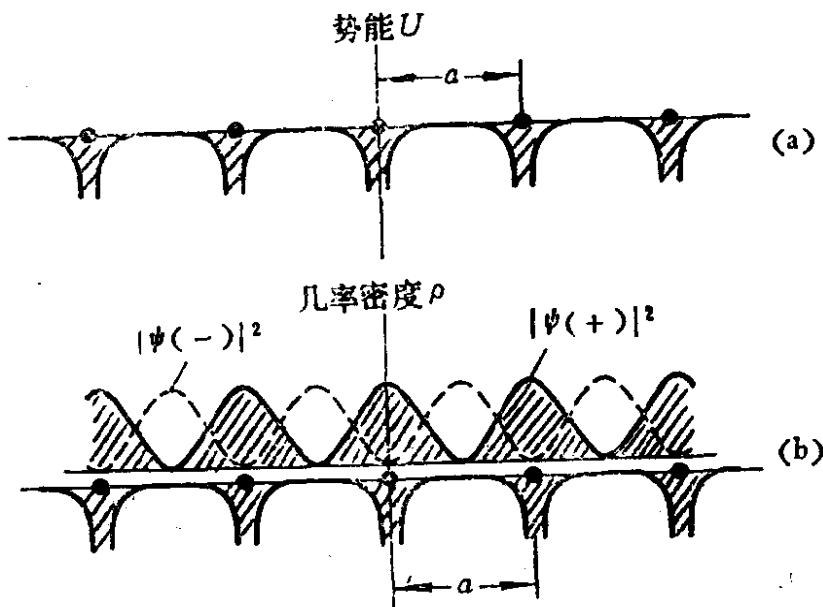


图4-6 (a) 在一维点阵的离子实势场中 电子的势能变化, (b) 电子的几率密度 ρ 分布。波函数 $\psi(+)$ 使电子电荷聚集在正离子实上,从而将势能降低到平均势能以下;波函数 $\psi(-)$ 使势能升高到平均势能以上。这是理解能隙起因的关键。

前面已经提到:电子势能 $E(k)$ 作为波矢 k 的函数,具有抛物线的形式(见图4-3)。根据上面的讨论:由于晶体中周期势场的微扰, $E(k)$ 的图中的抛物线将在 k 为 $\frac{n}{2a}$ 处断开,能量发生突变,如图4-7所示。如果把相应能量的量子态能级也画出来,便得到图4-7右边所表示的能级图。 k 值十分密集,相应的量子态能级也同样地十分密集,有时甚至达到连续的程度。只不过这里的连续能级分裂为一系列的带1、2、3…。这些能带分别对应于

$$k = -\frac{1}{2a} \sim +\frac{1}{2a} \quad \text{带 1}$$

$$k = -\frac{2}{2a} \sim +\frac{2}{2a} \quad \text{带 2}$$

$$k = -\frac{3}{2a} \sim +\frac{3}{2a} \quad \text{带 3}$$

.....

也就是说,允许的电子能量值是限制在一定的能带范围的;而在另一些能量范围内,例如,在 $k = \frac{n}{2a}$ 附近,不允许有电子的能量出现,即存在着所谓禁带。禁带或者能隙是各允许能带之间的间隔,其中不存在电子的能级。能隙的大小或禁带的宽度,随晶体中周期势场变化的大小而异。周期势场变化剧烈的晶体,其能带间隔也较宽。周期势场中运动着的电子的能级形成能带是能带论的基本结论之一。

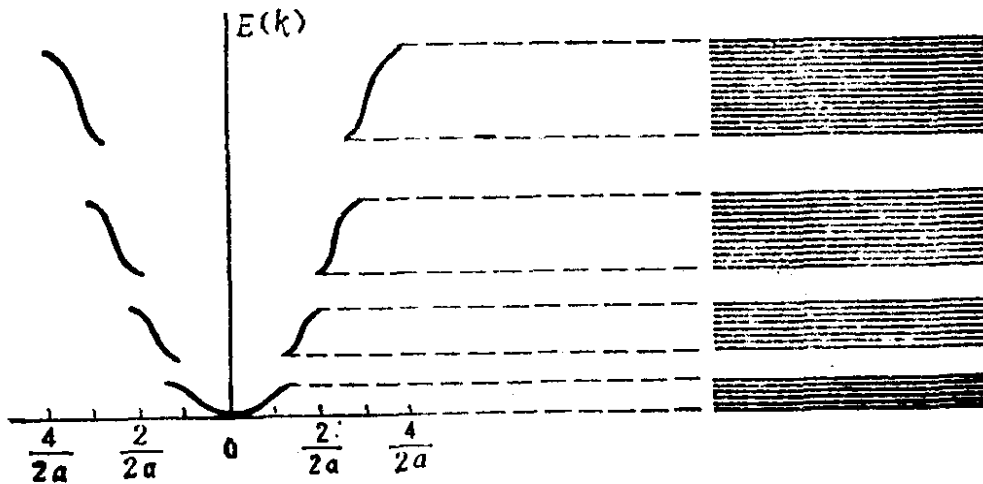


图4-7 一维点阵周期势场中电子的能量 E_k 和能级

§ 4-5 布里渊区和能带

以上讨论的是一维势场中电子的运动及其能带。要了解三维情况下的能带需要借助于布里渊 (Brillouin) 区的概念。我们还得先从二维的情况说起,当电子在二维的晶体点阵中运动时,如

图4-8(a)所示，电子可以沿平行于 xx 或 yy 的方向运动，在 k 空间可以沿 OP 和 OQ 画出相应的禁带 k 值，如图 4-8(b)所示。为简

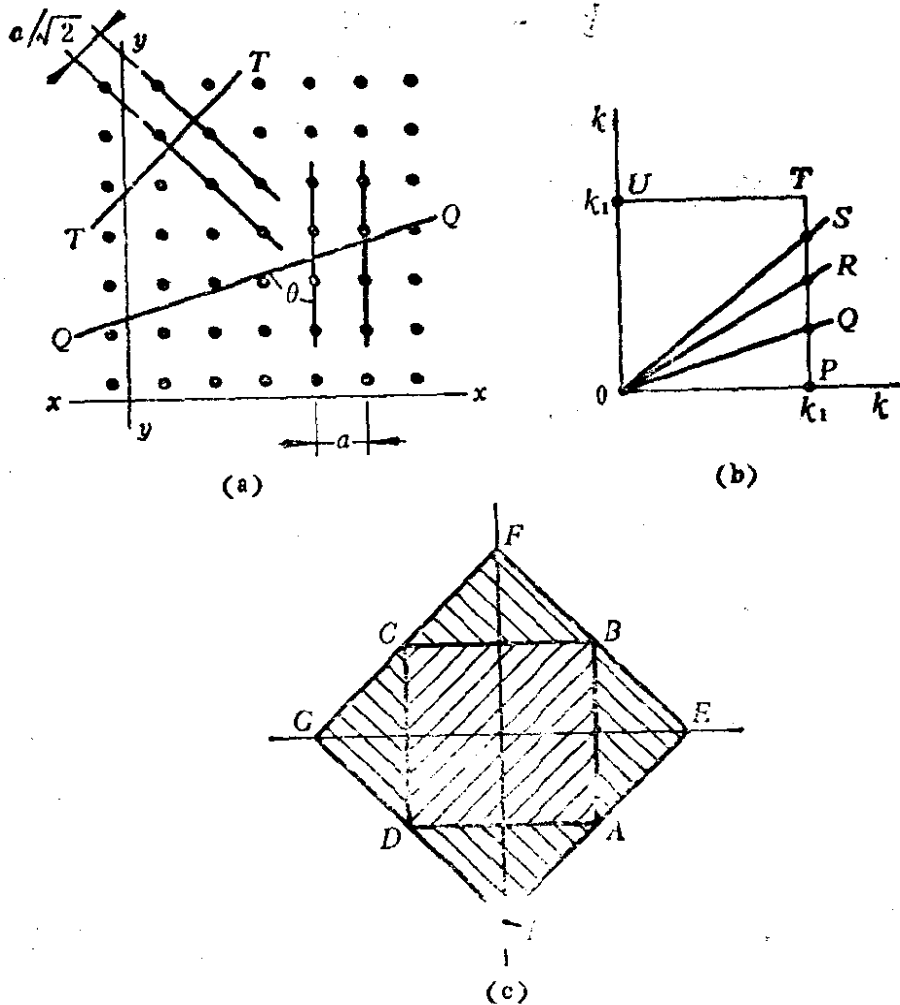


图4-8 (a) 二维金属中原子点阵，(b) 对应于第一布里渊区的一个象限，(c) 二维金属的第一布里渊区 $ABCD$ 和第二布里渊区 ABE 、 BCF 、 CDG 、 DAH 。

化起见仅画出 k_1 值和一个象限。电子也可以沿任意方向（如沿 QQ ）运动，即电子不是以 90° 而是以 θ 角入射在一组与 xx 垂直的晶面上。我们可以把电子波在晶体中的传播和 X 射线在晶体中的传播相类比，也应该满足下列布拉格方程：

$$n\lambda = 2a \sin\theta \quad (4-23)$$

将 $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ 代入上式，则得

$$k \sin\theta = \frac{\pi}{2a} \quad (4-24)$$

由图4-8 (b)可以看出,沿 OQ 方向传播的电子波,其相应的 k_1 值恰好符合上式 $k = \pi/a\sin\theta$, 落在 PT 线上。同理,如电子波沿其他方向(例如 $OR, OS\dots$ 方向)传播,则相应的 k_1 的值也都恰好落在 PT 线上。同理,沿与 yy 垂直的一组晶面上反射的电子波,其 k_1 值均落在 UT 直线上。因此,我们可以画出一个新的 k 空间图解 [图4-8 (c)] , 其中正方形 $ABCD$ 相当于 k_1 的边界线。在这个正方形区域中,能量是连续的,当一个电子的 k 向量越过这个正方形边界时,就发生突跃,即产生一个不连续的能量增长。这个区域就叫做布里渊区。

在图4-8 (a) 所表示的晶体的二维点阵结构中,除了上述的垂直于 xx 或 yy 的两组晶面之外,还存在着许多组其他晶面,例如,有一组垂直于 TT 的晶面,其晶面间距为 $a/\sqrt{2}$ 。用同样的讨论,可以求出 k 空间中第二个正方形 $EFGH$, 它也相当于一定 k 值的边界线。在这个边界线以内,电子的能量是连续的,当 k 向量越过它时,电子的能量就发生突跃的增长。如果我们考虑到电子在其他各种晶面上的反射,则可以求出一系列的 k 空间边界线,这些边界线不一定是正方形,也可能具有其他的形状。所有这样的边界线所限定的区域都叫做布里渊区。

对于三维点阵结构来说,布里渊区则是由 k 空间边界线所包围起来的同心多面体。布里渊区的形状和大小完全取决于晶体的结构和晶格的参数。属于同一布里渊区以内的能级构成一个连续的能带。三维和一维的情况有一个重要的区别,三维情况下,不同的能带,在能量上不一定是分隔开的,能带与能带之间还可能发生重叠,即第二能区中能量的最低点可能低于第一能区中能量

的最高点，这样两个能区在能量上将发生交叠。

因为在二维和三维的晶体结构中，不同的各组晶面上的点阵的周期不同，周期势场的大小变化不同，因此，在各种不同的方向上跨越布里渊区的边界或界面时，电子能量的变化大小也不相同，并且是在不同的方向和不同的 k 值上发生改变，如图4-9(a)和(b)所示。在图4-9(a)中电子能量在 k 空间的变化，基本上是按照布洛赫理论呈抛物线 OA_0B_0C 的形式。 k_a 、 k_b 和 k_c 代表第一布里渊区中空间中三个不同方向上 k_1 的临界值，不同方向上的能量间隙 A_0B_0 、 A_bB_b 和 A_cB_c 等的位置和大小是有差别的。我们假设 k_a 和 k_c 分别是第一布里渊区的临界 k_1 值的极小值和极大值，即相当于二维情况中的 OP 和 OT 方向上的两个 k_1 值，而且第一布里渊区的最高能级低于第二布里渊区的最低能级。在这种情况下，第一和第二布里渊区之间存在着一定的能量间隙 A_cB_a ，也就是说在这两个能区之间分隔着一个禁带[图4-9(b)]。但是如果能量在 k 空间中的变化形式是图4-9(c)所表示的那样，那么第一布里渊区某一方向上(如 k_c)的能量大于第二布里渊区的另一方向上(如 k_a)的能量，因而两个能带的能量发生互相重叠，重叠的结果使两个能带之间的能量间隔消失，即不存在有能隙[图4-9(d)]。

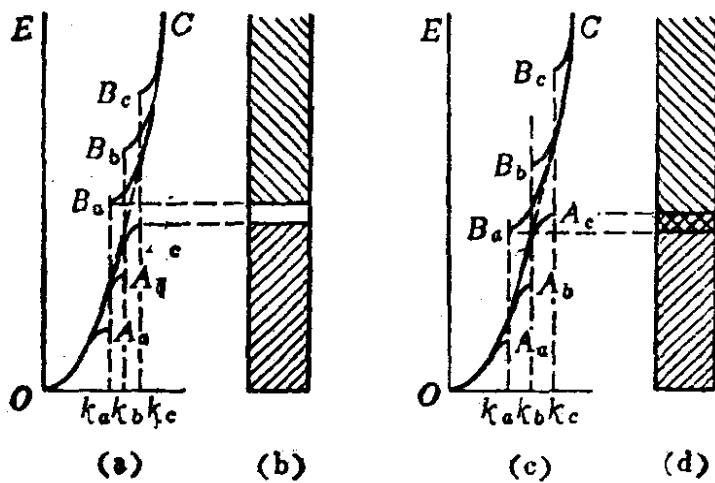


图4-9 二维点阵周期势场中电子的能量随波矢 k 的变化和相应的能带以及能隙

§ 4-6 原子能级和晶体能带间的联系

在自由原子中，电子的本征态是处于各个分立的能级上，电子在某一能级上的几率可以用它的波函数来表示，各能级的能量也可以具体地标明。当无数的原子密堆积在一起构成固体时，电子的状态发生了根本的变化。固体中电子的能级是异常密集的，形成准连续的分布，这时要去辨明每个能级上的能量和电子的分布情况是没有意义的。然而电子在原子的束缚态和电子在晶体中共有化态之间存在着一定的联系。特别是当晶体中原子间距离较大时，例如，在一些绝缘体的固体中，电子在一个原子附近，将主要受到该原子场的作用，其它原子场只有次要的影响，在这种情况下，原子态和电子共有化运动状态之间有着很直接的联系。所谓“紧束缚近似”便是一种概括这种情况的近似方法，它把原子的能级和晶体中的能带联系起来加以考虑。这种紧束缚近似法和前面我们讨论过的近自由电子论恰好是分别从两个不同的侧面出发来认识固体中的电子运动的。近自由电子论是假设构成晶体的原子的价电子基本上都是自由的，只是在接近于正离子实的地方才受到离子周期势场的影响。紧束缚近似法则是假设价电子基本上是和正离子很紧密地结合着，微微地受到其他原子的作用。我们将要说明，从这一假设出发，也可以得到晶体中存在着电子的能带的概念。

为了简明起见，我们先考虑只有一个价电子 $2s^1$ 的锂原子的情况，讨论的原理当然也可以推广于其他金属元素。当两个锂原子互相靠近时，它们的 $2s$ 电子的波函数，可以按线性组合生成两个分子轨道，一个是成键的 $\sigma 2s^2$ ，其能量低于原来的原子轨道；另一个是反键的 $\sigma^* 2s^2$ ，其能量高于原来的原子轨道，如图 4-10 所示。当 8 个锂原子按相等的距离排列而互相作用时，就会形成 8 个能级，其中 4 个是成键的，4 个是反键的，如图 4-11 所示。

而当1mol锂原子结合成金属锂时，将形成阿弗加德罗数 N 那么多的非常靠近的能级，其集合体构成一个能带，即每个锂原子原来的 $2s$ 能级在晶体中受到其他锂原子势场的作用，转化为 N 个共有化电子运动的状态，其能量不再是原来相同的单一的值，而是发生劈裂而展宽成一个“能带”。不过能量分散或偏离原来能级的值只大约是 $\frac{1}{40}eV$ 。也就是说，这些分散开的共有化电子的能级基本上是连续的，是属于一个能带。如图4-12所示，金属锂的能带一半是充满电子的稳定的，上半部是空的不稳定的。应该指出的是：能带的宽窄是由晶体的性质决定的，而与晶体中包含的原子数并无关系。1mol晶体中包含有 10^{22} 个原子/厘米³这样巨大数目的原子，所分散出能级数尽管很大，但是能级间的差别很小，因此，密集程度很高，形成一个宽度一定的能带。

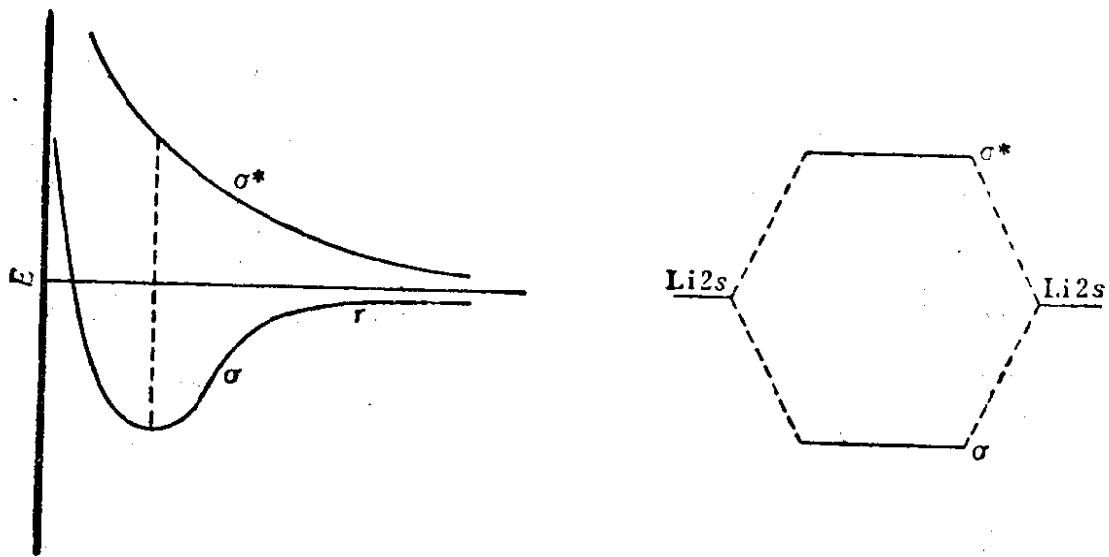


图4-10 两个锂原子的 $2s$ 轨道互相作用，生成 σ 和 σ^* 分子轨道。

根据上述能带理论的观点，当原子紧密堆积结合成晶体时，能量相近的各能级的电子轨道都发生重叠，只是最外层电子轨道重叠的程度最大，电子共有化特征最显著，形成的能带较宽。内层电子轨道互相重叠程度小，与在单个原子中的能级差不多。因

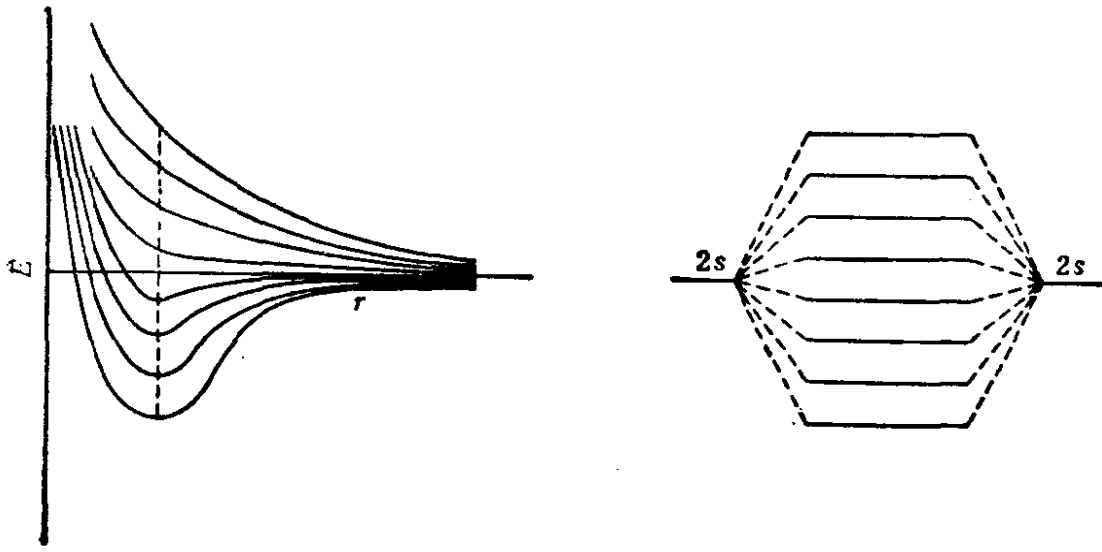


图4-11 八个锂原子的八个 $2s$ 轨道互相作用，生成八个能量相近的能级。

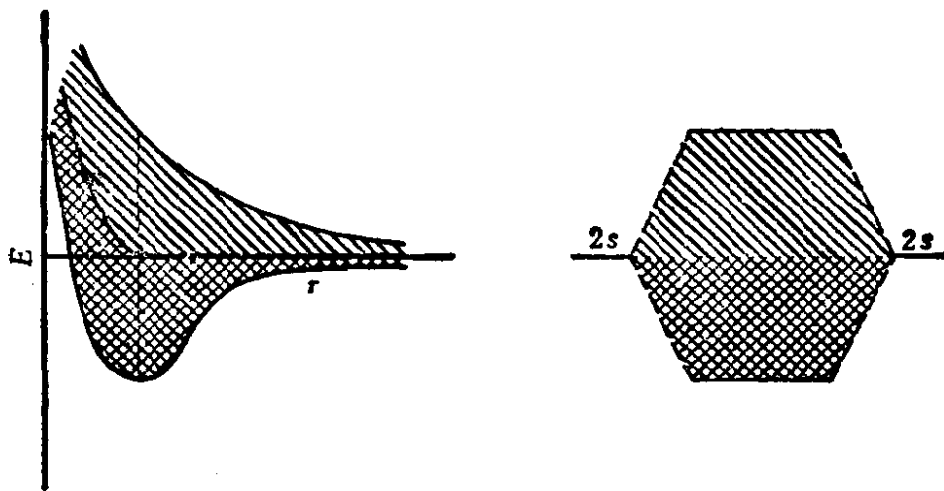


图4-12 1mol 锂原子互相键合，生成一个半充满的能带。实际情况要比较复杂些，因为 $2p$ 轨道之间也可能互相作用。

此可以说，晶体中的电子兼有原子轨道的运动和共有化轨道运动的状态。

原子内层能级上一般均填满了电子，当这些能级转变为能带中的共有化状态时，能级状态总数并未改变，所形成的能带也是填满了电子。原子外层能级原来可能是填满的，也可能是未填满

的。例如，钠原子3s能级未填满，它们重叠形成的能带也是未填满的，因此，固体钠具有导电性。如果是惰性气体，由于它们原子的能级本来就是充满的，形成的固体能带也是填满的，因此，惰气是绝缘体。由正负离子组成的离子型晶体，由于其中的正、负离子一般都具有惰气原子的电子构型，能级已经是填满的，所以不具有自由电子，而离子本身又由静电作用固定在晶格点阵上，所以在常温下离子晶体是不导电的。

运用上述能带论的观点，可以用能带图来表示晶体中的电子的状态。因为内层电子共有化程度不大，基本是定域在原来的原子实中，所以通常不把这些低能状态的电子表示在能带图中，只把参与形成化学键的电子能级表示在能带图中。充满了电子的最高能带叫做价带 (valence band)，价带中的电子是定域的、不能在晶体中自由运动的电子。没有充满电子的或者完全空的更高的能带叫做导带 (conduction band)，导带中的电子几乎可以自由地在晶体中运动。在价带和导带之间，间隔着一个不存在类波电子轨道的能量区域，这个能量间隔叫做能隙 (energy gap) 或能带隙 (band gap)。这个禁区又叫做禁带 (forbidden band)。金属、半导体和绝缘体的性质差别，可以用能带图来说明。

§ 4-7 导体、绝缘体和半导体的能带论

虽然所有固体都包含有大量的电子，但有的具有很好的电子导电的性能，有的则基本上观察不到有任何电子导电性，而金刚石这样的固体，其导电率仅是金属的 $1/10^{24}$ 。这些基本事实曾长期得不到解释。在能带理论的基础上，第一次地对为什么固体可以区分为导体、绝缘体和半导体的问题提出一个理论上的说明，这是能带论发展初期的一个重大成就，一些有关导体、绝缘体和半导体的现代理论也是由此而发展起来的。

在一个完全为电子所充满的能带中，尽管对每一个电子来讲

都荷带一定的电流 $-ev$ (v 为电子的速度)，但是由于在 k 和 $-k$ 状态的电子电流 $-ev(k)$ 和 $-ev(-k)$ 正好互相抵销，所以总的电流等于零。即使在有外电场和外磁场的情况下，也是这样。部分填充的能带和满带不同，在外电场作用下，可以产生电流。图4-13表示一个部分填充的能带和相应的 $E(k)$ 图。电子填充最低各能级到图示的横虚线，由于 k 和 $-k$ 对称地被电子填充，总电流抵销。但在外场的作用下，整个电子分布将向一方移动，破坏了原来的对称分布，因而将产生一定的电流，如图4-14所示。

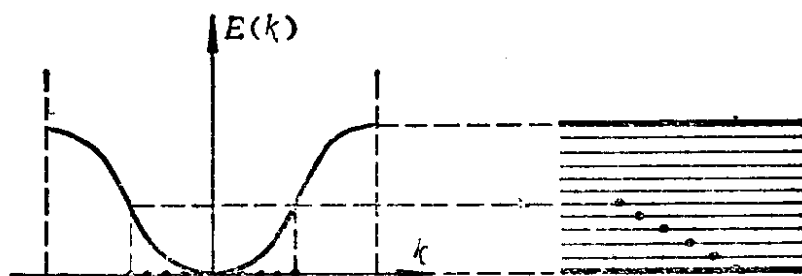


图4-13 部分填充的能带和相应的 $E(k)$ 图

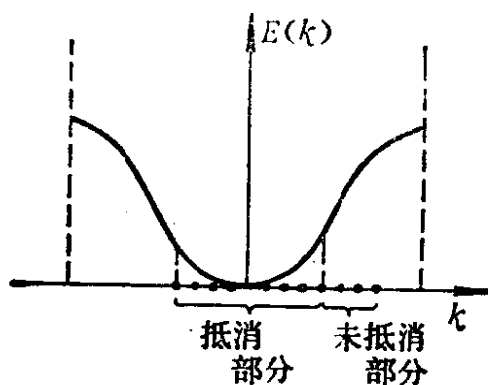


图4-14 在外场作用下改变 $E(k)$ 的对称分布

在这样的认识基础上，可以对导体、半导体和绝缘体提出如图4-15所示的能带模型。用前面讨论过的晶体的布里渊区结构以及能带被电子充满的程度来回答各类固体的导电率有很大差别的问题。图4-15表示几种可能的情况。图4-15(a)表示第一和第二

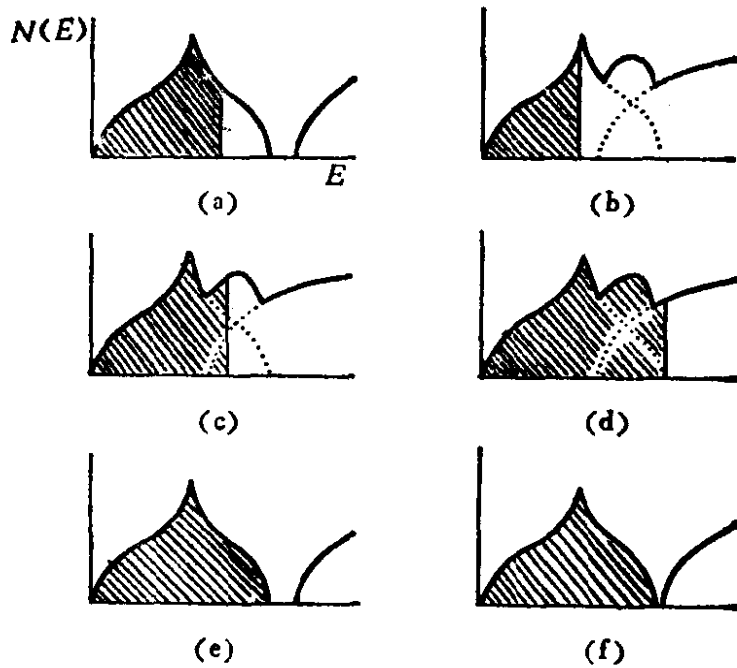


图4-15 各类固体中 $N(E)$ 随 E 的变化函数的几种情况：(a)—(d) 金属；(e) 绝缘体；(f) 本征半导体。

布里渊区之间存在着一定的能量间隙，而且第一布里渊区倘未被电子充满，存在有空的能级，因此，当施加一电场于这种晶体上时，就赋予电子以加速度，从而升高其能量，跃迁到空能级上，从而产生导电。图4-15(b)—(d)表示第一和第二布里渊区的能量有重叠，并且其中存在有空的能级，可以容纳激发态电子，因此，这类晶体在外场作用下都可能产生导电现象。许多金属属于这一类。其中图4-15(b)可以看作是表示碱金属的情况。碱金属原子除了内部的各满壳层外，最外面的 ns 态有一个价电子。与 N 个原子的 ns 态对应的能带应该容纳 $2N$ 个电子，然而 N 个原子的 N 个价电子只能填充能带的一半，因而这个未充满的能带中的电子可以起导电作用，也可以很容易地进入高能态，在整个金属中运动。图4-15(c)表示在第一布里渊区倘未充满的情况下，电子已开始进入第二布里渊区，因此，两个区内的电子都可以对电导率有较大的贡献。例如，II A 族的碱土金属和 II B 族的锌、镉等。图4-15(d)表示第一布里渊区已被充满，对电导不起作用，但第

二布里渊区中有少量电子，而且能带的少许重叠使得价带和导带中分别产生浓度不大的空穴和电子都可以对电导率有较小的贡献。例如VA族的三个半金属元素砷、锑、铋等。图4-15(e)则表示两个布里渊区之间被较宽的能隙隔开，而且第一布里渊区已被电子所充满，第二布里渊区则是空的。在这种情况下，显然外加电场不可能使电子从低能态越过能隙到高能态去，因此，不产生电导现象，这种晶体是绝缘体。例如，IVB族的碳的一种晶体金刚石，在金刚石结构中，每个原胞包含两个碳原子，由它们的一个s态和三个p态组成的 $2 \times 4 = 8$ 个能带，在N个原胞的晶体中，每个能带能容纳 $2N$ 个正、反自旋电子。具体的分析证明，这8个能带可以划分为上下两组各包含4个能带，它们之间隔着有一定宽度的能隙。晶体中有 $8N$ 个电子，正好填满下面4个能带，上面4个能带是完全空的，在空带和满带之间隔着较宽的禁带隙，只是在高温下或强电场中，才能提供足够的能量，使少量电子越过禁带隙，进入导带。金刚石的禁带隙是 5.2eV ，或 120kcal/mol ，或 500kJ/mol 或相当于 60000°C 的高温，形成典型的绝缘体。由以上可见，原子能级与晶体能带之间常常不是简单的一一对应，而且能带往往发生重叠，所以只有对实际能带结构有了具体了解，才能分析电子填充能带的情况。图4-15(f)表示能隙间隔很小的情况，这类晶体在 0K 时是绝缘体，但是在不很高的温度下，热能可以将电子由满带激发越过不宽的能隙，进入上面的空带中而成为自由电子，对电导作出贡献。这种电导叫做本征电导，这种半导体叫做本征半导体。由此可见，半导体和绝缘体的差别就在于半导体的禁带较窄，绝缘体的禁带较宽。

满带中一旦缺少了少数电子就会产生一定的电导性。这种在满带上某一 k 状态缺少一个电子的情况，就如同存在一个带正电荷 e 和具有正有效质量 $|m^*|$ 的粒子一样，在外电磁场作用下产生正的电流，这样一个假想的粒子称为空穴。空穴概念的引入使得满带顶附近缺少一些电子的问题和导带底有少数电子的问题十分相

似。这两种情况下产生的导电性分别称为空穴导电性和电子导电性。前面所讲，由于少数电子由满带激发到导带所产生的本征电导，便是由相同数目的电子和空穴所构成的混合电导性。这种半导体的电导率具有正的温度系数，即当温度升高时，将有越来越多的电子和空穴参与电导。这和金属导体的电导率具有负的温度系数的情况恰恰相反。

§ 4-8 半导体能带隙和本征载流子浓度

在0K下，大多数纯净完整的半导体的晶体都是绝缘体，但在适当温度下，高纯半导体呈现本征导电性。在0K时，本征半导体的导带是空的，价带是充满的。在导带和价带之间隔着一个能隙 E_g ，能隙是导带的最低点和满带的最高点之间的能量差。这个能隙值可以用实验方法测定，如果温度升高，满带中的一些电子将受热激发到导带中，导带中的电子和满带中的空穴都参与电导。被激发到导带中的电子载流子的浓度以及由此而产生的本征电导率主要受能带隙和温度之比 E_g/kT 的控制，它是能隙和温度之比的负指数函数。

$$n_0 = N_0 e^{-E_g/2kT} \quad (4-25)$$

式中 N_0 为晶体中电子的能态密度， n_0 为载流子电子的浓度， k 为波尔兹曼常数。当 $E_g > kT$ 时，则电导率 $\sigma (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 可表示为：

$$\sigma = (N_0 e^{-E_g/2kT}) e \mu \quad (4-26)$$

式中 e 为电子电荷(C)， μ 为电子迁移率($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)。因为 $\mu \propto \frac{1}{T}$ ，随温度变化很弱，因此，半导体的电导率随温度的变化主要是由于电子载流子浓度 n_0 随温度的变化所引起的。将上式中 $N_0 e \mu$ 合并为 A ，则

$$\sigma = A \exp(-E_g/2kT) \quad (4-27)$$

$$\lg \sigma = \lg A - \frac{E_g}{2 \times 2.303kT}$$

用实验测得 $\lg \sigma$ 和 $\frac{1}{T}$ 的关系为一直线，直线的斜率就是 $-E_g/2 \times 2.303k$ ，从而可以求出禁带宽 E_g 。

能带隙也可以由光吸收方法来测定。连续光吸收在频率 ν_g 处的阈值，即相当于晶体吸收一个光子，同时产生一个电子和空穴，从而可以确定能带隙 $E_g = h\nu_g$ 。利用半导体的光电导现象也可以测定能带隙。半导体材料在光照下可以产生电导，即当频率达到一定值的光照射某种半导体时，如果产生光电导现象，则此

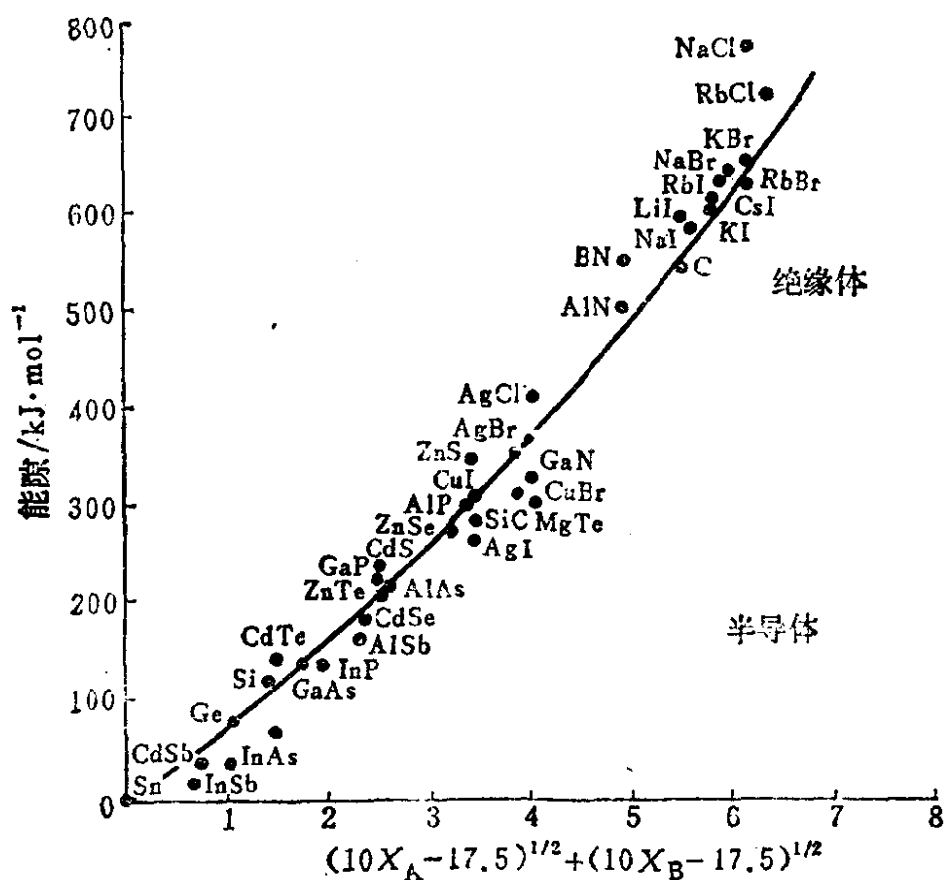


图4-16 固体的能带隙与组成元素的电负性函数之间的经验关系。
 X_A 和 X_B 分别是组成该化合物的元素A和元素B的电负性。

频率相应的能量 $h\nu_0$ 即该半导体的能带隙。

能隙 E_g 与固体化合物的离子性 (ionicity) 有关。离子性是由二元化合物中离子的电负性之差 Δ 按下式计算得来的:

$$i = 1 - e^{-0.18\Delta^2} \quad (4-28)$$

化合物的离子性越强, 价电子越是被紧紧地束缚在原子实上, 可能的载流子定域的程度越高, 可以预料它的能隙宽度也越大。例如, NaF 的 $E_g = 12\text{eV}$ (或 1156 kJ/mol), 而离子性弱的 InSb 的 $E_g \sim 0.17\text{eV}$ (或 16.4 kJ/mol)。各种化合物的能隙宽与离子性的关系如表4-1所示。

单质及其化合物的禁带宽跟相应元素的电负性之间的关系, 也存在一定的经验规律, 如图4-16所示。从图上可以看到: 电负性较大的单质 (碳、金刚石), 以及由电负性小的金属和电负性大的非金属所生成的物质 (碱金属卤化物), 都是典型的绝缘体。

表4-1 固体化合物的能隙宽与离子性的关系

物 质	$\frac{E_g^*}{\text{eV}}$	离子性** %	物 质	$\frac{E_g}{\text{eV}}$	离子性 %
NaCl	7.7	67	AlSb	1.6	4
NaI	5.8	47	InSb	0.16	1
AlN	5.1	43	GaN	3.3	39
AgCl	4.1	26	GaD	2.2	6
AgBr	3.3	19	GaAs	1.4	4
ZnS	3.6	19	GaSb	0.67	2
ZnSe	2.6	15	ZnTe	2.3	6
AlP	2.8	9	CdTe	1.5	4
AgI	2.7	9	HgTe	0.15	1
ZnTe	2.3	6			
AlAs	2.2	6			

* E_g 的值是 25°C 时的, $1\text{ eV/分子} = 23.05\text{ kcal/mol} = 96.37\text{ kJ/mol}$, 相当于 $1.16 \times 10^4\text{ K}$, 波数 8066 cm^{-1} 和波长 $1.24\mu(12,400\text{ \AA})$ 。

** 运用 Pauling 的电负性值计算得来的。

我们希望以能带隙表示本征载流子的浓度, 首先借助于费米能级计算在温度 T 下激发至导带中的电子的数目。满带顶、费米

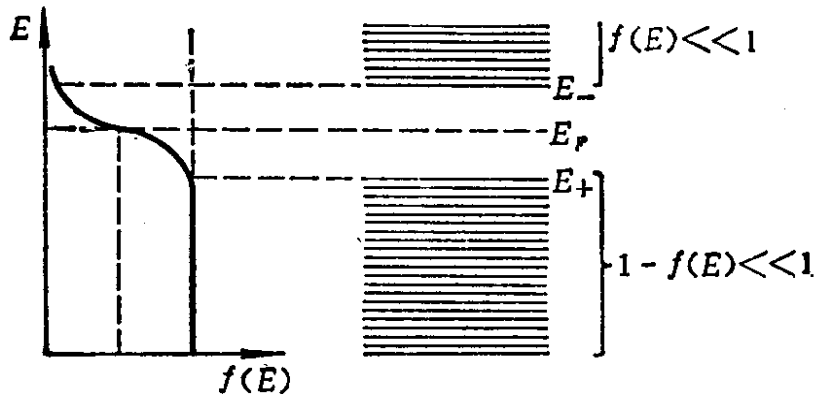


图4-17 半导体电子的费米分布函数和能带

能级、以及导带底之间的能量标度和分布函数如图4-17所示。

半导体中的电子和金属中的电子，虽然都遵循费米-狄拉克分布的一般规律，但是具体情况很不相同。在金属中，电子处于简并化的状态，即几种能态具有同一能量，而且金属中的费米能级 E_F 位于导带中间，在费米能级以下的能级几乎完全为电子所充满。而在半导体中，价带与导带之间有一禁带， E_F 位于禁带之中，而且 E_F 距离导带底 E_- 或价带顶 E_+ 的距离往往要比 kT 大得多：

$$E_- - E_F \gg kT$$

$$E_F - E_+ \gg kT$$

因此，导带电子在导带中各能级的分布几率可以近似地表示为：

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \approx e^{-(E-E_F)/kT} \quad (4-29)$$

可以看出 $f(E) \ll 1$ ，这表明半导体的导带中的能级平均说来是很空的。价带中空穴的情况也很类似。价带中的能级为空穴所占据的几率，或者说不被电子所占据的几率，也可以近似地表示为：

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} = \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$$= \frac{1}{1 + e^{(E_F - E)/kT}} \quad (4-30)$$

由于 $E_F - E > E_F - E_+ \gg kT$
 所以 $1 - f(E) \approx e^{-(E_F - E)/kT}$

在导带底附近的能量范围内电子的数目 n ;

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_-}^{\infty} N(E) dE = \int_{E_-}^{\infty} Z(E) f(E) dE \\ &= \int_{E_-}^{\infty} \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} (E - E_-) e^{-(E - E_F)/kT} dE \\ &= \frac{4\pi(2mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_- - E_F)/kT} \end{aligned} \quad (4-31)$$

同理，可以求得价带顶附近的能量范围内空穴的数目 p ;

$$p = \frac{4\pi(2m_+kT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_F - E_+)/kT} \quad (4-32)$$

以上讨论的晶体中电子的状态是指纯晶体物质的，对半导体来说，就是指的本征半导体 (intrinsic semiconductor)。而实际上最重要的和常用的半导体是非本征半导体，其载流子是由于晶格的缺陷或微量的杂质所决定的。

固体材料的其他一些与电子运动有关的性质也是这样，纯物质并不具有突出的有用的技术特性。例如纯 GaAs 在室温下的禁带宽为 1.4 eV，相当于温度为 16,000K，如果要经热激发使 GaAs 产生足够数量的电子载流子，则需要加热到超过它的熔点 (~1511K) 的高温。在常温下 GaAs 的本征电导极弱，可以认为是绝缘体。但是 GaAs 材料在室温下通常显示半导体性能，具有高浓度的电子载流子和空穴载流子，例如， 10^{17} 载流子/cm³，其电导率可达 $100(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 以上。

对于 GaAs 和其他一些重要的半导体来说，通过掺杂微量的特定杂质，人们可以有选择地控制它的电导或其他特性，非本征半

导体具有十分重要的技术应用。

缺陷的存在，例如往基质中加入杂质，基质晶体点阵的不规则性，可以在固体中造成某些离子化中心，能向导带提供电子；或者造成接受电子的中心，使价带中产生空穴，从而使材料具有特定的电学、光学、磁学等性能。因此，在固体科学中，非常注意研究固体的缺陷问题，而缺陷化学也是固体化学的重要部分。

习 题

- 4.1 硫化镉常用于制做照像用的曝光表，计算硫化镉开始产生光导现象时的光的波长，为什么这个波长特别适合于黑白胶片的照像？
- 4.2 有一半导体材料，其电导电子的浓度为 $10^{16}/\text{cm}^3$ ，电子迁移率为 $2000 (\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$ 。求该材料的电导率（电子的电荷为 $1.6 \times 10^{-19} \text{A}\cdot\text{s}$ ）。
- 4.3 有一 n 型半导体，它的电阻率为 $20 \Omega\cdot\text{cm}$ 。另一实验测得它的电子迁移率为 $100 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。求单位体积 (cm^3) 中的载流子电子数。
- 4.4 灰锡具有金刚石型的结构，它的单胞边长为 $a = 6.49 \text{Å}$ 。实验测得每 cm^3 灰锡中有 2×10^{19} 个电导电子。试计算这些被激发到导带中的电子数相当于价电子总数中的百分之几。
- 4.5 钨具有体心立方格子的结构，每个格位上占有一个钨原子。已知钨的密度为 $19.30 \text{g}/\text{cm}^3$ ，原子量为 183.9 。试求钨原子的金属半径。
- 4.6 在半金属中，例如砷、锑和铋，即使在 0K 下，它们的一个或两个能带也是未完全充满或不完全空的。（1）试对比金属、半金属和半导体在 0K 和室温下的能带结构。（2）已知能带边的能态密度 $N(E)$ 趋于零，说明为什么半金属的导电率比金属的导电率低得多？
- 4.7 对于纯物质金刚石、硅、和锗而言，单位体积内受热激发越过能隙的电子数与 $\exp(-E_g/2kT)$ 成正比。已知这些物质的能隙是：金刚石 5.33eV ，Si 1.14eV ，Ge 0.67eV 。试计算在 100K 、 300K 和 1000K 时，硅和锗导带中的电子数与金刚石导带中电子数之比值。
- 4.8 一种纯金属的原子体积是由一块该金属的体积除以其中所包含的原子个数所求得的。也可以由单胞的体积除以单胞中所包含的原子个数求得。（1）钨具有体心立方结构，晶胞参数 $a = 0.3165 \text{nm}$ 。试计算钨

的原子体积和钨的密度。(2)计算一个半径与钨原子半径相同的圆球的体积,对比这个球的体积与钨原子体积。

4.9 利用 $\sigma_{\text{本征}} = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT)$ 方程以及下列数据,计算锗的能带隙 E_g 。

T/K	333	385	435	556	714
$\sigma/\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$	7.4	36	164	770	4400

第五章 固体中的点缺陷

由等同的原子或原子集团，按照一定的点阵结构，在三维方向构成一个规整的、周期性的原子序列，这样所形成的晶体是一种理想的完善的晶体。这种理想的晶体不仅在自然界不存在，也不可能用人工的方法制得，而且在技术上也没有什么用处。除了可以作为理论模型之外，在固体物理和固体化学中很少有人有兴趣去研究它。相反，偏离理想的不完善的晶体，一些结构和组成中存在有某些缺陷的晶体，倒是具有重要的理论意义和实际价值。因为固相中的化学反应只有通过缺陷的运动（扩散）才能发生和进行，晶体中的缺陷决定着固体物质的化学活性，而且各种缺陷还规定了晶体的光学、电学、磁学、声学、力学和热学等方面的性质，可以使晶体构成重要的技术材料。可以说现在几乎没有哪一个工业技术部门或者哪一个基础理论研究领域，不涉及到固体缺陷的理论研究和应用研究的问题。可以认为缺陷的化学是固体化学的核心问题。

固体中缺陷的含量一般约为基质材料的万分之几或更少一些，在过去仅仅采用X射线衍射或化学分析的手段，是不能发现和确证缺陷的存在的。因此，早期人们对于固体缺陷的认识，主要是来源于对于固体性质的研究，如电导、光电导、光的吸收和发射，以及对于固体物质反应动力学的研究。例如，赫德瓦尔（Hedvall）发现当固体处于其结构转变温度时，它的反应活性增大；而且用不同方法制备的固体物质，其反应性能有很大的差别。瓦格纳（Wagner）首先把固体的物理性质与化学反应性质联系起来，他发现固体的电导率和化学反应活性之间关系密切。这些情况都间接地反映了固体内部存在着缺陷和缺陷的运动，而

某些缺陷的理论也正是为了说明固体的一些物性而提出来的。又如，人们是通过气体在固体上吸附反应的热力学和动力学来认识固体表面的组成和结构的。

近一、二十年以来，人们在继续通过物性深入地研究固体的缺陷的同时，还运用了许多现代的物理实验技术，更直接地观测和研究固体中的缺陷及其运动。

§ 5-1 缺陷的分类

固体中的缺陷包括从原子、电子水平的微观缺陷到显微缺陷。从缺陷的尺寸来看，可分为以下几类，如图5-1所表示，并分述如下：

(1) 点缺陷，或者零维缺陷 这一类缺陷包括晶体点阵结构位置上可能存在的空位 (vacancies) 和取代的外来杂质原子 (substituted impurity atoms)，也包括在固体化合物 AB 中，部分的原子互相错位，即 A 原子占据了 B 原子的位置，B 原子占据了 A 原子的位置，或者说在亚晶格点阵上存在有错位原子和变价的离子。在点阵结构的间隙位置存在的间隙原子也属于这类点缺陷。在晶体中存在有空位和间隙原子的概念，最早是在研究离子晶体的离子导电性时提出来的。有一类固体叫做固体电解质或则叫做快离子导体，它们的电导性是由离子运动所产生的。假使所有离子都是按照理想状态规规矩矩地处于晶格点阵的位置上，就不可能理解离子怎样能够通过格点而运动。只有假设晶格点阵中存在有空位和原子可能处于点阵中的间隙位置上，才能解释固体中离子的运动。这种点缺陷存在及其运动的理论，现在已经普遍地应用于分析固体物理和固体化学中的各种现象。点缺陷问题是固体化学所要研究的主要课题和核心问题。

(2) 线缺陷，或者一维缺陷 是指晶体中沿某一条线附近的原子的排列偏离了理想的晶体点阵结构。例如，位错就是这样一

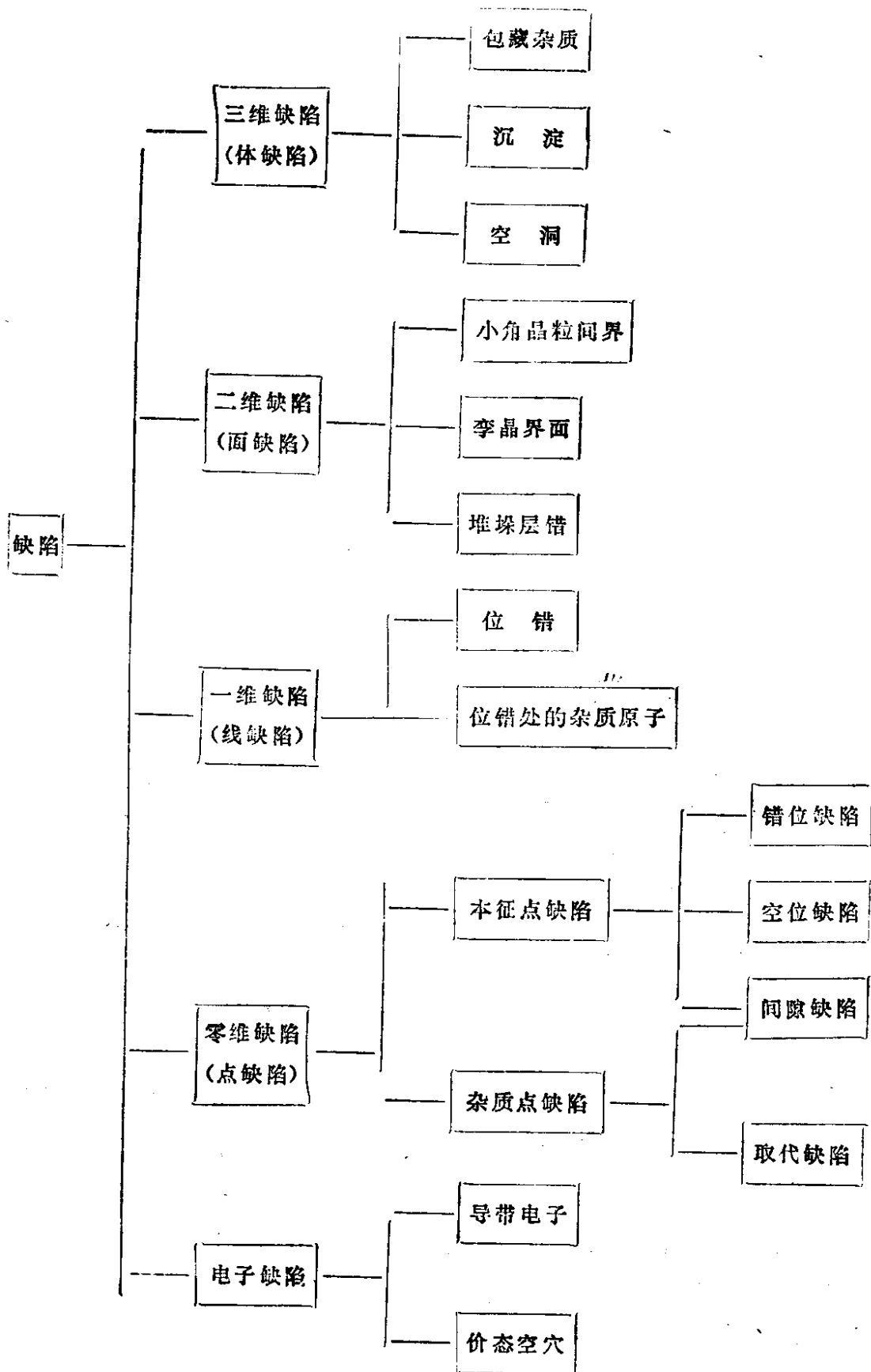


图5-1 晶体中重要缺陷的分类

种线缺陷。当晶体中有一个晶面在生长过程中中断了，便在相隔一层的两个晶面之间造成了短缺一部分晶面的情况，或者就象在两个相邻的晶面之间插进了一个不完整的晶面一样，使晶体中的一部分原子受到挤压，而另一部分原子受到拉伸，这种缺陷叫做刃位错 (edge dislocation)(图5-2)。另一种位错是，虽然晶面的生长并未中断，但是它是斜面地绕着一根轴线盘旋生长起来的，

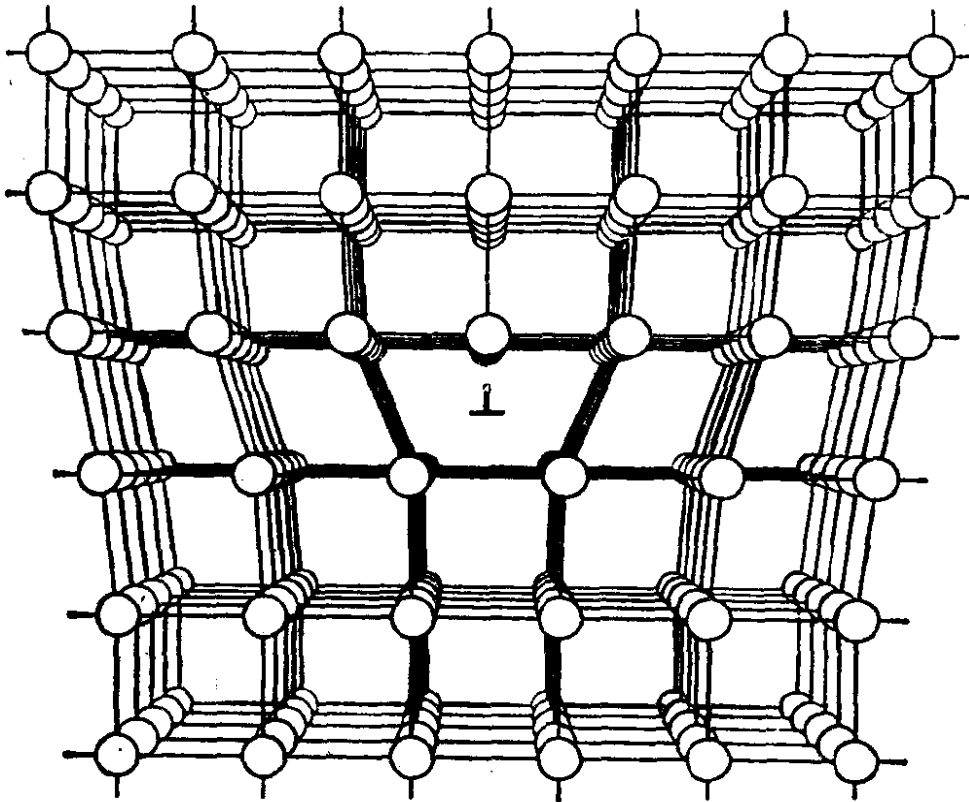


图5-2 具有刃位错的点阵图。l表示位错线。

每绕轴线盘旋一圈，就上升一个晶面间距，这种缺陷叫做螺型位错 (screw dislocation)(图5-3)。在晶体位错处还可能聚积着一些杂质原子，这也是一类线缺陷。位错理论原来是为了解释金属的范性变形而提出来的一种假说，五十年代以后已被实验所证实。例如，用透射电子显微镜观测合金薄膜时可以直接看到位错的存在。金属材料中的位错是决定金属力学性质的基本因素。

(3)面缺陷，或者二维缺陷 用金相显微镜观察经过磨光并

浸蚀过的金属表面，可以看出它是由许多小的晶粒组成的。每一个晶粒是一个单晶体，许多单晶颗粒体组成的固体叫做多晶体。多晶体中不同取向的晶粒之间的界面称之为晶粒间界 (grain-boundaries)，是由许多晶核形成的晶粒聚集体时造成的 (图5-4)。晶粒间界附近的原子排列比较紊乱，构成了面缺陷。在界面上没有足够的原子去组成完善的点阵序列和形成完全的价键，所以

那里存在有悬空键 (dangling bonds)。因此，在晶粒间界的交错处以及在上述的位错处是催化反应的活性中心。在第二章里已经讨论过固体中原子的最密堆积问题，如果当紧密排列

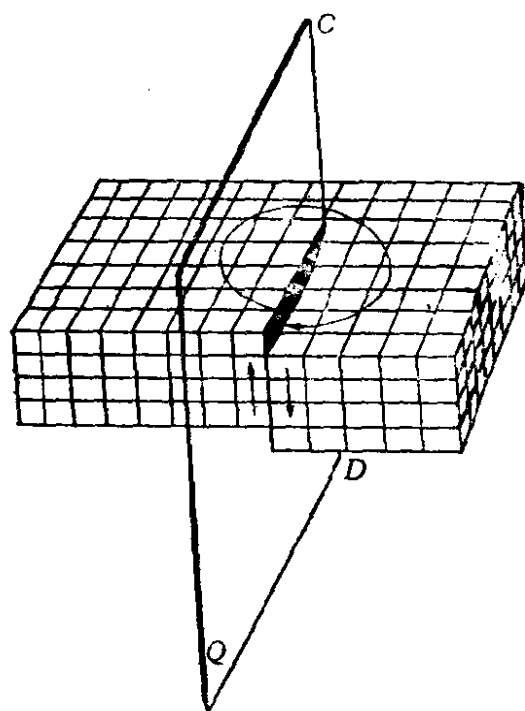


图5-3 具有螺型位错的点阵图，Q是滑移面，垂直的两个箭头表示位错移动的方向。

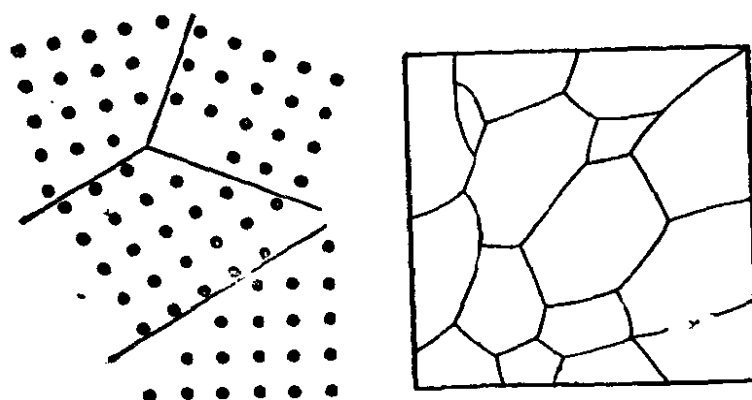


图5-4 晶粒间界

的原子平面一层层堆放时，堆垛的顺序发生错误，例如，在立方密堆积(或面心结构)中出现 ABCABC/BCABC 这种缺少一个 A 原子层的情况，形成的这种堆垛层错 (stacking faults) 也是一种面缺陷，如图5-5所示。

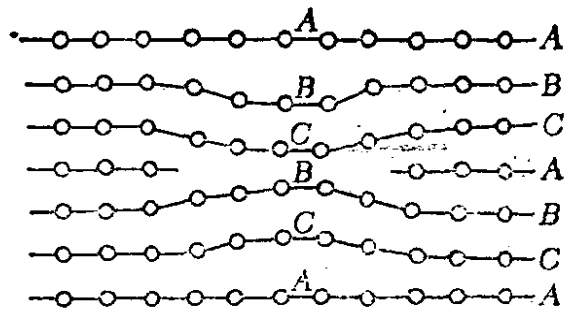


图5-5 堆垛层错缺陷

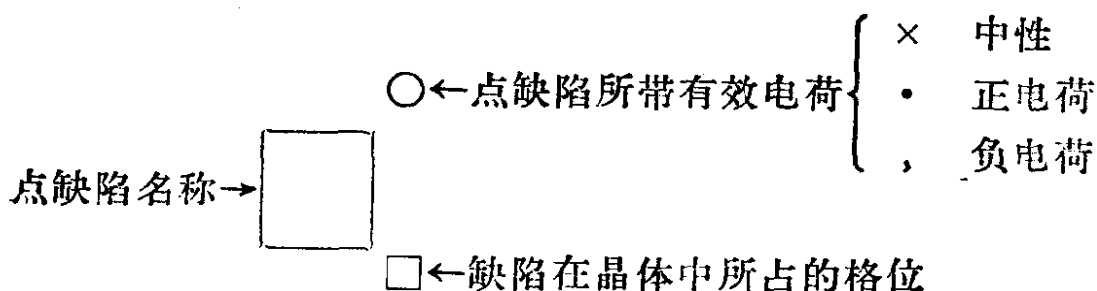
(4)体缺陷，或者三维缺陷 是指在三维方向上尺寸都比较大的缺陷。例如，固体中包藏的杂质、沉淀和空洞等。这些缺陷和基质晶体已经不属于同一物相，是异相缺陷。

在固体化学中，主要研究的对象是点缺陷，讨论点缺陷的生成，点缺陷的平衡，点缺陷的存在所引起的固体中载流子（电子和空穴）的变化，点缺陷对固体性质的影响，以及如何控制固体中点缺陷的种类和浓度等问题。

在理想的完善的晶体中，电子均位于最低的能级，价带中的能级完全被占据着，导带中没有电子，全部空着。但是在实际晶体中，由于存在有点缺陷，而导致在导带中有电子载流子，在价带中有空穴载流子，前者用符号 e' 表示，后者用符号 h' 表示。这类电子和空穴也是一种缺陷，总称为电子缺陷 (electronic defects)。

§ 5-2 缺陷的表示符号

为了表示晶体中各类点缺陷，通常是采用克罗格(Kröger)和文克(Vink)所提出的一套符号。符号的形式如下：



缺陷的名称分别用符号代表：空位缺陷用V(系空位vacancy的字首)，杂质缺陷则用该杂质的元素符号表示，电子缺陷用e表示(e为electron一词的字首)，空穴缺陷用h表示(h为hole一词的字首)。缺陷符号的右下角的符号标志着缺陷在晶体中所占的位置：用被取代的原子的元素符号表示缺陷是处于该原子所在的点阵格位上；用字母i表示缺陷是处于晶格点阵的间隙位置(i是间隙interstitial一词的字首)。这样，在AB化合物固体中，如果它的组成偏离化学整比性，那么就意味着固体中存在有空的A格位或空的B格位，即A空位 V_A 或B空位 V_B 。也可能存在有间隙的A原子 A_i 或间隙的B原子 B_i 。如果在AB化合物的晶体中，部分的原子互相占错了格位的位置，即A原子占据了B原子的位置，B原子占据了A原子的位置，则分别用符号 A_B 和 B_A 表示。当AB晶体中掺杂了少量的外来杂质原子F时，F可以占据A的格位(表示为 F_A)或B的格位(表示为 F_B)，或者处于间隙的位置(表示为 F_i)。缺陷符号的右上角则标明缺陷所带有效电荷的符号：×表示缺陷是中性的，·表示缺陷带有正电荷，·表示缺陷带有负电荷。一个缺陷总共带有几个单位的电荷，则用几个这样的符号标出。

有效电荷不同于实际电荷，有效电荷相当于缺陷及其四周的总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷之差。对于电子和空穴而言，它们的有效电荷与实际电荷相等。在原子晶体中，如硅、锗的晶体，因为正常晶格位上的原子不带电荷，所以带电的取代杂质缺陷的有效电荷就等于该杂质离子的实际电荷。在化合物晶体中，缺陷的有效电荷一般是不等于其实际电荷的。例如从含有少量(如1%) CaCl_2 的NaCl熔体中生长出来的NaCl晶体中，可以发现少量的 Ca^{2+} 离子取代了晶格位上 Na^+ 离子，同时也有少量的 Na^+ 离子格位空位。这两种点缺陷可以分别用符号 Ca_N^\cdot 和 V_N^\cdot 来表示。当在氯化氢HCl气氛中焙烧ZnS时，晶体中将产生 Zn^{2+} 离子空位和 Cl^- 离子取代 S^{2-} 离子的杂质缺陷，这两种

缺陷则可以分别用符号 V_{Z}^{\cdot} 和 $Cl_{\bar{g}}$ 来表示。又如在 SiC 中，当用 N^{5+} 取代 C^{4+} 时，生成的缺陷可表示为 $N_{\bar{c}}$ 。在 Si 中，当 B^{3+} 取代 Si^{4+} 时，生成的缺陷可用符号 B_{Si}^{\cdot} 来表示。

固体中各类点缺陷以及电子与空穴的浓度，在多数情况下是以体积浓度来表示的，即以每立方厘米中所含有的该缺陷的个数来表示， $[D]_v = \text{缺陷 } D \text{ 的个数}/\text{cm}^3$ 。此外也可以用格位浓度 $[D]_g$ 来表示，即

$$[D]_g = \frac{\text{缺陷 } D \text{ 的数目}}{1 \text{ 摩尔固体中所含的分子数}} = \frac{M}{\rho \cdot N_A} [D]_v$$

式中 ρ 是该固体的密度 (g/cm^3)， M 是固体的摩尔质量 (g)， N_A 是亚佛加德罗常数 (6.02×10^{23})， $[D]_v$ 是固体缺陷的体积浓度 ($1/\text{cm}^3$)。对于一种二元化合物 AB 而言，缺陷的浓度 $[D]_g$ 也可以表示为

$$[D]_g = \frac{\text{缺陷 } D \text{ 的个数}}{1 \text{ 摩尔 AB 中 A 或 B 的亚晶格格位数}}$$

例如，纯硅 Si 的 $\rho \cdot N_A / M = 5 \times 10^{22}$ 原子/ cm^3 ，如果其中含有 1 mol ppm 的杂质缺陷 B^{3+} 时，则杂质的浓度可以表示为：

$$[B_{Si}^{\cdot}]_v = 5 \times 10^{16} \text{ 个数}/\text{cm}^3$$

$$[B_{Si}^{\cdot}]_g = \frac{5 \times 10^{16}}{5 \times 10^{22}} = 1 \times 10^{-6}$$

现在可以制得的高纯硅，其杂质含量可以低于 10^{13} 个原子/ cm^3 。

请注意：表示电子和空穴浓度时，分别用符号 n (negative) 和 p (positive)，而不用 $[e^{\cdot}]$ 和 $[h^{\cdot}]$ 的符号。

§ 5-3 本征缺陷

具有本征缺陷 (native defects, intrinsic defects) 的晶

体，是指的那些虽不含有外来杂质、但其结构并不完善的晶体。这类晶体结构的不完善性表现为以下几种情况：(1)晶体中各组分偏离化学整比性；(2)点阵格位上缺少某些原子；(3)在格位间隙的地方存在有间隙原子；(4)一类原子占据了另一类原子应该占据的格位。这样就在晶体中相应地形成了空位缺陷、间隙原子缺陷和错位缺陷等。

最早发现的一种非整比化合物是方铁矿 (wüstite) FeO ，在加热方铁矿时，可能失去部分的正离子，同时带走两个电子，从而在原来正离子的格位处便形成了一个正空位缺陷 $V_{\text{Fe}}^{\cdot\cdot}$ 。又如过量的 Zn 原子可以溶解在 ZnO 中，进入晶格的间隙位置，形成间隙离子缺陷 Zn_i^{\cdot} ，同时它把两个电子松弛地束缚在其周围，缺陷的表示式可以写作 $(\text{Zn}_i^{\cdot} + 2e')$ ，或写作 Zn_i^{\times} ，不过这两个电子很容易被激发到导带中去。又如在 Fe_3O_4 晶体中，全部的 Fe^{2+} 离子和 $1/2$ 量的 Fe^{3+} 离子统计地分布在由氧离子 O^{2-} 密堆积所构成的八面体间隙中，而其余 $1/2$ 量的 Fe^{3+} 离子则处于四面体的间隙中。这是在亚晶格位阵位置上存在有不同价态离子的情况，也是一种本征点缺陷。因为在 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\dots$ 之间，电子可以迁移，因此， Fe_3O_4 是一种本征半导体材料。

当一个完善的晶体温度高于 0K 时，晶体中的原子在其平衡位置附近作热运动。温度继续升高时，原子的平均动能随之增加，振动幅度增大。原子间的能量分布是遵循麦克斯韦 (Maxwell) 分布规律的。当某些具有较平均能量大的原子，其能量足够大时，可能离开其平衡位置而挤入晶格的间隙中，成为间隙原子；而原来的格位位置变成空位。这种一对对的间隙原子和空位也是在运动中，或者复合，或者运动到其他位置上去，如图 5-6(a) 所示，这种在晶体中同时产生的一对间隙原子和空位也是本征缺陷，叫做弗伦凯尔 (Frenkel) 缺陷。

晶体中弗伦凯尔缺陷的浓度 c_F 可以表示为：

$$c_F = \frac{n_F}{(N \cdot N_i)^{\frac{1}{2}}} = \exp\left(\frac{-\epsilon_F}{2kT}\right) \quad (5-1)$$

式中 n_F 是弗伦凯尔缺陷的数目， N 是格位数， N_i 是间隙数， ϵ_F 为形成一对空位和间隙原子所需要的能量。

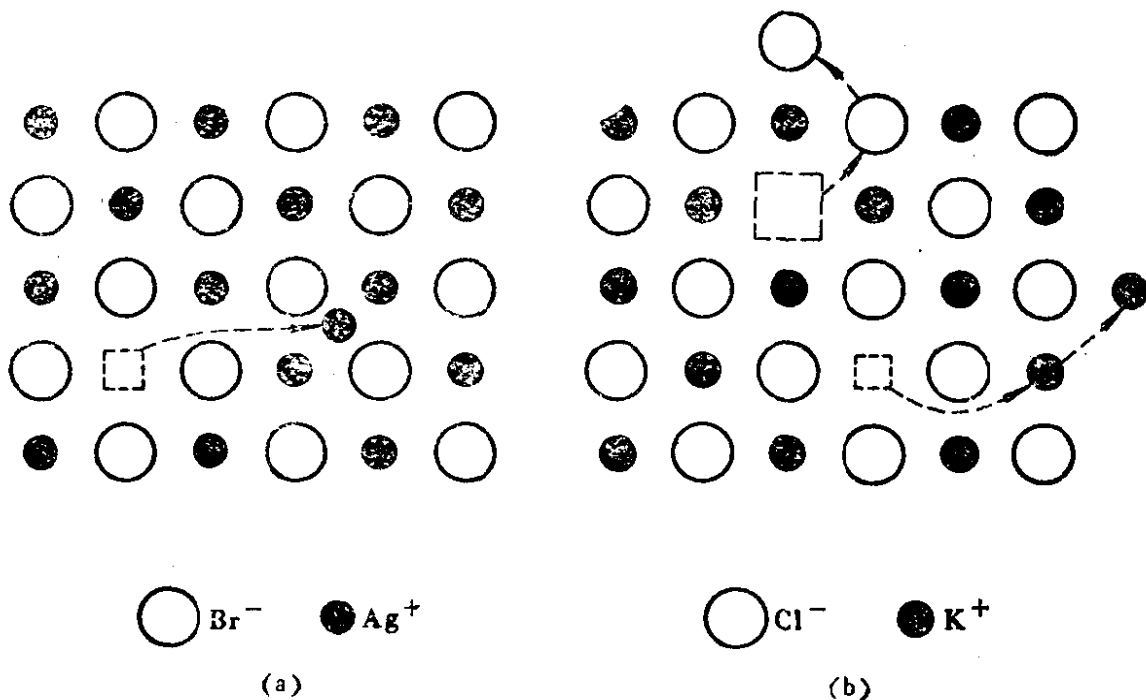


图5-6 (a) AgBr 中的弗伦凯尔缺陷，(b) KCl 中的肖特基缺陷。

如果晶体表面上的原子受热激发，发生不完全的蒸发到表面以外稍远一些，在原来的位置上就产生了空位，而晶体内部的原子又运动到表面接替了这个空位，在内部产生空位，总起来看就象空位从晶体表面向晶体内部移动一样。这种空位叫作肖特基 (Schottky) 缺陷。肖特基缺陷是由相等数量的正离子空位和负离子空位所构成的。如图5-6 (b) 所示。空位缺陷的存在可以用场离子显微镜直接观察到。

肖特基缺陷的浓度可以由金属热膨胀的实验来测定，即分别测定整个晶体的热膨胀系数和晶格参数的热膨胀系数。整个晶体的热膨胀系数既包括晶格本身的热膨胀，又包括有肖特基空位的生成在内，所以两项测定值之差就反映了肖特基空位的存在和浓

度。例如，在接近熔点时，铝的肖特基空位浓度约为 1×10^{-3} ，空位的生成能约为 0.6 eV ；在接近于熔点的温度下，NaCl 中的肖特基空位缺陷浓度为 $10^{-3} - 10^{-4}$ ，空位生成能约为 2 eV 。

肖特基空位缺陷的浓度 c_s 随温度的变化是呈指数增长的关系，可表示为下式

$$c_s = \frac{n_s}{N} = \exp\left(\frac{-\epsilon_s}{2kT}\right) \quad (5-2)$$

ϵ_s 代表空位的生成能。晶体中空位生成能和固体的气化潜热值很相近，因此，可以估计出固体中空位的浓度跟同一温度下固体周围空间中饱和蒸气的浓度很相近。

因为在金属中原子是以各种密堆积的方式排列的，从其中跑出一些原子形成空位缺陷要比插入一些原子形成间隙缺陷容易一些，即空位缺陷生成能要比间隙缺陷生成能小一些。例如，在铜中，二者分别为 1 eV 和 4 eV 。在同一温度下，固体中空位的浓度也要比间隙缺陷的浓度大一些。例如，在 1300 K 时，铜中的空位浓度为 10^{-4} ，而间隙缺陷的浓度为 10^{-15} 。

§ 5-4 杂质缺陷

一种杂质原子能否进入某种物质的晶体中、取代其中某个原子，这决定于取代时的能量效应是否有利。能量效应包括离子之间的静电作用能、键合能以及相应的体积效应等因素。在离子型晶体中，正、负离子的电负性差别较大，这时掺杂过程中能量的因素是决定的因素，杂质离子应当进入与它的电负性相近的离子的位置上去，即金属杂质离子将占据晶体中原来的金属离子的位置，非金属杂质离子将占据原来非金属离子的位置。例如，合成的照明用荧光灯粉卤磷酸钙 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ，它具有磷灰石的晶体结构。其中掺杂的激活剂离子 Sb^{3+} 和 Mn^{2+} 可以取代晶格中 Ca^{2+} 离子的位置，生成杂质缺陷 Sb_{Ca} 和 Mn_{Ca} 。

还可能有一些 OH^- 离子和 O^{2-} 离子取代其中的 F^- 离子，生成杂质缺陷 $(\text{OH})_{\text{F}}^{\times}$ 和 $\text{O}_{\text{F}}^{\times}$ 。

当化合物晶体中组成元素的电负性彼此相差不大时，或杂质元素的电负性介于它们的电负性值之间时，则原子的大小等几何因素便成为决定掺杂过程能否进行的主要因素。例如，在各种金属间化合物中或者在共价化合物中，原子半径相近的（相差不大于15%的）元素可以互相取代，生成取代杂质缺陷，例如，Si 在 InSb 中可以占据 Sb 的位置；但在 GaAs 中，Si 既可占据 Ga 的位置，也可占据 As 的位置。Ge 在 InSb 中可以占据 In 的位置，但在 GaSb 中可以占据 Sb 的位置。又如，Sn 在 GaSb 中占据 Ga 的位置，在 InSb 中占据 In 的位置。

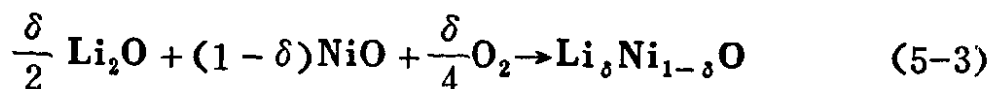
杂质原子取代点阵格位上的原子或者进入间隙位置时，一般说来并不改变基质晶体原有的结构。因此，对于间隙原子，或者说外来杂质原子能否进入晶体的间隙位置，主要决定于体积效应。只有那些半径较小的原子或离子才能成为间隙式杂质缺陷，例如 H 原子、 Li^+ 离子和 Cu^+ 离子等。如，H 原子可以大量地进入由 Zr 原子密堆积所形成的四面体间隙中，生成 ZrH_{2-3} 这样的半金属性氢化锆。又如，H 原子和 Li^+ 离子可以成为 ZnO 中的间隙杂质缺陷 H_i^{\times} 和 Li_i^+ 。

外来的杂质原子，可以以原子的形式存在，也可以离子化的形式存在，即以失去电子或束缚着电子的状态存在，在晶体的禁带中造成某些局域能级，这个问题将在后面的一节中专门加以讨论。

如果杂质离子的价态和它所取代的基质晶体中的离子的价态不同，则会给晶体带来额外的电荷，这些额外电荷必须同时由具有相反电荷的其他杂质缺陷来加以补偿，使整个晶体成为电中性，掺杂反应才能继续进行。例如，在 BaTiO_3 中，如果其中少量的 Ba^{2+} 被 La^{3+} 所取代，则必须同时有相应数量的 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} ，生成物的组成为 $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ti}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{O}_3$ ，这种材料是一

种 n 型半导体。又如彩色电视荧光屏中的蓝色发光粉 $ZnS:Ag, Cl$ 中含有相等数量的、各约为 10^{-4} 原子% 的杂质缺陷 $Ag_{\frac{1}{2}}^{\cdot}$ 和 Cl_s ，晶体的电荷才能呈中性。

利用上述掺杂过程按电中性原则进行的原理，可以制备具有指定载流子浓度的材料。例如，将少量的 Li_2O 与 NiO 均匀混合后，在 $1200^\circ C$ 和空气中加热，生成一个均匀的单一物相，其反应可以用下式表示：



因为 Li^+ 和 Ni^{2+} 的离子半径相同， Li^+ 可以取代格位上的 Ni^{2+} 。每引进一个 Li^+ 离子，为了保持晶体的电中性，就必然有一个 Ni^{2+} 离子同时被氧化转变为 Ni^{3+} 离子，最后所生成的化合物应该表示为 $Li_{\delta} Ni_{\delta}^{3+} Ni_{1-2\delta}^{2+} O$ 。这种晶体中的缺陷有两种，一种是取代杂质缺陷 Li_{Ni} ，另一种是不同价态的本征缺陷 Ni_{Ni} 。 Ni_{Ni} 缺陷相当于在 Ni^{2+} 离子上束缚着一个正空穴 ($Ni^{2+} + h^+$)，在电场的作用下，可以产生空穴电导。即正空穴 h^+ 沿着 $Ni^{3+} - Ni^{2+} - Ni^{3+} - Ni^{2+} - \dots$ 之间传递。实际情况也是这样，原来的 NiO 是一种淡绿色的绝缘体，其电导率为 $10^{-10} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ ，掺进 Li_2O 以后的材料变为黑色的 p 型半导体。如果有控制地掺进 10 原子% 的 Li ，所得材料的电导率将增至 $1 (\Omega \cdot cm)^{-1}$ ，约增大 10^{10} 倍。如果直接在弱氧化气氛中加热 NiO ，也可以将部分的 Ni^{2+} 离子氧化为 Ni^{3+} 离子，得到同样的 p 型半导体材料，不过这样做，不能严格地控制材料中生成的缺陷 Ni_{Ni} (即氧化生成的 Ni^{3+} 离子) 的浓度，因此，不能制得具有指定电导率的材料。

§ 5-5 电子和空穴

能带论告诉我们，在非导体中，组成晶体的各组分原子的内层电子处于各自固有的原子轨道上，其外层电子按照化学键的类

型，处于一种完全有序的状态（即分子轨道），如果想把这些电子重新加以分配组合，或者使它们在电场中运动，都是不可能的。绝缘体和本征半导体都属于这类非导体。二者的差别只是在于本征半导体中价带与导带之间的能隙较窄，价带中的少数电子有可能被激发越过能隙进入导带中去，因此，呈现出不同程度的本征电导性；而绝缘体的能隙较宽，在一般条件下，价带中的电子不能被激发到导带中去，因此，不具有可观察到的电导性。

在0K下大多数本征半导体的纯净完整的晶体都是绝缘体，而其本征半导体性质则是由于热激发、光辐照等外界因素所引起的。在这种情况下，少数电子从价带中被激发到导带中，价带中原来被占据的电子能级便腾空了。这些能带中的空轨道称之为空穴。空穴在外加电磁场中的行为，犹如一个可以迁移的正电荷 $+e$ ，用符号 h^+ 表示。一个电子由价带进入导带，同时在价带中产生一个空穴，即同时产生一个电子-空穴对 (electron-hole pair)。反之，一个导带电子也可能返回价带空穴处，发生一个电子-空穴复合的过程 (electron-hole recombination)。当晶体处于平衡时，电子-空穴对的产生和复合过程的速度相等，导带中有一定浓度的处于平衡状态的自由电子，价带中也有相同浓度的空穴。

在能带论中，最初提出空穴的概念，设想存在有这样一种正电粒子，本来是为了解释未充满的价带的电导现象，和某些材料在电场作用下表现出的电流的不同变化的。但是已经有许多实验事实证明空穴是客观存在的。例如，§1.5.1中介绍过的霍尔效应的测定就是一个实验事实。如果测得材料的霍尔系数是正值，则就表明这种材料是靠空穴导电的 p 型材料。

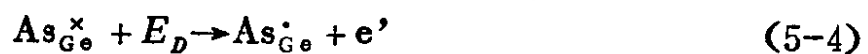
以上所说的是完全纯净的和结构完整的绝缘体和本征半导体中的情况。而在实际的晶体中总是含有一些杂质或其他点缺陷，而且在研究和应用半导体材料时，人们总是有控制地把一定量的杂质或缺陷引进到晶体中去。含量极微的杂质或其他点缺陷的存

在，将改变晶体的能带结构，明显地导致电子和空穴的产生，并规定着晶体中电子空穴的浓度及其运动，从而对晶体的各种性质产生决定性的影响。

缺陷的存在破坏了晶体点阵的周期性，点缺陷周围的电子能级不同于正常点阵原子处的能级，因而在晶体的禁带中造成了能量高低不同的各种局域能级。这些缺陷通过和能带之间交换电荷，而发生电离，使晶体具有不同于纯晶体的电性。让我们先举几个具体的例子来说明，当晶体中存在有各种点缺陷时，会提供哪种载流子，是提供电子形成 n 型材料呢？还是提供空穴形成 p 型材料？

首先讨论一下在纯原子晶体硅和锗中掺入杂质原子时的情况。纯净的结构完整的硅和锗晶体是本征半导体，它们的能带隙 E_g 分别是 1.09eV 和 0.71eV 。

当中性的VA族元素（例如砷）的原子掺入锗的晶体中，形成取代杂质缺陷 As_{Ge} 时，因为砷的价电子数比锗多一个，这样当电子完全填满了价带之后，还多出一个电子。这个电子虽然仍受到砷原子实正电中心的束缚，相当于 $(\text{As}_{\text{Ge}}^+ + e^-)$ ，但是砷原子缺陷处的势场要比正常点阵格位锗原子处的势场要弱一些，因此对这个额外电子的束缚并不太强。换言之，这个电子的能量要高于一般价带中其他的电子，因而这个与缺陷 As_{Ge} 相联系着的电子的能级不是在价带之中，而是在导带底以下的禁带之中。缺陷 As_{Ge} 上的这个电子很容易受激发而电离并跃迁到导带中，成为准自由电子，这样在缺陷 As_{Ge} 处便形成一个正电中心。也就是说，原来杂质砷原子缺陷是一个中性的缺陷，其符号和有效电荷应写成 As_{Ge}^x ，它的能级位于导带底以下 0.0127eV 处，它的受激发而电离的过程可以用下列方程式来表示：



式中的 E_D 是使 As_{Ge}^x 激发给出一个电子所需要的能量，实验测得是 0.0127eV 。这个数值很小，表示 As_{Ge}^x 这个杂质缺陷的能级距

离导带底很近。 As_G^{\times} 是一个能给出电子的缺陷，叫做施主缺陷 (donors)，它所在的能级叫施主能级， E_D 叫做施主电离能。掺有微量砷的锗晶体是一种 n 型半导体。砷在锗中的掺杂和所形成缺陷 As_G 。附近电子分布的情况如图5-7所示。这种缺陷构成的局域能级以及缺陷的电离，可以表示如图5-8。

让我们再讨论一下一个 IIIA 族元素 (例如硼) 的原子掺入锗晶体形成取代杂质缺陷 B_G 。时的情况。请参看图5-7，可以知道硼原子实比锗原子实少一个正电荷，从整个晶体看，相当于在这个取代杂质缺陷处是一个负电中心。而且由于硼原子比锗原子少一个价电子，从整个晶体看，相当于价带未完全充满，缺少一个电子，或者说缺陷附近的价带中存在有一个正空穴。这个空穴被缺陷的负电中心松弛地束缚着，使得缺陷的能级位于价带顶之上的禁带之中。缺陷 B_G 。未电离时，相当于一个负电中心束缚着一个空穴，即 $(B_G^- + h^+)$ ，其有效电荷符号应写作 B_G^{\times} 。缺陷 B_G 。电离时，给出一个空穴到价带中去：



这里式中的 E_A 相当于把一个束缚在缺陷上的空穴电离到价带中成为准自由空穴时所需要的空穴电离能。请注意：空穴的电离是由禁带“下降”到价带中去，和电子的电离是由禁带“上升”到导带中的直观概念恰好相反。如果我们从电子的观点来看这个过程的话，就等于从价带中激发出一个电子（同时在价带中产生一个空穴）到价带顶上的缺陷所形成的局域能级上去，使原来束缚在那里的空穴消灭掉。因为 B_G 。这个缺陷具有接受电子的作用，所以这个缺陷又叫做受主缺陷 (acceptors)。当 B_G 。接受一个价带电子以后，或者说电离出一个空穴给价带之后，它的局域能级便位于价带顶之上。缺陷的局域能级和价带顶之间的能量差 E_A ，既可看作是价带电子的激发能，又可以看作是被束缚的空穴激发到价带所需要的空穴电离能。 B_G 。缺陷的 E_A 值为 0.0104eV ，也是一个很小的值，也就是说 B_G^{\times} 。的局域能级位于靠近价带顶之上

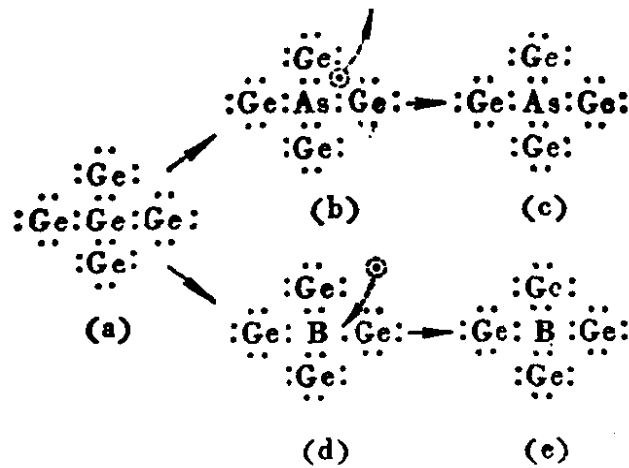


图5-7 锗晶体中分别掺入微量砷或硼时价电子配置变化情况, (a) 基态纯锗, (b) 未电离的砷杂质缺陷 As_{Ge}^x , (c) 已电离出电子后的砷杂质缺陷 As_{Ge}^{\bullet} , (d) 未电离的硼杂质缺陷 B_{Ge}^x , (e) 已电离出空穴后的硼杂质缺陷 B_{Ge}^{\bullet} 。

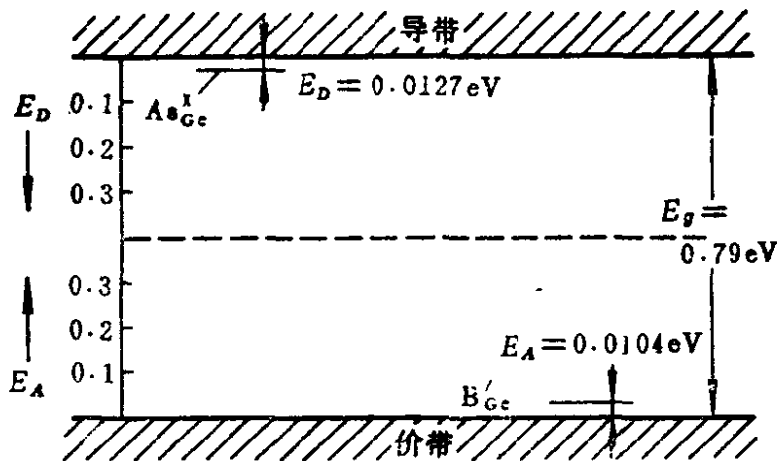
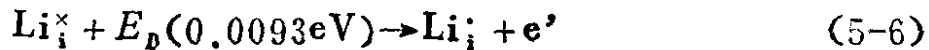


图5-8 锗晶体中掺入 As 或 B 时所形成的局域能级

0.0104eV 处的禁带之中。硼在锗中的掺杂, 所形成缺陷 B_{Ge} 电离给出空穴后形成的局域能级如图5-8所示。

如果在纯锗晶体中掺入 Li 原子于点阵的间隙位置, 便形成缺陷 Li_i^x 。显然它是一个正电中心, 将束缚着一个电子, 这个电子的能级当然要远高于价带, 而存在于禁带之中。实验测定这个间隙杂质缺陷 Li_i^x 的能级位于禁带的最上边、十分靠近导带底的地方, 距离导带底的能量差只有 0.0093eV, 即 $E_D = 0.0093eV$ 。

缺陷的电离过程可表示为:



其次,我们讨论空位缺陷如何在晶体中造成空穴和电子,如果将 CdS 在真空中加热时,有少量的中性硫原子从晶格上失去,便形成硫离子空位,即在硫的格位上留下两个被松弛地束缚着的电子,缺陷的符号应该是 V_s^{\times} , 相当于 $(V_s + 2e^-)$, 这两个电子很容易被激发到导带中去,因此, V_s^{\times} 是一个施主缺陷,它的能级位于导带底的下边。如果将 CdS 在硫蒸气中加热,则会造成晶体中硫含量大于化学整比量,相当于生成一些镉离子空位。在这个过程中有两个电子被过量的硫原子夺去,在镉离子空位处留下两个空穴,被松弛地束缚在镉空位上,相当于 $(V_{Cd} + 2h^+)$ 其有效电荷符号为 V_{Cd}^{\times} 。这两个空穴可以被激发“下降”到价带中去,或者说 V_{Cd}^{\times} 可以从价带中俘获一个或两个电子,因此, V_{Cd}^{\times} 是一个受主缺陷,这种材料是一种 p 型半导体。获俘电子以后的 V_{Cd}^{\times} 和 V_{Cd}^{\times} 两个缺陷的局域能级位于价带顶之上。

最后,让我们讨论一下在离子晶体中掺入杂质时,所形成的杂质缺陷如何电离给出电子或空穴的情况。当一种较高价金属离子取代晶体中的正离子时,例如, Al^{3+} 取代 ZnS 中的 Zn^{2+} , Sm^{3+} 取代 CdF_2 中的 Cd^{2+} 时,生成的缺陷相当于一个 +1 价离子上松弛地束缚着一个电子 ($\text{Al}_{Zn}^{\times} + e^-$, $\text{Sm}_{Cd}^{\times} + e^-$), 其有效电荷符号应写作: Al_{Zn}^{\times} 和 Sm_{Cd}^{\times} 。它们电离给出电子的过程可以表示为:

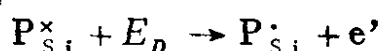


Al_{Zn}^{\times} 和 Sm_{Cd}^{\times} 都是施主缺陷。它们所形成的局域能级位于导带底之下的禁带之中。

从理论上讲,可以把束缚在杂质缺陷上的电子或空穴的电离,看作象一个氢原子电离出一个电子那样,即用一个类氢模型来讨论杂质缺陷的电离过程。氢原子的电离能为:

$$\frac{m_e^*}{8h^2\varepsilon_0^2} = 13.6 \text{ eV} \quad (5-9)$$

如果我们考虑磷掺杂在硅晶体中所生成的缺陷 P_{Si}^{\times} 的电离过程，用硅晶体的介电常数 ε_{Si}^2 代替上式中真空的介电常数 ε_0 ，用电子的有效质量 m_e^* 代替上式中电子的质量 m_e ，那么 P_{Si}^{\times} 的电离过程以及相应的施主电离能 E_D 可以分别表示如下：



$$E_D = \frac{m_e^*}{m} \frac{13.6}{\varepsilon_{\text{相对}}^2} \quad (5-10)$$

因为 $\varepsilon_{\text{相对}} = 12$ ， $m_e^*/m = 0.3$ ，求出 P_{Si}^{\times} 的电离能 $E_D = 0.03 \text{ eV}$ ，而实验测得的掺磷的硅晶体的 $E_D = 0.04 \text{ eV}$ ，二者十分相近。

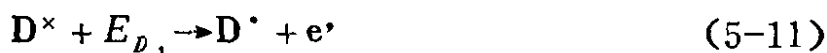
应该指出的是，本征半导体中受激发产生的导带电子和价带空穴并不是完全自由的，它们之间在一定程度上互相关联地形成一个电子空穴对而运动着，构成激子 (excitons)，或者复合而放出能量。在杂质半导体中由缺陷能级受激发产生的导带电子或价带电子，也不是完全自由的，而是准自由的电子和空穴 (quasi-free electrons and holes)。它们也是在某种程度上受着缺陷的束缚的，即局域在缺陷原子的附近。这些电子或空穴的导电过程是由于它们从一个缺陷原子跳向另一个缺陷原子而实现的，如 § 5.3 中所谈到的 Fe_3O_4 的电子导电和 § 5.4 中所谈到的掺锂 NiO 的空穴导电。这种导电机制叫跳跃电子模型 (hopping-electron model)。

以上所说的各类点缺陷，包括本征缺陷、杂质缺陷、电子缺陷等，都可以看作是象原子和离子一样的类化学组元 (quasi-chemical species)，它们作为物质的组分而存在，或者参加化学反应。

§ 5-6 点缺陷的局域能级

在本节中我们将讨论一下各种点缺陷在晶体的禁带中所造成的具有分立能级的电子局域态的情况。这些能级是在导带底之下，还是在价带顶之上？这些缺陷是怎样电离的？是电离给出电子，还是给出空穴？在电离前后它们的有效电荷应是多少？怎样用缺陷符号来表示它们？

首先，局域能级是指束缚着电子时的缺陷的能量状态，不论是施主或者是受主，都是指它带有电子时的状态。那么局域能级的位置便决定于把一个电子从这个能级电离到准自由态时所需要的能量，即把缺陷从带有电子的状态转变为不带电子的状态所需要的电子电离能。对施主缺陷 D^{\times} 而言，它的第一电离能为 E_{D_1} ，相应能级的符号为 D^{\times} ，所以能级的位置应该在导带底下面 E_{D_1} 处。它的第二电离能为 E_{D_2} ，相应能级的符号为 D^{\cdot} ，该能级应位于导带底下面的 $-E_{D_2}$ 处。它们的电离方程式可以写成下式：



它们在禁带中的局域能级如图5-9所示。

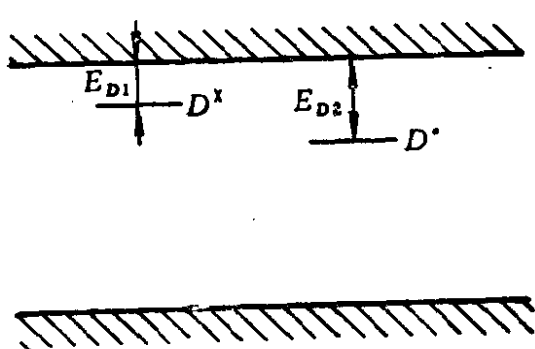


图5-9 二级电离施主D的电子能级

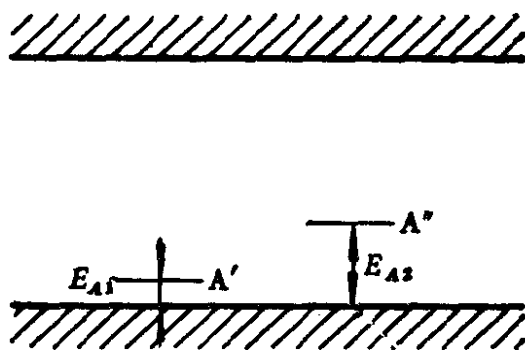


图5-10 二级电离受主的电子能级

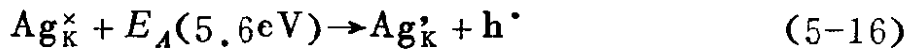
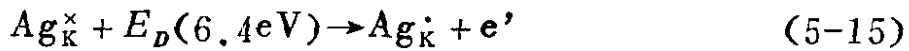
对于受主缺陷A而言，因为缺陷的能级也是指被电子占据时的状态，所以它的第一和第二电离能级的符号应该写成为A'和A''。从价带顶分别激发出一个或两个电子到这两个局域能级各需要 E_{A_1} 和 E_{A_2} 能量，所以A'和A''分别位于价带顶之上的 E_{A_1} 和 E_{A_2} 处。从空穴的观点看，A'和A''分别相当于缺陷A已经电离给出一个或两个空穴后的状态，它们的电离方程可以写成下式。

$$A^{\times} + E_{A_1} \rightarrow A' + h^{\cdot} \quad (5-13)$$

$$A' + E_{A_2} \rightarrow A'' + h^{\cdot} \quad (5-14)$$

这两个受主能级位于价带顶之上 E_{A_1} 和 E_{A_2} 的地方，如图5-10所示。

下面我们列举几个实际的例子来讨论缺陷的局域能级。KCl晶体中的取代杂质Ag，在晶体可能具有 Ag_{K}^{\times} 、 Ag_{K}^{\cdot} 和 Ag_{K}^{\prime} 三种带电状态，它们分别对应于下列两种电离反应：



反应式(5-15)相应于缺陷 Ag_{K}^{\times} 电离出一个电子到导带底，所需的电子电离能 E_D 为6.4eV，或者说 Ag_{K}^{\times} 的能级位于导带底下面6.4eV处。反应式(5-16)相当于缺陷 Ag_{K}^{\times} 从价带里获得一个电子，或者电离出一个空穴给价带顶。因为前面已经规定过：缺陷在晶体禁带中的局域能级是指缺陷已带有电子的状态，所以此受主缺陷的能级符号应该写作 Ag_{K}^{\cdot} ，它位于价带顶之上5.6eV处，如图5-11所示。我们看到：中性取代杂质缺陷 Ag_{K}^{\times} 既可表现为施主

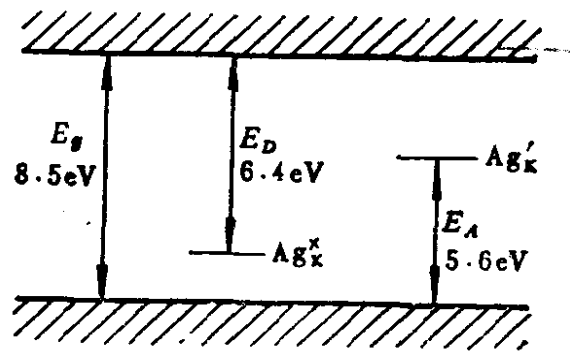
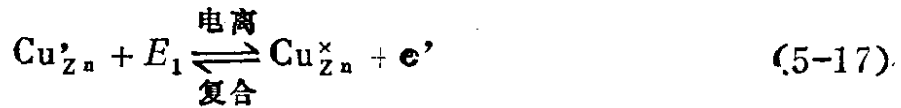


图5-11 KCl晶体中杂质缺陷 Ag_K 的能级

我们看到：中性取代杂质缺陷 Ag_{K}^{\times} 既可表现为施主

陷缺, 电离出一个电子; 又可表现为受主缺陷, 电离出一个空穴。这种缺陷叫做两性缺陷 (amphoteric defects)。

我们再讨论 ZnS 晶体中掺杂有微量 Cu^+ 离子、生成取代杂质缺陷 Cu'_{Zn} 时, 缺陷的局域能级及电离的情况。首先, 这个缺陷可能按照下式电离出一个电子转变为有效电荷为零的 $\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}$,



或者说, 杂质缺陷 Cu'_{Zn} 上所带有的局域态电子可以被激发到导带中去, 所需要最小激发能量为 E_1 。也可以说能量 E_1 把缺陷 Cu'_{Zn} 上的基态电子局域在 ZnS 晶体的导带底之下 E_1 处, 如图 5-12 (a) 所示。

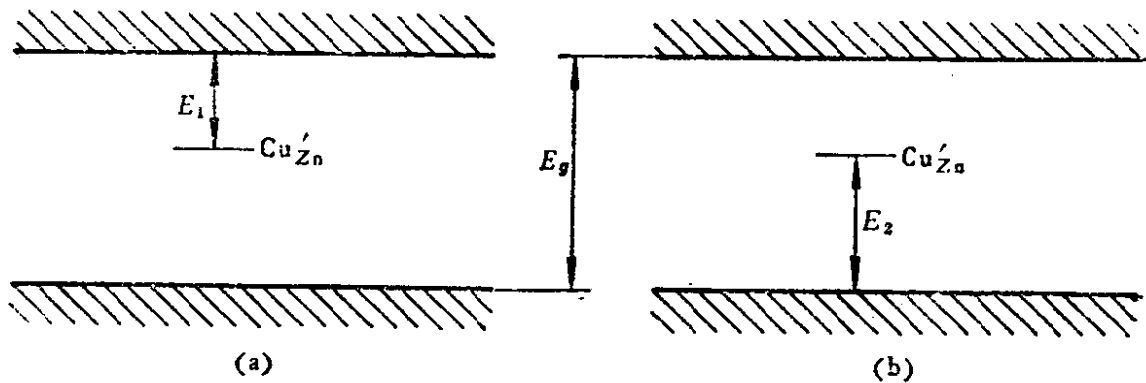


图 5-12 ZnS 晶体中杂质缺陷 Cu'_{Zn} 的局域基态电子能级

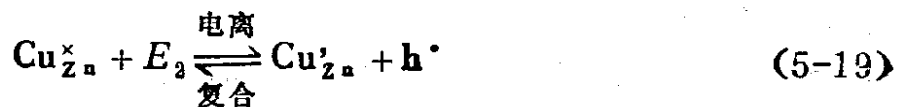
(a) Cu'_{Zn} 作为施主缺陷, (b) Cu'_{Zn} 作为受主缺陷。

如果给予晶体相当于能带隙 E_g 的一份能量, 可以把价带中的一个电子直接电离到导带中去, 同时在价带中产生一个空穴, 即

$$E_g = e' + h' \quad (5-18)$$

由 (5-18) 式减去 (5-17) 式, 得

$$E_g - E_1 - \text{Cu}'_{\text{Zn}} = e' + h' - \text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}} - e'$$



(5-19) 式的物理意义是：一个束缚在 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 上的空穴，被电离（或“激发”）到价带中去，所需要的能量 E_2 ，相当于空穴与 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 的结合能。或者从电子的观点说，价带中一个电子受到能量 E_2 的激发，电离到与杂质铜原子相关的局域能级，使 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 转变为 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ ，与此同时在价带中产生一个空穴。(5-17) 式的逆反应表示的是一个准自由电子与一个局域空穴的复合过程，；而(5-19)式的逆反应所表示的是一个准自由空穴与一个局域电子复合的过程。实际上，在一定的温度下，这几种电离与复合过程处于平衡状态，各种缺陷 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 、 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 、 e' 和 h' 的浓度也处于平衡。

可能会提出这样一个问题，按照(5-17)式 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 经过第一级电离，给出一个电子、转变为 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ ，那么 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 是否可能再发生第二级电离，再给出一个电子，转变为 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 呢？即是否能发生下列反应， $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times} + E_2 \rightarrow \text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot} + e'$ 。回答是否定的。因为有效电荷式 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 相当于铜的实际电荷为 $3+$ ，而形成 Cu^{3+} 所需要的第三电离能是很大的，即 $E_3 \gg E_g$ 。因此，铜缺陷不可能以 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 的形式存在于禁带之中。只可能有 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\times}$ 和 $\text{Cu}_{\frac{1}{2}n}^{\cdot}$ 这两个有效电荷状态，它们相当于 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 这两种价态的离子，这在能量上是允许的。

§ 5-7 缺陷的缔合

以上几节我们讨论了各种孤立的缺陷 (isolated defects)，即：取代原子和间隙原子，杂质缺陷和本征缺陷；中性的和荷电的。如果这些各种缺陷在整个晶体中杂乱无序地分布着，那么就存在一定的机会，使得两个或更多的缺陷可能会占据着相邻的格位。这样它们就可以互相缔合 (association)，形成缺陷的缔合体，可以生成二重、三重缔合体 (double associates, triple associates)。缺陷浓度低时，这种相邻缺陷的缔合数就少。

缺陷之间最重要的吸引力是具有异性电荷缺陷之间库仑引力。例如，KCl 中杂质缺陷 Ca_K 和起平衡电荷作用的本征缺陷 V_K

就以库仑力互相吸引。

$$\text{Ca}_K^{\cdot} + \text{V}_K^{\cdot} = (\text{Ca}_K \text{V}_K)^{\times} + E \quad (5-20)$$

相互作用能 E (单位为eV) 估计值是

$$E = q^2/\epsilon r = 14.4/\epsilon r \quad (5-21)$$

此处 q 是电子电荷； r 是两个缺陷之间的距离 (以 \AA 表示)； ϵ 是该固体的静介电常数。这个估计值是近似的，因为缺陷缔合时的排斥力、共价键效应、缺陷缔合时所产生的原子位移 (点阵扭曲) 均未考虑进去。另一方面由于热运动，缔合起来的缺陷也可以一定的几率分解为单一的缺陷。因此，在低温下以及在沒有动力势垒的情况下，容易产生缔合缺陷；反应温度愈高，则缔合缺陷的浓度也愈小。缔合缺陷的生成和分解也可以运用质量作用定律来讨论。例如：



$$\begin{aligned} K_{\text{缔合}} &= \frac{[(\text{Ca}_K \text{V}_K)^{\times}]}{[\text{Ca}_K^{\cdot}][\text{V}_K^{\cdot}]} \\ &= Zf \exp(q^2/\epsilon r kT) \end{aligned} \quad (5-23)$$

此处： Z 是晶体中距离 Ca_K^{\cdot} 最近的可以被 V_K^{\cdot} 占据的格位数， f 反映由于缺陷缔合而引起的振动熵的改变。

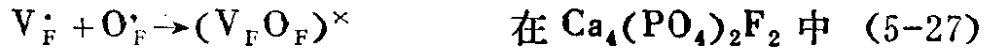
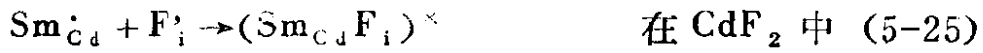
缔合缺陷的物理性质不同于组成它的各种单一缺陷性质的加和，因此，应该把缺陷缔合体 (associates) 看作是一些新的缺陷成分。

缔合缺陷和单一缺陷一样，也可以在禁带中造成局域的电子能级 (空的或占满的)。

根据缺陷缔合对于电导和光化学效应的影响，可以用实验方法测定缺陷之间的相互作用能。实验值与上式的计算值还是近似的，如下表所示 (见123页)：

缺陷的缔合除发生在取代杂质和空位缺陷之间之外，还发生在空位缺陷与空位缺陷之间、杂质与间隙原子之间等等，例如：





固 体	缩 合 反 应	E(计算值)	E(实验值)
KCl	$\text{Ca}_{\text{K}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{K}}^{\cdot} = (\text{Ca}_{\text{K}}\text{V}_{\text{K}})^{\times}$	0.69eV	0.52eV
NaCl	$\text{Ca}_{\text{Na}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Na}}^{\cdot} = (\text{Ca}_{\text{Na}}\text{V}_{\text{Na}})^{\times}$	0.60eV	0.67eV
AgBr	$\text{Cd}_{\text{Ag}}^{\cdot} + \text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot} = (\text{Cd}_{\text{Ag}}\text{V}_{\text{Ag}})^{\times}$	0.22eV	0.16eV

缺陷的缔合主要是通过单一缺陷之间的库仑引力来实现的，但也可以由于偶极矩的作用力、共价键的作用力以及晶格的弹性作用力，而发生缺陷的缔合。

例如，在氯化钾晶体中存在着的各种缺陷缔合体，如图5-13所示。这些缺陷缔合体与晶体的光学性质有密切的关系。例如将氯化钠在钠蒸气中加热后，迅速冷却，则晶体变成褐色。如将氯化钾在钾蒸气中加热后，则晶体呈黄褐色。这是由于晶体中原有的肖特基阴离子空位 $\text{V}_{\text{Cl}}^{\cdot}$ (又叫 α 中心) 与附着在晶体表面上的钠原子电离后所释放出的电子缔合，生成 $(\text{V}_{\text{Cl}}^{\cdot} + e')$ 缺陷缔合体。这个与 $\text{V}_{\text{Cl}}^{\cdot}$ 缔合的电子很象类氢原子中的那个 $1s$ 电子，可以吸收可见光而激发到 $2p$ 状态，所以这种缔合缺陷是一种色中心，叫做

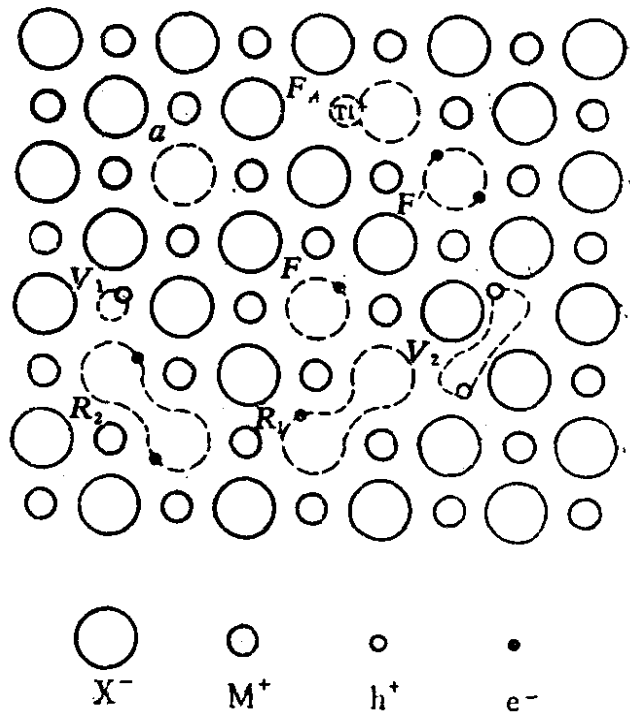
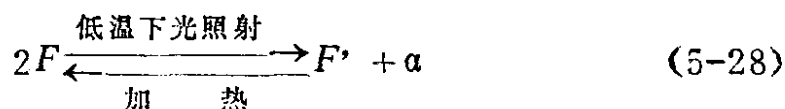


图5-13 碱金属卤化物 M^+X^- 晶体中的色中心

与 $\text{V}_{\text{Cl}}^{\cdot}$ 缔合的电子很象类氢原子中的那个 $1s$ 电子，可以吸收可见光而激发到 $2p$ 状态，所以这种缔合缺陷是一种色中心，叫做

F 中心(F 是德文“颜色” Farbe 一字的第一个字母)。当具有 F 中心的晶体吸收一定波长的光, 缔合电子激发到导带(光电导现象), 如降低温度, 则这被激发的电子又可能被另一个 F 中心所捕获, 从而形成另一种色中心, 叫做 F' 中心。 F' 中心的形成可以表示为:



此外还有各种色中心, 它们都是缺陷的缔合, 如表5-1 和图 5-13 所示:

表5-1 碱金属卤化物 MX 中的各类色中心

色心名称	形 成	符 号	说 明
a 中心	阴离子空位	V_X^\cdot	阴离子空位
F 中心	阴离子空位缔合电子	$[V_X^\cdot + e^\cdot]$	阴离子空位捕获一个电子
F' 中心	F 中心缔合电子	$[V_X^\cdot + 2e^\cdot]$	一个 F 中心的电子由于光电导而被另一个 F 中心捕获
V_1 中心	阳离子空位缔合空穴	$[V_M^\cdot + h^\cdot]$	阳离子空位捕获空穴
V_2 中心	相邻的两个阳离子空位缔合两个空穴	$[2V_M^\cdot + 2h^\cdot]$	相邻的两个阳离子空位捕获两个空穴
F_A 中心	杂质阳离子 Tl^+ 缔合阴离子空位	$[Tl_M^\times + V_X^\cdot]$	取代杂质离子 Tl^+ 与相邻的阴离子空位 V_X^\cdot 缔合

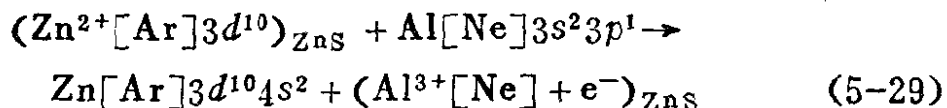
§ 5-8 价键和点缺陷

在本节中我们将讨论固体中价键的类型和点缺陷性质之间的关系, 讨论固体中缺陷的施主和受主行为。

首先讨论施主杂质和价键。

我们讨论 ZnS 这类二元化合物中的杂质缺陷。先以 ZnS 为例: ZnS 晶体既不是典型的离子晶体, 也不是典型的共价型晶体,

而是介于二者之间，有人估计 ZnS 是一个离子键成分占75%的固体，基本上是由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 组成，两种离子均具有充满的电子轨道： $Zn^{2+}[Ar]3d^{10}$ ， $S^{2-}[Ne]3s^23p^6$ 。如果有一个正三价的离子（如 Al^{3+} ， Ga^{3+} 或 Ln^{3+} ）取代晶体中 Zn^{2+} ，先以 Al^{3+} 取代为例，可以写出下列方程：



如果是稀土元素 Eu、Yb 或其他过渡元素进入晶格，则可能出现价态变化，这将在以后讨论。

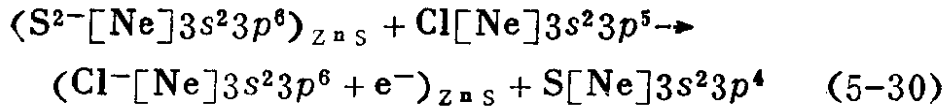
在方程式中，电荷的平衡要求在 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 之后，在固体中有一个额外的电子，使得缺陷 $(Al^{3+} + e^-)$ 与它所取代的 Zn^{2+} 的电荷相等，它可以用缺陷的有效电荷符号表示为 Al_{Zn}^{\times} 。问题是这个额外的电子处于什么状态？

这个电子的一种可能状态是局域束缚态 (localized bound state)。可以把这个电子看作是围绕着 Al^{3+} 上多余的单位正电荷运动，就象氢原子中的电子围绕质子运动那样。而 $Al^{3+} + e^-$ (或 Al_{Zn}^{\times}) 又镶嵌在具有介电常数 ϵ 的 ZnS 介质中。

我们把 $(Al^{3+} + e^-)$ 缺陷看作是一个类 H 体系时，并未考虑到杂质元素的特性。对于不同的杂质原子来说，它们的电子密度不同，对电子的势能也不同，因此，就会影响到它们和补偿电子之间的结合能，如束缚能大，则相应施主的能级就在导带以下很低的地方，就叫作深施主 (deep donor)。一个电子和一特定施主的结合能的大小是由实验测定的。

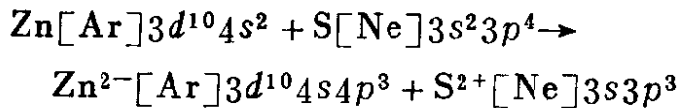
此外，应该特别指出的是：我们上面所讨论的 $(Al^{3+} + e^-)$ 体系 (其有效电荷符号为 Al_{Zn}^{\times})，并不等同于有一个 Al^{2+} 存在于 Zn^{2+} 的格位上，因为 Al^{2+} 的电子结构是 $[Ne]3s$ ，而 $3s$ 具有完全不同的结合能。而且实际上，并没有任何实验证据能证明有 Al^{2+} 存在于 ZnS 中。后面讨论 CdF_2 中的稀土离子时，我们还会讨论这种情况。

用同样的方法，我们也可以说明当卤离子取代硫化锌 ZnS 中 S^{2-} 离子位置时，所形成的缺陷也是一个施主。其反应式可以写成：



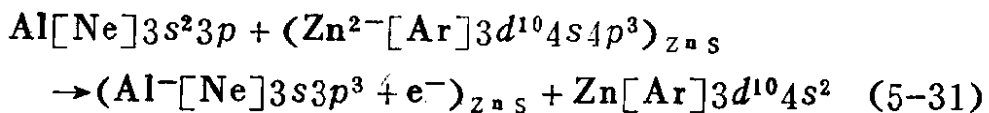
所形成的缺陷是 $(Cl_S^{-} + e^{-})$ ，它具有和 S^{2-} 相等的电荷。其有效电荷符号可表示为 Cl_S^{\times} 。

以上讨论中，我们是把 ZnS 看作是离子型固体，如果运用共价键的概念来处理，也可以得到相同的结论。在共价模型中，Zn 和 S 都具有 sp^3 杂化构型，Zn 和 S 均和周围的原子以四面体的方式结合成键。ZnS 的生成可以表示为



Zn 与 S 间靠四个 sp^3 杂化轨道的相互重叠而成键，每个共价键包含两个电子。实际上电子倾向于 S^{2+} 的范围内，这就使共价键带有离子键的成分。把 Zn 看作是 Zn^{2-} ，S 看作是 S^{2+} ，只是为了便于讨论共价键的模型，而不能真地把它们看作是离子。此外，也不能把共价键中的电子看作是固定在这个范围内，价电子实际上延伸到整个晶体中。晶体价带中的电子的能级就是 ZnS 键中的那些束缚得不紧的电子的能量状态；而导带则是晶体中的那些不在价键上的自由电子的能量状态。

在这种 ZnS 晶体中如掺进 Al 杂质取代 Zn 的位置，可以用下式表示：



置换 Zn 后 Al 的 sp^3 轨道与 S 的 sp^3 轨道组成杂化轨道，构成四个完备的共价键，还多余一个电子，这个电子是束缚在多余的局部正电荷的库仑场中，即束缚在 Al 上，它比晶体中自由电子束缚得稍紧一些，在能级图上表示为陷阱能级。这个电子是以

类 H 状态束缚在 Al 上 ($Al^- + e^-$), 具有和 Zn^{2-} 相同的电荷, 它的有效电荷符号可以写成为 Al_{Zn}^{\times} 。这个从共价键模型得来的结果和前面从离子键模型所得到的结果是一样的。因此, 可以看到用 Al_{Zn}^{\times} 这有效电荷符号来表示 Zn 格位上的取代杂质 Al 原子, 它并未包含有关晶体中价键的信息在内。

以上讨论的是缺陷 ($Al^{3+} + e^-$) 中的电子以类 H 状态束缚在 Al^{3+} 上。第二种情况是这个电子还可能电离到导带中, 即 Al^{3+} 的电荷被一个导带电子所补偿, 这时缺陷的有效电荷符号是 Al_{Zn}^{\cdot} 和 e' 。前已见过, 高温下半导体中的施主杂质的情况即如此。

现在再讨论伴随施主杂质的额外电子可能存在的第三种状态。如图 5-14 所示萤石型结构的 CdF_2 , 它很容易生长成掺有百分之几稀土离子的单晶。根据光学、化学和电学性质的测定, 已经证实三价稀土离子 Ln^{3+} 取代了 Cd^{2+} , 其多余的 +1 电荷被间隙 F^- 离子的电荷所补偿。

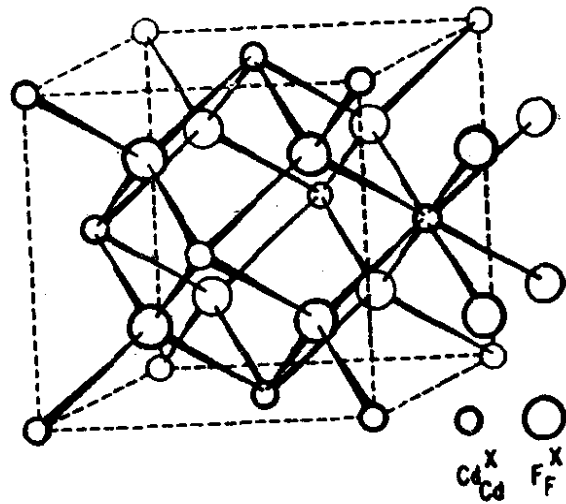
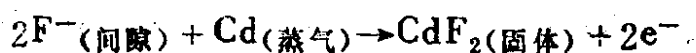
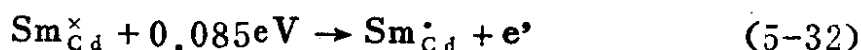


图 5-14 萤石结构的 CdF_2

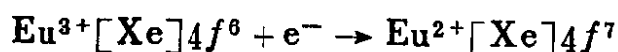
稀土离子 Ln^{3+} 和 F_i^- 缩合成一个缺陷对, 如图 5-15 所示。 Ln_{Cd} 和 F_i^- 缩合成中性缺陷 $(Ln_{Cd}F_i)^{\times}$ 。我们要特别讨论掺有 Sm^{3+} 和 Eu^{3+} 这两种离子的 CdF_2 , 它们都是无色的和高度绝缘的晶体。如果将它们放在 $500^{\circ}C$ 的 Cd 蒸气中加热几分钟后, 掺 Sm^{3+} 的晶体转变为深蓝色的低阻半导体; 掺 Eu^{3+} 的晶体仍保持其无色绝缘的性质, 但在紫外区呈现强的光吸收。这种现象可以作如下解释: 在 $500^{\circ}C$, 间隙 F^- 离子极易移动并迅速扩散到晶体表面, 在表面上和 Cd 蒸气作用而湮灭 (annihilate)。



被释放出来的这两个电子扩散到晶体内部，补偿两个 Ln^{3+} 离子的电荷。这个补偿电子以类 H 状态束缚在 Sm_{Cd} 上，形成一个施主缺陷 Sm_{Cd}^{\times} ，如图 5-16(a) 所示。已测得施主 Sm_{Cd}^{\times} 的能级位于导带底下面 $0.085eV$ 处，如图 5-16(b) 所示。这种晶体的导电作用，是由于在室温下一些 Sm_{Cd}^{\times} 电离给出电子到导带中而产生的：



Eu 在 CdF_2 中的情况则不同， Eu_{Cd}^{\times} 缺陷的电子结构和 Sm_{Cd}^{\times} 不一样，尽管它们的有效电荷符号相同。这是因为电子与 Eu^{3+} 作用发生下列还原反应：



这个电子已进入 Eu^{2+} 的原子轨道中，而且 Eu^{2+} 的 $4f$ 处于半充满很稳定的状态，所以能量要比 $(Eu^{3+} + e^-)$ 这种类 H 状态低，所以仍为绝缘体。含有 Eu_{Cd}^{\times} 缺陷的 CdF_2 的结构如图 5-17 所示。但是在较高的能量激发下， Eu_{Cd}^{\times} 也可能电离给出电子到导带中去，因此，在紫外区有强的光吸收现象。

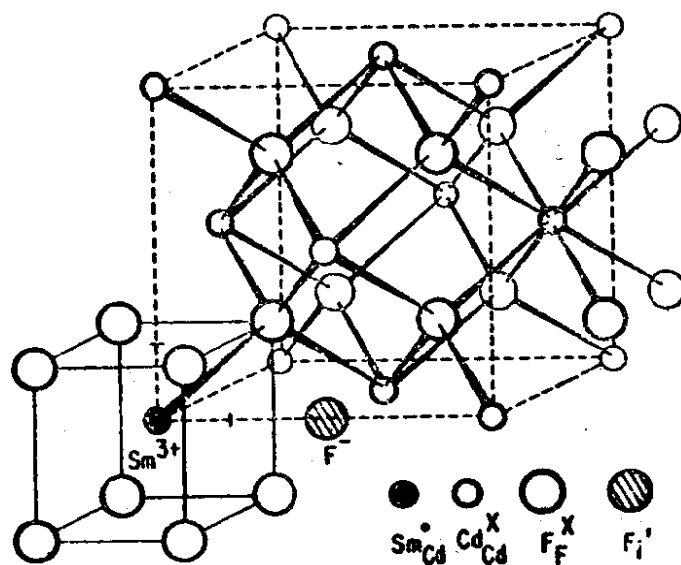


图5-15 含有缺陷 Sm_{Cd}^{\times} 和 F_i^{\cdot} 的 CdF_2

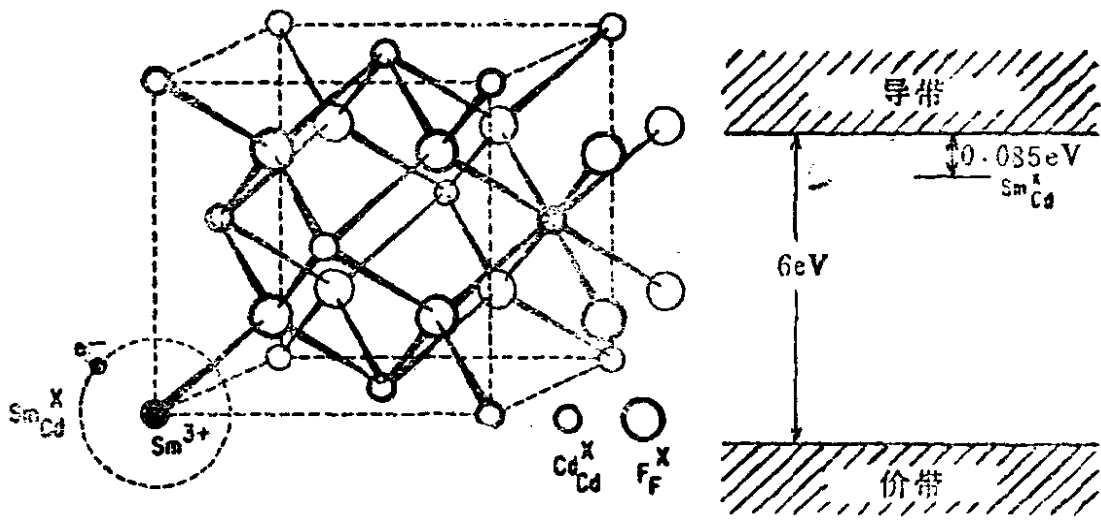


图5-16 (a)含有缺陷 $\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times}$ 的 CdF_2 (b)缺陷 $\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times}$ 在 CdF_2 中的能级

伴随施主杂质的额外电子的第四种可能情况，是这个额外电子有可能被一个杂质受主缺陷或一个本征受主缺陷所补偿，从而转移到低能态。例如， ZnS 中掺杂等量的 Al^{3+} 和 Ag^+ ，则生成的 Al_{Zn} 和 Ag'_{Zn} 缺陷互相补偿；或在 ZnS 中只掺杂 Al^{3+} ，则生成的 Al_{Zn} 和 V'_{Zn} 互相补偿。

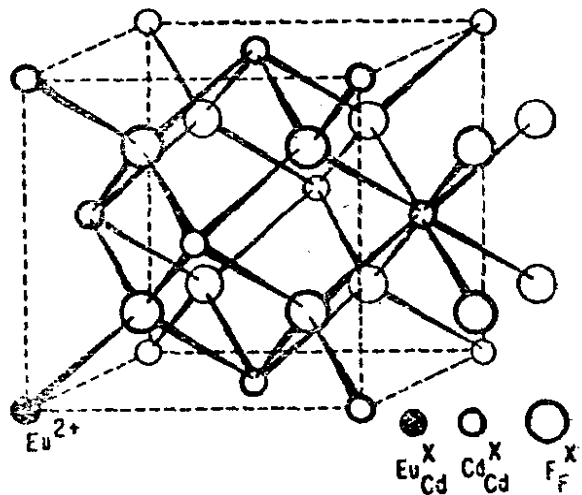


图5-17 含有缺陷 $\text{Eu}_{\text{Cd}}^{\times}$ 的 CdF_2

我们总结一下施主缺陷与价键关系的模型的四种情况，列在表5-2中。表中的基质均指 $\text{M}^{2+}\text{X}^{2-}$ 型化合物，施主杂质是三价金属 D^{3+} 。

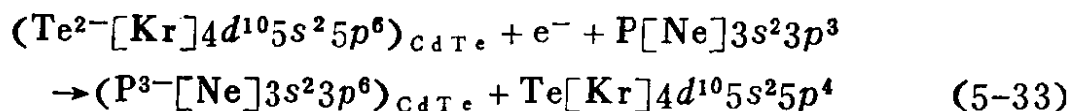
以下讨论受主杂质缺陷和价键。

我们举一个例子：在 CdTe 中，当 P 取代 Te 的位置时的情况。象前面那样，我们也用离子模型来写出这个取代反应的方程

表 5-2

有效电荷符号	离子符号	施主和伴随的电子的状态
D_M^{\times}	$D^{3+} + e^{-}$	施主未电离，电子处在束缚于施主的状态。
$D_M^{\cdot} + e^{\cdot}$	$D^{3+} + e^{-}$	施主电离了，电子进入导带。
D_M^{\times}	D^{2+}	施主D的价态被还原为+2，电子被束缚在D的原子轨道上。
$D_M^{\cdot} + A^{\cdot}$	$D^{3+} + A^{-}$	施主的电荷被受主补偿，受主可能是杂质缺陷，也可能是本征缺陷，电子束缚在受主状态。

式。



上式表明当 P 取代 Te 时，需要额外添加一个电子给杂质 P，电荷才能平衡。这个额外电子的来源可以由下列方式来提供：

(1) 在适当的条件下，这个电子可能来源于 CdTe 的满带，而在满带中留下一个活动的空穴。我们把这样形成的缺陷表示为 $\text{P}_{\text{Te}}^{\cdot} + h^{\cdot}$ 。可以说这个固体中包含有电离了的受主 (ionized acceptors) 和空穴。正象一个活动电子在低温下被束缚在一个施主上那样，我们也可以认为这个活动空穴可以被束缚在受主上，生成 $\text{P}_{\text{Te}}^{\times}$ 。那么就说这个受主是未电离的。这个被束缚的空穴的结合能可以表示为：

$$E_i = \frac{13.6}{\epsilon^2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right) \quad (5-34)$$

此式和前面所讲的 $\text{Al}^{3+} + e^{-}$ 体系的电子结合能相似，只是 m^* 和 m_0 分别表示空穴的有效质量和静止质量。

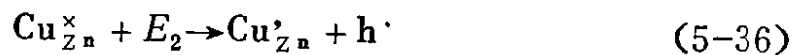
这个被束缚的空穴受激发时可能电离到价带中去：

$$p_{T_e}^{\times} + E \rightarrow p_{T_e}^{\cdot} + h^{\cdot} \quad (5-35)$$

也就是说，能量 E 把 $P_{T_e}^{\cdot}$ 的能级定域在 CdTe 的价带顶的上面。受主的能级也象施主的能级那样，有深有浅。

正象施主的情况那样， $P_{T_e}^{\times}$ 这个符号并不意味着是一个 P^2 离子。例如 $Al_{Zn}^{3+} + e^-$ 体系，其有效电荷符号可写为 Al_{Zn}^{\times} ，但并不等同于一个 Al^{2+} 在 Zn^{2+} 格位上。

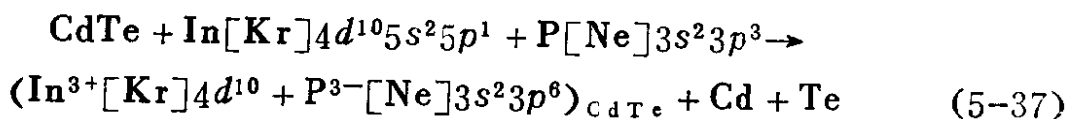
但在某些情况下，当受主杂质从价带中获取一个空穴，与之结合，价态发生变化，也是可能的和有实验根据的。例如， Cu^+ 掺杂在 ZnS 中生成 Cu_{Zn}^{\cdot} ，对缺陷 Cu_{Zn}^{\cdot} 能态的红外区的光谱的研究表明：最好是把 Cu 的状态描述成是一个 Cu^{2+} ，具有电子构型为 $[Ar]3d^9$ 。这样一个缺陷作为一个受主，可以发生如式(5-19)所表示的那种电离过程，给出一个空穴和一个电离了的缺陷 Cu_{Zn}^{\cdot} ，因此，电离了的 Cu 缺陷是 Cu_{Zn}^{\times} ，它的离子符号应该写成 $Cu^+[Ar]3d^{10}$ ，我们可以说空穴是被束缚在 Cu 原子的 $3d$ 轨道上，或者说， Cu^{2+} 的一个空的 $3d$ 轨道相当于一个被束缚的空穴。因此，ZnS 中的 Cu^{2+} 和 CdF_2 中的 Eu^{2+} 相似。尽管空穴被束缚(或捕获)在 Cu 的 $3d$ 轨道上，但是它仍然可能被电离到价带中去。



已测得 $E_2 = 1.4eV$ 。这类具有可变氧化态的缺陷，多半是由过渡元素和稀土元素离子掺杂所形成的。

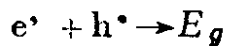
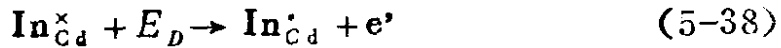
(2) 受主缺陷所需求的电子除了由固体的价带提供之外，还可以由于同时与一个施主缺陷(本征的或杂质的)缔合而得到一个电子。

例如，在生长 CdTe 晶体时，把 In 和 P 同时加到 CdTe 中去，这个反应可以表示如下：



In^{3+} 离子占据 Cd^{2+} 的位置， P^{3-} 占据 Te^{2-} 的位置，它们的有效电荷符号分别是 In_{Cd}^{\cdot} 和 P_{Te}^{\cdot} 。如果局域的施主能级的能量

高于局域的受主能级，即 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\times}$ 能级的能量高于 P'_{Te} 能级，那么电子就可能由未电离的施主 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\times}$ 能级直接转移到未电离的受主 P'_{Te} 上去，生成电离的 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\cdot}$ 和 P'_{Te} ，如下列反应方程式所表示：



三式相加，得到

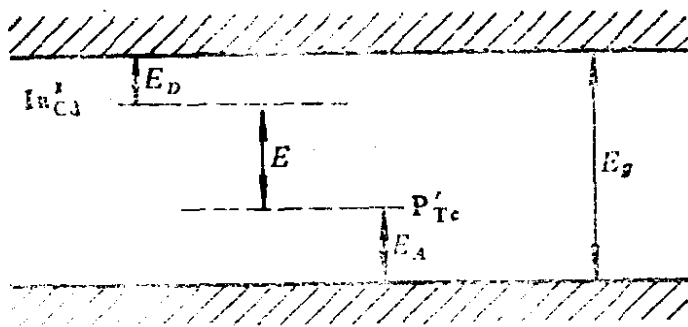
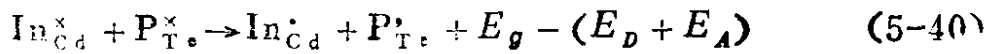
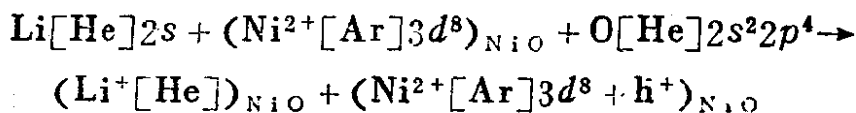


图5-18 由等量杂质 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\cdot}$ 和 P'_{Te} 电荷补偿的 CdTe 的能带图

由图 5-18 可以看出： $E_g - (E_D + E_A)$ 相当于施主能级和受主能级之间的能量差。如果这个能量差是正值，上述反应就能够进行，电离了的离子就能产生。在这种情况下，

当施主和受主的浓度相等，那么 CdTe 就是电荷补偿了的。这种电荷补偿的 CdTe 的能带图如图 5-18 所示，其中包含着等量的电离了的杂质 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\cdot}$ 和 P'_{Te} 。应注意禁带中的能级指的是 $\text{In}_{\text{Cd}}^{\times}$ 和 P'_{Te} 的能级，都是束缚着电子时缺陷的能量状态。

如果固体中的一种组成元素本身可以同时存在一种以上的价态，例如，一些过渡元素和稀土元素，那么一个受主加空穴体系，可以看作是一个空穴束缚在组成元素的一个离子上，从而改变其原子价。例如， Li^+ 离子掺杂在 NiO 中，可把反应表示如下列方程：





这个正空穴 h^\cdot 可以看作是占据 NiO 中 Ni 的一个 $3d$ 轨道，生成 $\text{Ni}^{3+}[\text{Ar}]3d^7$ ，晶体中两种缺陷的有效电荷符号分别是 Li'_{Ni} 和 $\text{Ni}_{\text{Ni}}^\cdot$ 。

我们把在由 M^{2+} 和 X^{2-} 离子组成的二元化合物 MX 中，在 M 位置上的受主缺陷 A 的几种情况综合如表 5-3 所示。

表 5-3

有效电荷符号	离子符号	受主和伴随的空穴的状态
A_M^\times	$\text{A}^+ + h^\cdot$	受主未电离，空穴束缚在定域受主的能级上。
$\text{A}_M^\cdot + h^\cdot$	$\text{A}^+ + h^\cdot$	受主已电离了，空穴处于价带。
A_M^\times	A^{2+}	A 的氧化态改变，空穴束缚在 A 的原子轨道上。
$\text{A}_M^\cdot + \text{D}^\cdot$	$\text{A}^+ + \text{D}^{3+}$	受主被施主补偿，施主可以是杂质缺陷或者是本征缺陷，空穴束缚在定域的施主能级上。

现在讨论空位缺陷，看看它们是具有施主性质还是受主的性质。现在考虑 ZnS 中的空位。如把 ZnS 看作是由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 组成的离子化合物，则生成中性硫空位的反应可以表示为：



除去一个中性硫原子后，在固体中遗留下的两个电子可以看作是束缚在空位的附近，生成中性空位缺陷 V_S^\cdot 。电子可以一个个地受热激发而电离：



因此，一个硫空位可能以三种电荷状态存在着： V_S^\times 、 V_S^\cdot 、 $\text{V}_S^{\cdot\cdot}$ ， V_S^\times 表现为一个双重电离的施主。能量 E' 和 E'' 分别把 V_S^\times 和 V_S^\cdot 局域在导带下面。

同样，我们可以推测出锌空位表现为一个双重受主。当锌原子 $Zn[Ar]3d^{10}4s^2$ 脱离固体到气相中去时，生成缺陷 V_{Zn} ，Zn 从八个成键电子中带走了两个电子，留下两个空穴，这些空穴可看作是束缚在锌空位上，因此，空位是中性的 V_{Zn}^{\times} 。总之，可以预期二元化合物中金属离子的空位将表现为受主性质。

习 题

- 5.1 纯硅的电导率为 $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，问掺杂多少铝于纯硅中可以提高它的电导率达到 $2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ？
- 5.2 半导体磷化铟 InP 具有闪锌矿 (ZnS) 型的结构，其单胞立方体的边长为 5.89 \AA 。它具有相等数目的载流子电子和载流子空穴。实验测得的这种材料的电导率为 $4.0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，载流子迁移率 $\mu_n = 4000$ ， $\mu_p = 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。求单位体积中载流子的数目和每个单胞中载流子的数目，以及每个电子或空穴占有的单胞数。
- 5.3 氯化钠晶体中生成一对肖特基缺陷需要的能量是 2 eV ，而从玻尔-哈伯循环求得的晶格能为 8 eV 。这两个能量值有很大差别，是何原因？
- 5.4 将一个钠原子从钠晶体内部移至晶体表面，所需要的能量为 1 eV ，计算 300 K 下晶体中肖特基空位缺陷的浓度。
- 5.5 如果对磁性硫化铁矿进行化学分析，结果表明 Fe/S 之比小于 1，那么可以把它的化学式写成 Fe_{1-x}S 或者写成 FeS_{1+x} 。但是实际上两式的含意是迥然不同的，前者表示晶体中有铁空位存在，而后者则意味着有过量的硫离子。试设计一个实验方法，以确定磁性硫化铁到底是具有哪种结构。
- 5.6 氧化铁 Fe_xO 中 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ ，试计算氧化铁晶体中空位缺陷的百分数和 x 值。
- 5.7 铝为面心立方结构，其晶格参数为 4.049 \AA ，密度的计算值和实验测定值 (2.697 g/cm^3) 有差别，反映了晶体中存在有空位缺陷，试求单位体积 1 cm^3 晶体中的空位数。
- 5.8 已知锗的 $E_g = 0.72 \text{ eV}$ ， $\mu_n = 3.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ， $\mu_p = 1.9 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。试计算 300 K 时纯锗的电导率 ($2.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。
- 5.9 氯化钠晶体中产生一对 Na^+ 和 Cl^- 空位肖特基缺陷，所需要的能量为

2eV, 试计算在室温下晶体中所包含的肖特基缺陷的浓度。每 cm^3 氯化钠中所包含的 Na^+ 或 Cl^- 的个数 $N = 8.95 \times 10^{22}$ 原子/ cm^3 。

- 5.10 写出下列杂质掺入硅晶体中后, 杂质缺陷存在的形式, 有效电荷符号, 电离的方式, 离子符号, 以及在禁带中的位置: (1)Sb, (2)Se, (3)Al, (4)Sn。
- 5.11 指出下列材料是 n 型, 还是 p 型半导体:
(1)GaAs 中掺 Zn; (2)InAs 中含有稍微过量的一点 In; (3)受 X 射线照射过的 KCl; (4) $\text{Li}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{O}$; (5) $\text{WO}_{2.999}$ 。
- 5.12 当把 Fe 加到 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 半导体材料中时, 生成 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}$, 试预测对于该材料电导率所产生的影响。
- 5.13 比较锗在下列各种掺杂情况下的电导率的大小: (1)掺 0.1ppm 的 As; (2)掺 0.1ppm 的 As 和 0.05ppm 的 Al; (3)掺 0.1ppm 的 As 和 0.1ppm 的 Al; (4)掺 1ppm 的 Al。
- 5.14 计算能够激发硅光生伏打电池使它产生光电流时, 所需要的光的最长波长, 即最低能量的光。

第六章 缺陷的类化学平衡

点缺陷的热力学理论是根据这样的设想而建立起来的：一个实在的晶体可以看作是一个溶液体系，晶格点阵是体系中的溶剂，点缺陷是溶质。当点缺陷的数目和晶体的格位数相比是非常小的时候，即缺陷的浓度很低时，这种溶液是无限稀释的，这时质量作用定律就可以应用于缺陷的平衡，甚至当晶体中缺陷的浓度不超过0.1原子%时，这种考虑也可以认为是正确的，只是格位上的离子和缺陷之间的相互作用，缺陷与缺陷之间的缔合作用必须同时加以考虑。

电子、空穴、各种点缺陷以及缺陷的缔合体，都可以看作是象原子、离子、分子一样的化学组元，它们参加的反应也可以看作是类化学反应(quasichemical reactions)。因此，可用类化学反应方程式来描述，在列出类化学反应方程式时，要遵守书写化学反应方程式时的一些规则，例如，方程式左、右两边的每一种原子的总数应该相等，有效电荷数应该相等，等等。此外，还应注意：反应前后固体材料中晶体结构所特有的各类格位数的比值应保持不变。

本征半导体和杂质半导体电离生成电子与空穴的反应，都可以看作是弱电解质反应。本征半导体受热或受光辐照产生电子和空穴，可以比作纯水的电离，杂质半导体电离给出电子或电离给出空穴，也可以比作弱碱或弱酸的电离。电解质溶液反应的一些规律，如质量作用定律、同离子效应、平衡的形成和移动等，都可以用于讨论固体中电子和空穴参加的反应。

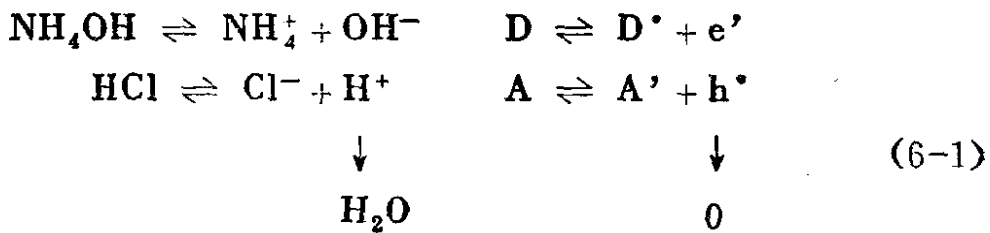
常温下水的电离度很小， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，电离生成的 H^+ 和 OH^- 离子浓度很低；本征半导体中的电离反应可以表示为

$0 \rightleftharpoons h^* + e'$, 生成的电子与空穴浓度也很低。纯水中的 $[H^+] = [OH^-]$; 本征半导体中的 $[h^*] = [e']$ 或 $p = n$. 在含有微量的酸或碱的水中, $[H^+] \gg [OH^-]$ 或 $[OH^-] \gg [H^+]$; 在含有微量施主杂质或受主杂质的固体材料中, $n \gg p$ 或 $p \gg n$. 但是在一定温度下, 固体中电子的浓度与空穴的浓度的乘积为一常数, $np = K_g$, 正如水溶液中 $[H^+][OH^-] = K_w$ 那样. K_g 随温度而变化, 可以表示为 $K_g =$

$K_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$. 式中 E_g 为相应晶体的能隙宽, 它相当于化学

反应的活化能; K_0 为比例常数; k 为波兹曼常数. 对一些本征半导体而言, $n = p = K_g^{\frac{1}{2}}$, 这样求得载流子浓度随 $1/T$ 的变化呈直线关系, 各条直线斜率的差别决定于各物质的 E_g 值.

固体对杂质的溶解度, 也可以同水溶液中溶质的溶解度加以类比. 在水中加酸可以降低 $[OH^-]$ 并促使碱的溶解, 加碱则可以降低 $[H^+]$ 并增大酸的溶解度, 与此类似, 在固体中施主的存在可以增大受主在固体中的掺入量, 而受主的存在又可以促使施主掺入固体. 这种情况可用下式表示:



实验证明: 将混合有 Cu^+ 盐的 ZnS 在 H_2S 气氛中长时间地焙烧, 并不能得到 $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$ 发光体, 这表明在这样的条件下 Cu^+ 不能溶解到 ZnS 晶体中去形成 Cu'_{Zn} 缺陷. 但是如果将它 在 HCl 气氛中或者用 NaCl 作助熔剂加以焙烧, 则可以得到发绿光的材料. 这是因为在这种条件下, Cl^- 离子同时也进入 ZnS 晶体中, 生成 Cl'_s 施主缺陷, 它可以促使 Cu^+ 离子作为受主缺陷 Cu'_{Zn} 溶解到 ZnS 中去, 这时电子与空穴复合, 保持了晶体的电中性.

§ 6-1 缺陷的化学平衡

根据化学热力学的规律，任何一个在恒温恒压下进行的自发过程，反应体系的自由能一定是降低的。

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

式中 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 分别是体系的自由能、焓和熵随过程的变化。因为在固相中，随着点缺陷的生成，晶体的体积基本不变，即 $\Delta V \simeq 0$ ，所以

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \simeq \Delta U \quad (6-2)$$

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (6-3)$$

当体系处于热力学平衡时，体系的自由能具有最小值：

$$dG = 0$$

在晶体中生成一摩尔缺陷时所引起的自由能的改变如下式所示：

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_v - T\Delta S_k \quad (6-4)$$

式中 ΔH_f 为一摩尔缺陷的生成焓（热）， ΔS_v 是位于一摩尔缺陷周围的原子的振动熵的变化， ΔS_k 是指由于体系混乱度的增大所引起的结构熵的变化（即混合熵）。

如果晶体中生成点缺陷是一个自发过程，则过程的 ΔG_f 必须小于零，那么问题就在于(6-4)式中的右边各项中，哪一项是能够决定 ΔG_f 的符号的因素？因为在晶体中要把点阵上的一个原子或离子去掉，或者将一个原子或离子引进到点阵的格位位置或间隙位置，总是需要一定外界能量的，因此 $\Delta H_f > 0$ 。

ΔS_v 表示振动熵变，它是由缺陷周围原子或离子的振动频率值和正常格点周围原子或离子的振动频率值之差所规定，可以用下式表示。

$$S_v = x k \ln \frac{\nu}{\nu'} \quad (6-5)$$

式中的 ν 和 ν' 分别代表晶体中正常格位周围原子和缺陷周围原子的振动频率， x 是一个缺陷周围配位的原子数， k 是波兹曼常数。当缺陷是一个空位时， $\nu' < \nu$ ；当缺陷是一个间隙原子或间隙离子时，则 $\nu' > \nu$ 。因此，振动熵随着缺陷种类的不同，既可能为负值，也可能是正值。当晶体中的缺陷是同时存在的等当量的空位和间隙原子（如弗伦凯尔缺陷）， ΔS_v 可以等于零。一般说来，振动熵变很小，每摩尔不超过几个卡。因此，(6-4) 式中右边能够决定 ΔG_f 符号的是结构熵变那一项 ΔS_k 。这是可以理解的，因为结构熵代表着体系趋向最大的混乱度（即最大的热力学几率）的程度：

$$S_k = k \ln W \quad (6-6)$$

此处 W 即热力学几率，晶体中生成缺陷总是导致结构熵的增大， $\Delta S_k > 0$ 。因此，体系的自由能的变化是由体系中的 ΔH_f 和 ΔS_k 这两个因素决定的，而这两个因素随缺陷浓度的变化趋势又是恰恰相反，如图6-1所示。由此图可以看到，当晶体中有缺陷生成时，晶体的能量增大 ($\Delta H_f > 0$)，但是同时又由于熵的增加 ($-T\Delta S_k$) 而放出能量。因此，在 0K 以上，由于混乱度的增大，理想的完善的晶体变得不稳定，而极易生成带缺陷的晶体。但是随着混乱度的增大，熵增大的趋势逐渐变小，而形成缺陷所需的能量保持不变。换言之，随着晶体中缺陷浓度 n 的增加，晶体的能量线性地增大，而结构熵却是缺陷浓度 n 的指数函数。因此造成的结果是：晶体自由能随着缺陷浓度的增大，先是降低，

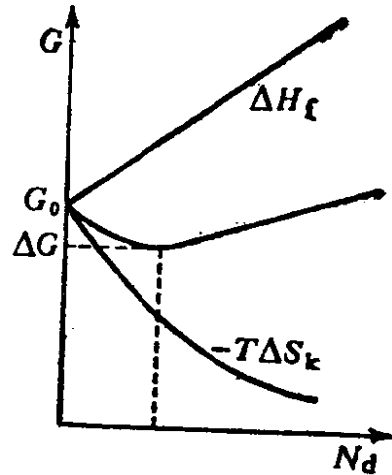


图6-1 晶体的自由能随点缺陷浓度的变化

$$\left| \frac{d(\Delta H_f)}{dn} \right| < \left| \frac{d(T\Delta S_k)}{dn} \right|$$

随即趋向一极小值：

$$\left| \frac{d(\Delta H_f)}{dn} \right| = \left| \frac{d(T\Delta S_k)}{dn} \right|$$

然后就继续增大：

$$\left| \frac{d(\Delta H_f)}{dn} \right| > \left| \frac{d(T\Delta S_k)}{dn} \right|$$

很明显， ΔG 的极小值对应于晶体中缺陷的平衡浓度。

§ 6-2 非整比化合物

道尔顿 (Dalton) 关于定组成或整比性 (stoichiometry) 的概念，是肯定化合物的判据和准则。化合物的许多性质都是根据定组成不可违反的理论来解释的。但是当这个理论根据化合价恒定的原则，可以圆满地解释有机化学中分子晶体的许多问题的时候，就已经发现用它来说明原子或离子晶体化合物时就不一定正确。事实上贝托莱 (Berthollet) 根据实验早已指出过，在晶体化合物中，并不一定总是遵守定组成规则的。同一种物质，其组成可以在一定范围内变动。可惜他的观点当时未受到应有的重视，因为当时人们的注意力主要放在有机化学上，而在有机化学中，道尔顿理论是适用的，虽然它有时需要加以修正，才能用以说明单键、双键、三键、链状或环状化合物结构等问题。

1912年库尔纳可夫 (Курнаков) 学派在研究二元及多元金属体系的状态图及其它性质-组成图时，发现金属体系中普遍地存在有两类化合物。一类是所谓道尔顿体 (Daltonide, 为了纪念 Dalton)，一类是贝托莱体 (Berthollide, 为了纪念 Berthollet)。道尔顿体是一类具有特定组成的化合物，相应于在状态图的液相线和固液相线上有一个符合整比性的极大值，而且在其它性质-组成的恒温线图^上，都有一个奇异点 (singular point)。贝托莱体是一类具有可变组成的固相，反映在状态图上是在液相线和固液相线上没有一个符合整比性的极大点，而且在性质-组成的等温线图^解上，也没

有一个奇异点。

直到1930年，申克(Schenck)和丁曼(Dingmann)关于Fe-O体系的研究以及比尔兹(Biltz)和朱萨(Jusa)关于二元化合物分解平衡压的研究，都指出了在许多离子化合物或分子化合物中，组成在一定的范围内可变的情况是广泛地存在着的。例如，对方铁矿(wüstite)的物相的研究表明它的组成是 FeO_{1+x} ， $0.09 < x < 0.19$ (在 900°C)；又如，黄铁矿FeS的组成也是 FeS_{1+x} 。

同时瓦格纳和肖特基对实在晶体和晶格缺陷的统计热力学研究指出：在任何高于0K的温度下，每一种固体化合物均存在着组成在一定范围变动的单一物相，而严格地按照理想化学整比组成的或由单纯的价键规则导出的化合物，并无热力学地位。

从近代的晶体结构的理论和实验的研究结果来看，具有化学整比和非化学整比的化合物都是普遍存在的。更确切的说，非整比化合物的存在是更为普遍的现象。

对于偏离整比的或非整比(non-stoichiometry)的固态物质，可以从两个方面加以规定：

(1) 纯粹化学的定义所规定的非整比化合物，是指用化学分析、X线衍射分析和平衡蒸气压测定等手段能够确定的其组成偏离整比的均一的物相，如 FeO_{1+x} ， FeS_{1+x} ， PdH_x 等过渡元素的化合物。

(2) 从点阵结构上看，点阵缺陷的浓度偏离整比性的化合物，其组成的偏离是如此之小，以至不能用化学分析或X线衍射分析觉察出来，但是可以由测量其光学、电学和磁学的性质来研究它们，这类低偏离整比化合物具有重要的技术性能，是固体化学要重点讨论的对象。

不含外来杂质的纯净固体化合物中的非整比性，是由于物相中存在有各种本征缺陷所造成的，如空位缺陷、间隙原子、位错等。在CdTe中由于存在有间隙Cd离子或Cd空位，就会导致生成富Cd的CdTe或富Te的CdTe。固体CdTe中，Cd或Te的格

位数是 $1.5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ，已经制得的偏离整比1:1的最多的CdTe试样中含有约 10^{17} 原子/ cm^3 过量的 Te 或 Cd 原子，这相当于含有约万分之几的过量的 Te 或 Cd。

§ 6-2-1 晶体的点缺陷和化学整比性

我们首先考虑一个纯的二元化合物，其化学成分为A原子和B原子，按 $B:A = b:a$ 的比例组成，可以用化学式 $A_a B_b$ 表示。这种化合物具有一定的晶体结构，根据这种结构的原胞中的格位数和原胞的体积，可以计算出晶体单位体积(cm^3)中所应包含的两种原子的格位数的比值，即格位的浓度的比值：

$$r_L = [L_B]/[L_A] = b/a \quad (6-7)$$

但在实际晶体中，B与A的比值是或多或少地偏离 $b:a$ 的，即 $B:A \neq b:a$ ，这个化合物就是非整比化合物 (nonstoichiometric compound) 或偏离整比的化合物 (compound deviated from stoichiometry)，它的组成可以用化学式 $A_a B_{b(1+\delta)}$ 来表示， δ 是一个很小的正值或负值。在这个化合物中，B原子和A原子的浓度之比为

$$r_c = [B]/[A] = \frac{b(1+\delta)}{a} \quad (6-8)$$

那么偏离于整比的值可以由(6-8)和(6-7)两式之差求出：

$$\Delta = r_c - r_L = \frac{b(1+\delta)}{a} - \frac{b}{a} = \frac{b}{a}\delta \quad (6-9)$$

下面我们把偏离值 Δ 与几种原生的本征缺陷 (primary native defects) 的浓度联系起来进行讨论。

(1) 当两种主要的原生本征缺陷是肖特基缺陷时，即在晶体中A和B的格位上，主要被A和B原子所占据之外，也还存在

有少量的空位 V_B 和 V_A 。

$$[L_B] = [B] + [V_B] \quad (6-10)$$

$$[L_A] = [A] + [V_A]$$

从(6-8)、(6-9)、(6-10)式可以得到：

$$\Delta = \frac{[L_B] - [V_B]}{[L_A] - [V_A]} - \frac{b}{a} \quad (6-11)$$

当组成符合整比性时， $\Delta = 0$ ， $\frac{[L_B] - [V_B]}{[L_A] - [V_A]} = \frac{b}{a}$ ，

即
$$a[V_B] = b[V_A]$$

此式的意义是：晶体虽然存在有空位缺陷，但是其组成仍然符合化学整比。

晶体中肖特基缺陷可能带有各种不同的有效电荷，如 $[V_A^\times]$ 、 $[V_A']$ 、 $[V_A'']$ 和 $[V_B^\times]$ 、 $[V_B']$ 等。晶体中也还存在有电子 e' 和空穴 h' ，其浓度分别用 n 和 p 表示。这些带电组元必须符合电中性原则，而且各组元浓度要保持化学整比的关系，例如：

$$[V_A'] + 2[V_A''] + n = [V_B^\times] + p$$

(2) 当主要缺陷是弗伦凯尔缺陷，即晶体中存在着 V_A 和 A_i 这种缺陷对或 V_B 或 B_i 这种缺陷对，例如，在卤化银中 V_{Ag} 和 Ag_i ， CaF_2 中的 V_F 和 F_i ， $CdTe$ 中的 V_{Cd} 和 Cd_i 等。

用同样的处理办法，可以列出下列等式，以表示这类缺陷的偏离整比关系以及电中性关系等。

$$\Delta = \frac{[L_B]}{[L_A] - [V_A] + [A_i]} - \frac{b}{a} \quad (6-12)$$

$$[V_A] = [A_i]$$

(3) 两种主要缺陷都是间隙原子 A_i 和 B_i ，这种情况迄今尚未发现过。

(4) 缺陷是错位的原子(misplaced atoms) A_B 和 B_A ，这类

缺陷又叫做反结构缺陷(antistructure disorder)

$$\Delta = \frac{[L_B] - [A_B] + [B_A]}{[L_A] - [B_A] + [A_B]} - \frac{b}{a} \quad (6-13)$$

可以预期,只有在组成原子的电负性差别不大的化合物中才会出现这种反结构缺陷。因此,这种缺陷主要存在于金属间化合物中,例如 Bi_2Te_3 、 Mg_2Sn 和 CdTe 。

(5) 缺陷是空位和取代原子 V_A 和 A_B 或 V_B 和 B_A , 例如在 NiAl 中就存在这种情况。

(6) 缺陷是间隙原子和取代原子,如 A_i 和 B_A 或 B_i 和 A_B , 尚未发现有实例。

综上所述,在化合物中如果只存在有任何一种缺陷,均导致一种组分过量或另一种组分短缺。因此,要保持化学上整比的组成,必然要有两种或两种以上缺陷同时存在,它们对化学整比产生恰恰相反的影响,它们并具有相同的浓度,这成对出现的缺陷叫做缺陷对或共轭缺陷。

§ 6-3 点缺陷的实验测定

测定晶体中点缺陷的种类和浓度是比较困难的,这主要是因为缺陷的浓度极小(0.01%以下),而且必须是在晶体与外界温度、压力以及组分分压等处于热力学平衡的情况下进行测定,也就是说必须在高温下,缺陷平衡能迅速地建立的情况下进行实验测定。与缺陷运动相关的自扩散和化学扩散的实验测定也不容易。但是下列一些实验方法还是可行的和非常有效的。

(1) 示踪原子法和标记物法

缺陷类型的确定可以利用放射性或稳定性同位素示踪原子的方法,测定组分原子 M 或 X 在晶体 MX 中的扩散系数。如果 $D_M \gg D_X$, 则表明扩散主要是沿 M 离子的亚晶格进行,因此缺陷是存在于 M 亚晶格中,是 M 离子的空位缺陷 V_M 或间隙缺陷 M_i 。如

果 $D_M \ll D_X$ ，则表明缺陷主要是存在于 X 亚晶格中的 X 离子的空位缺陷 V_X 。也可以利用标记物法(marker method)来测定晶体中缺陷的类型。标记物法还广泛地应用于研究金属和合金的氧化机理、金属中的扩散机理，以及研究固相反应的机理等，特别是用于研究尖晶石、铁氧体的生成、粉末烧结过程等。

标记物法的原理是：选择一种惰性金属作为标记物，这种标记物在实验条件下不和被测金属及其化合物发生反应，也不会被它们溶解，标记物可以以极细的丝或多孔薄膜的形式紧密地放置在被测的金属表面上。例如，将一段段的细金属丝压入试样表面，然后用蒸镀法或电解法在试样表面沉积一薄层(10^3 nm)的贵金属(可用放射性同位素，便于以后测量标记物在晶体中的位置)。如图6-2(a)所示，将试样放置在反应容器内，容器内保持一定的反应

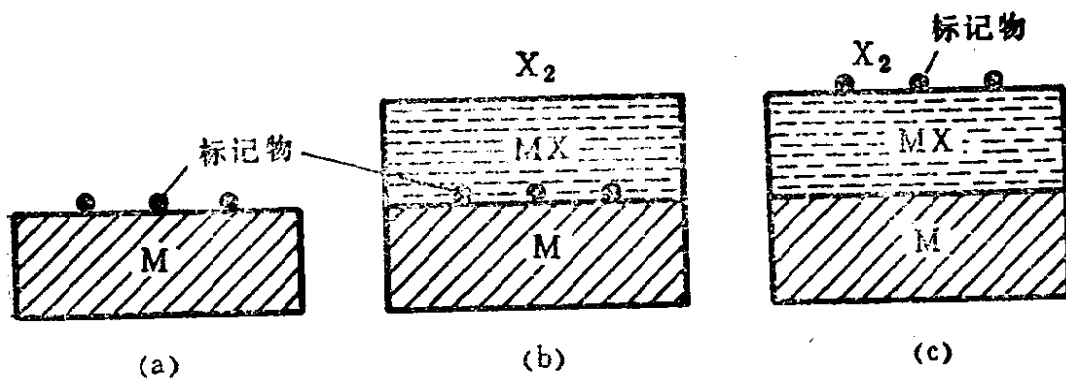


图6-2 标记物法测定 M-MX-X₂ 体系中的缺陷运动

物蒸气分压(如 O_2 、 S_2 等)；在给定的温度下，使金属 M 与氧化剂 X_2 (如 O_2 或 S_2 等) 之间发生锈蚀反应，直到生成物 MX 层的厚度至少大于标记物的厚度十倍；然后取出试样，测量标记物与反应界面之间的距离。如果反应的结果是标记物位于反应生成物氧化物 MX 层的里面，如图6-2(b)所示，这表明反应在 X_2 /MX 界面间进行，M 向外扩散，MX 晶体中包含有阳离子空位缺陷或阳离子间隙缺陷，MX 的组成应该写作 $M_{1-y}X$ 或 MX_{1+y} 。如果结

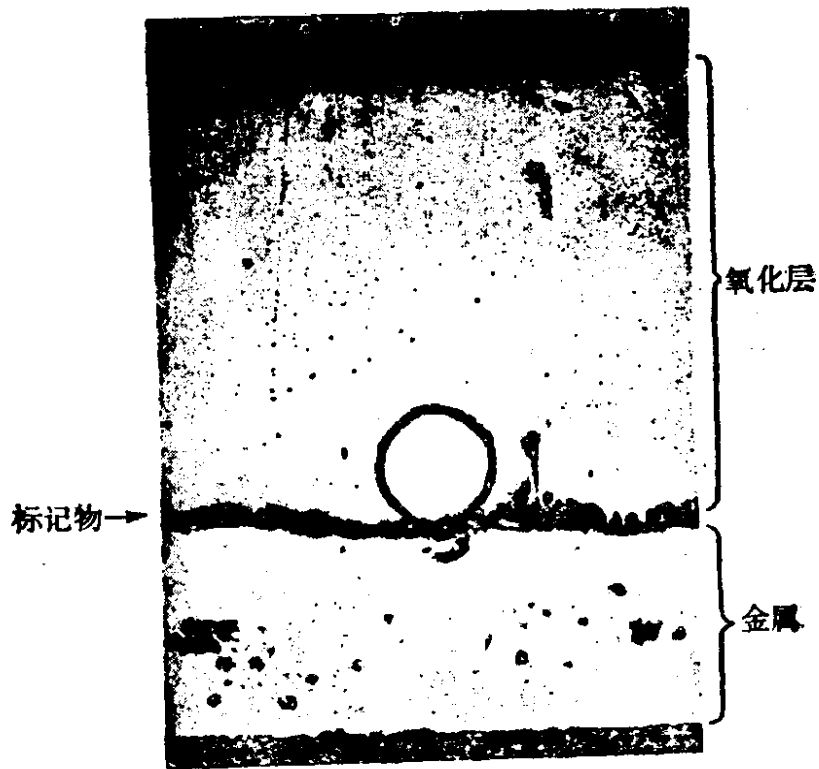


图6-3 铁块在950°C时生成的氧化层剖面图。铂丝标记物位于铁-氧化铁的界面上。

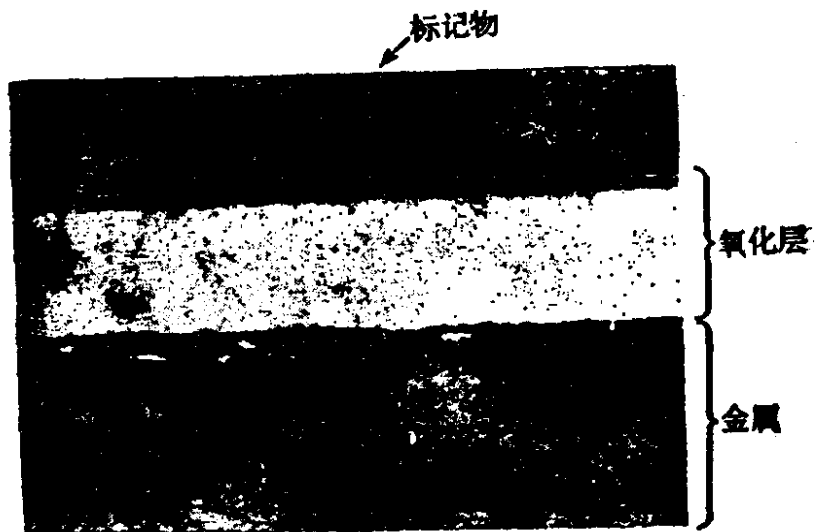


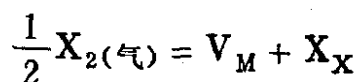
图6-4 钛在900°C时生成的氧化层剖面图。铂丝标记物位于氧化钛层的外表面上。

果是标记物位于氧化物层的外面，象图6-2(c)那样，则表明反应在MX/M界面上进行， X_2 向内扩散，MX晶体中主要是存在阴离子空位缺陷，其组成可表示为 MX_{1-y} 或 $M_{1+y}X$ 。例如，铁的氧化(图6-3)和铜的硫化反应属于图6-2(b)的情况，分别生成 $Fe_{1-y}O$ 和 $Cu_{2-y}S$ 。而钛的氧化(图6-4)则属于6-2(c)的情况，生成 TiO_{2-y} 。实验成功的关键在于生成物层必须均匀致密，使反应是通过晶格点阵中离子和电子的扩散而进行。标记物法也用于测定合金体系中组分的扩散系数。

(2) 微重量法

微重量法也广泛地应用于测定晶体中缺陷的种类和浓度。晶体中主要缺陷的浓度直接和偏离化学整比的程度有关。在 $M_{1-y}X$ 晶体之中，M偏离整比的量就等于阳离子空位的摩尔分数。在 $M_{1+y}X$ 中，M离子的超过整比的量等于间隙阳离子的摩尔分数。而在真正的 MX_{1-y} 晶体中， y 就等于阴离子空位的摩尔分数。因此，用实验方法测定晶体组成偏离整比的程度，就可以确定主要缺陷的种类、浓度，并且可以计算出缺陷生成的热焓、熵变以及电离度等。

微重量法是测定试样随反应条件的改变所发生的质量变化。当把试样MX在适当的高温下和给定的 X_2 分压中加热，经过一段时间，MX- X_2 体系达到了热力学平衡，试样的质量趋于恒定，这时表明在给定的反应条件下，试样的化学组成稳定了。这时试样的偏离整比值 y 也一定。如果反应体系的参数之一改变了，试样就会再吸收一些或再放出一些X组分，直到建立新的平衡状态为止。在新的平衡态下，试样的质量和试样偏离整比的程度具有不同于前一平衡态的新的特征值。例如，当把 $M_{1-y}X$ 试样周围的 p_{X_2} 降低时，下列反应向左移动：

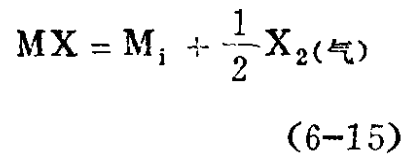


$$V_M = V_M' + h'$$

(6-14)

这样就使得 MX 部分地分解出 X_2 进入气相, 试样质量减少, 被游离出的金属离子和电子就分别填充在空位 V_M 和空穴处, 这相当于阳离子空位 V_M 浓度降低, 即偏离整比的程度也降低。同理, 当把 MX_{1+y} 试样周围的 p_{X_2} 降低时, 由于相应地减少了间隙阴离子 X_i 的浓度, 也会导致偏离整比性的降低。

对于 $M_{1+y}X$ 晶体而言, 如果降低试样周围 p_{X_2} 的分压, 试样的质量减少, 下列平衡向右移动:



(6-15)

$$M_i = M_i' + e'$$

这样便增大了间隙阳离子浓度, 从而使偏离整比程度增加。同理, 当把 MX_{1-y} 试样上的 p_{X_2} 降低时, 也会导致同样的结果。

因此, 当我们已知在给定温度和一定 p_{X_2} 值下的晶体 MX 中的 y 值时, 用微重量法测定试样质量的变化, 就可以直接得到 MX 中主要缺陷的种类和浓度的信息。为此可以先从纯金属 M 试样开始, 在一个可以在恒温恒压下测定试样质量变化的装置中进行实

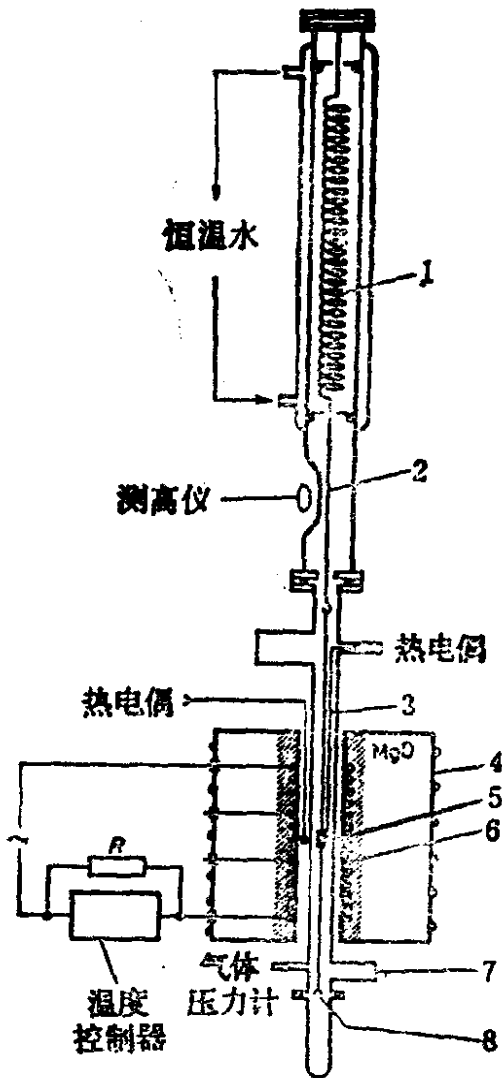


图6-5 石英弹簧微量热天平: 1-石英弹簧, 2、3、8-铂丝, 4-恒温水套, 5-试样, 6-刚玉炉管, 7-气体导入管, 8-阻尼。

验,如图6-5所示。这种装置中的石英弹簧秤,当试样总重为1g时,可以称准至 10^{-8} g。一个光滑的金属表面包含有 10^{15} 原子/cm²,如果每个原子和一个氧原子结合,形成一氧化物单层,则由于氧化而增加质量为 3×10^{-8} g/cm²。如果试样表面积为10cm²,则增重为 3×10^{-7} g,这样就可以利用石英弹簧秤测出伴随氧化物晶面的生成或分解时所发生的质量的变化。首先使M完全氧化成MX,并达到恒重,从试样M的质量增加可以计算出化合物MX中M和X的摩尔分数,从而求出偏离整比值 y 。在不同的实验平衡条件下,可以求出一系列的 y 值,进而得到各温度下的 y 值和 p_{X_2} 之间的关系。对于 $M_{1-y}X$ 或 MX_{1+y} 类型的化合物,这种关系的函数式可以表示为:

$$y = c \cdot p_{X_2}^{1/n} \quad (6-16)$$

而对于 $M_{1+y}X$ 或 MX_{1-y} 类型的化合物,这种关系的函数式可以表示为:

$$y = c \cdot p_{X_2}^{-1/n} \quad (6-17)$$

式中的 c 为常数,取上述函数式的双对数作图,可以得到一套 y 值随 p_{X_2} 变化的等温直线,直线的斜率就给出了指数 $1/n$ 的值。利用 $1/n$ 值可以确定缺陷的浓度。实验也可以在等压变温的条件下进行,测得一套 $\lg y \propto f\left(\frac{1}{T}\right)$ 函数的等压直线。由这些直线的斜率,可以求出缺陷的生成焓;由直线在纵坐标上的截距,可以求出缺陷生成过程的熵变,因为:

$$y = N_d = c \cdot \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) \quad (6-18)$$

而

$$E_f = \frac{2}{n} \Delta H_f, \quad c = \exp\left(\frac{\frac{2}{n} \Delta S_f}{R}\right)$$

以氧化亚铜为例来说明, Cu_2O 中主要缺陷是阳离子亚晶格中的铜离子空位,其组成应表示为 $Cu_{2-y}O$,因此,偏离整比值便是缺

陷浓度的直接量度。可以用微重量法在高温下测定 Cu_2O 试样质量随平衡氧分压的变化。实验条件应安排在温度范围 $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ ，氧分压为 $10^{-3}\text{--}1\text{ atm}$ 。 p_{O_2} 太低时， Cu_2O 分解过快； p_{O_2} 过高时，则要生成 CuO 。温度 $<900^\circ\text{C}$ 时， Cu_2O 的吸氧或脱氧反应难以进行，试样质量变化太小；温度 $>1100^\circ\text{C}$ 时， Cu_2O 显著地蒸发。实验起始是取一块纯铜作试样，在一定温度下加热，同时导入 O_2 ；当试样达到恒重时，再改变 p_{O_2} ，观测试样质量的变化。这样反复测量，可以得到一系列等温下试样质量随 p_{O_2} 变化的关系值；再在恒定 p_{O_2} 中测定试样质量随温度的变化关系值。

(3) 密度和晶格尺寸的测定

缺陷的存在对于晶格尺寸以及晶体密度有不大的影响，因此，要求测量高度精确。如果晶体中缺陷的浓度明显地随温度而改变，那么将缺陷所引起的效果与晶体本身所产生的效应加以区别就比较容易。例如， AgBr 、 AgCl 和 AgI ，在较高温度下晶格尺寸突出的增大，可以认为是由于生成弗仑凯尔缺陷所引起的。精确地测定 ZnO 和 CdO 的晶格常数，可以发现其中存在有过量的间隙金属原子。精确地测量密度（精确度达十万分之一），可以用来证明B取代了 SiC 中的Si。在 GaAs 中，密度的变化可以表明过量的Ga造成As空位，而过量的As是以间隙缺陷的形式存在。

如果将晶体的真比重同根据晶格参数计算所得的X射线密度对比，不仅可以确定缺陷的浓度，而且可以确定缺陷的种类。例如，将在 Y_2O_3 中掺杂 ZrO_2 时的真比重，与根据 O_i 模型或 V_Y 模型的晶格常数计算出来的X射线密度加以对比，可以推论出 Y_2O_3 中的点缺陷主要是 O_i ，如图6-6所示。

(4) 化学分析法

用化学分析来确定非整比化合物的组成是不可能的，因为普通的定量分析方法误差为 $\pm 10^{-3}$ ，而带有本征缺陷的晶体偏离整比的组成一般都是 $\leq 10^{-3}$ 。但是用化学分析法去测定非整比

化合物中金属原子的过量或欠量则是可能的。因为一种非整比化合物往往是一种多组分的固溶体，其中的各组分具有不同的价态。例如， $ZnO_{1-\delta}$ 中含有过量的 Zn，可看作是 $Zn^{2+}O$ 和 Zn^0 的固溶体； $FeO_{1+\delta}$ 可以看作是 $Fe^{2+}O$ 和 $Fe^{3+}O_3$ 的固溶体。这种类型化合物的偏离值可以由直接测定其中非正常价态的原子的浓度来求得。例如，在隔绝空气和氧的条件下，将 $Fe_2O_3 + \delta Fe$ (即 $FeO_{1+\delta}$) 溶解，生成含有大量 Fe^{3+} 和少量 Fe^{2+} 离子的溶液，其中 Fe^{2+} 的含量可以用 $Ce(SO_4)_2$ 来滴定。 $Cu_{2-\delta}O$ 中铜的欠量可以根据试样溶于盐酸时溶液中 Cu^{2+} 的浓度来确定；也可以借助于将试样溶解在 $HCl + HI$ 时，溶液中产生的碘量来确定。测定固体试样溶解后所得溶液中非正常价态离子的浓度，除了采用氧化还原滴定之外，还可以采用库仑滴定或极谱分析等方法。

(5) 电导率测定

晶体中原子与离子的迁移总是跟点缺陷、空位及缺陷缔合体的运动有关。例如，由于浓度梯度而引起的原子或离子的迁移（即扩散作用）和由于电势梯度而引起的离子在电场内的迁移（即离子电导）都可以看作是中性的或带电的缺陷的运动。通过浓度的变化测得扩散系数；通过电介损耗测得由于带电缺陷运动所产生的电导率；无光照时电子运动效应，如暗电导率、霍尔系数以及热电势的测定等，均可以用来研究晶体中载流子浓度以及电离化了的点缺陷。

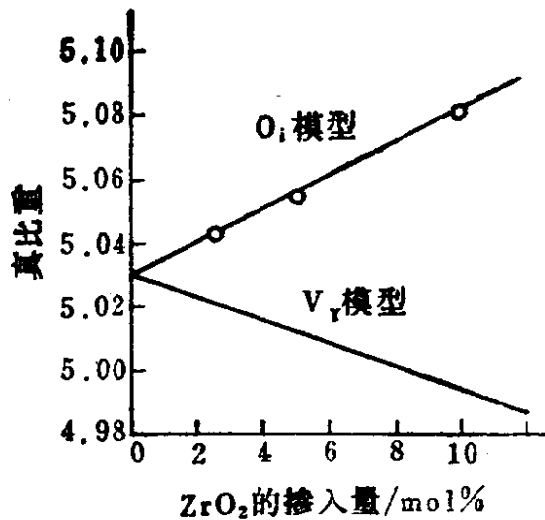


图6-6 由固体的真比重来确定固体中缺陷的种类和浓度。实线为根据 O_i 和 V_V 模型的点阵常数计算所得的X射线真比重， \circ 是实际测定值。

电导率的测定多应用于鉴定氧化物和硫化物中的缺陷。在 M_mX_n 型化合物中，当金属离子过剩时，由 M_i 和 V_x 提供施主能级；当金属离子不足时，由 X_i 和 V_M 提供受主能级。当金属过剩时，载流子电子的浓度和电导率跟 $p_{X_2}^{-\frac{1}{2}}$ 成正比；当金属量不足时，载流子空穴的浓度和电导率跟 $p_{X_2}^{\frac{1}{2}}$ 成正比。因此，随着 p_{X_2} 的增大，电导率的变化是：在 n 型区减少，在 p 型区增大。与电导率最小值对应的组成就是真半导体，其组成符合化学整比。

原则上说，晶体的所有的物理性质都是由晶体的组成和结构所决定的，结构中是否存在缺陷、缺陷的浓度大小都会影响晶体的物理性质，因此，也可由其他物理性质来确定缺陷的存在和浓度。只不过某些性质对缺陷的依赖灵敏些，而某些性质欠灵敏些而已。前者如晶体的非本征光吸收和发光，与原子和电子运动有关的性质，以及磁学性质等。后者包括晶体的密度、晶格参数、比热以及本征的光吸收等。现代物理实验方法中，许多都可以用来研究固体中的缺陷和缺陷的平衡。

§ 6-4 固体中低浓度点缺陷的控制

非化学整比化合物中本征缺陷的浓度（或偏离值 Δ ），可以借助于相平衡来加以控制。

对于一种单质的固体，例如硅 Si，组分数为 1，相数为 1，所以体系的自由度 $f = 2$ 。它表示规定体系状态的热力学变量有两个，如温度和压力。当温度和压力固定时，硅的状态就完全被确定了。而我们知道，硅的状态和各种性质跟具有不同电荷的本征缺陷的浓度、自由电子和空穴的浓度等有关，所以在给定的温度和压力下，这些因素也是完全被确定了。必须记住，只有晶体中的点缺陷和电子及空穴是热力学可逆的，是与体系平衡状态有关的。因此，这些缺陷可以是完全被确定的，而固体中的位错、堆

积层错缺陷、晶粒间界等缺陷是不能用热力学方法来处理的。

对固体来说，静压力并不是一个重要的变量，这可以由下面的讨论来加以证明：固体中缺陷的平衡是由平衡常数 $K(T, p)$ 来表征的， K 随压力的变化可以表示如下：

$$\left(\frac{d \ln K}{d p}\right)_T = -\frac{V_M}{RT} \left(-\frac{\Delta V_D}{V_M}\right) \quad (6-19)$$

V_M 是固体的摩尔体积； ΔV_D 是产生一摩尔（即 6.02×10^{23} 个）缺陷时固体体积的改变； $R = 0.082$ 升·大气压/度·摩尔。

对 (6-19) 式积分，得

$$K_2/K_1 = \exp[(-V_M/RT)(\Delta V_D/V_M)\Delta p]$$

采取下列比较大的数据： $V_M = 50 \text{cm}^3$ ， $(\Delta V_D/V_M) = 1.6$ ，在 1000K 时，可得

$$K_2/K_1 = \exp(0.001 \Delta p)$$

取 $p_1 = 0$ ， $p_2 = 100$ 大气压，则 $K_2/K_1 = 0.9$ 。也就是说，当压力由 0 改变到 100 大气压，平衡常数仅改变 10%。在通常的情况下的压力对状态的影响更小。因此，除了当压力大于 100 大气压以上时，我们在讨论固体内的热力学时，一般是不把静压力当作是一个重要的变量的。在单质硅中，硅的状态和性质主要决定于温度，而受压力影响很小。

由于有些动力学的因素（如扩散和表面反应速度）会影响反应，所以在实验室中一般是先在高温下使体系较快地到达平衡状态，然后，将体系迅速冷却到室温，将体系高温状态“冻结”下来，再在常温下测定固体体系的电、光、磁等性质，以便得到有关固体中缺陷的类型和浓度的信息。

但是对于 NaCl 这个固体二元化合物，自由度为 2，当我们要固定 NaCl 的状态和性质时，必须固定 T 和另一个强度变量。最方便的是取钠或氯的化学势作为这个强度变量，因为化学势的量可以由保持一定的钠或氯的分压 p_{Na} 和 p_{Cl_2} 来加以规定。

因为 $\text{Cl} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Cl}_2$

$$\mu_{\text{Cl}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}$$

所以 $\mu_{\text{Na}}^{(\text{气})} = \mu_{\text{Na}}^0 + kT \ln p_{\text{Na}}$ (6-20)

$$\mu_{\text{Cl}}^{(\text{气})} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}^{(\text{气})} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Cl}_2}^0 + \frac{1}{2} kT \ln p_{\text{Cl}_2} \quad (6-21)$$

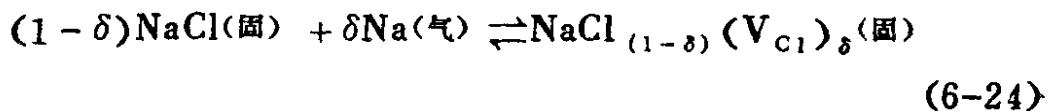
μ^0 只随温度改变而变化，因此，化学势 μ 在给定的 T 和 p_{Na} 或 p_{Cl_2} 时是固定的，在平衡时固相和气相组分的化学势相等：

$$\mu_{\text{Na}}^{(\text{固})} = \mu_{\text{Na}}^{(\text{气})} = \mu^0 + kT \ln p_{\text{Na}} \quad (6-22)$$

$$\mu_{\text{Cl}}^{(\text{固})} = \mu_{\text{Cl}}^{(\text{气})} = \frac{1}{2} \mu^0 + \frac{1}{2} kT \ln p_{\text{Cl}_2} \quad (6-23)$$

可以利用图 6-7 所示的装置来进行实验，在 NaCl 晶体中掺入过量 Na（或过量 Cl），并使 NaCl 晶体中产生 Cl 空位缺陷（或 Na 空位缺陷）。 p_{Na} 的值可以由容器的下部温度 T_1 来确定， p_{Na} 便等于 T_1 下的 Na 的饱和蒸气压。 p_{Cl_2} 的值则可以由封入安瓿中 Cl_2 气的量来确定， p_{Cl_2} 便等于 nRT_2/V 。

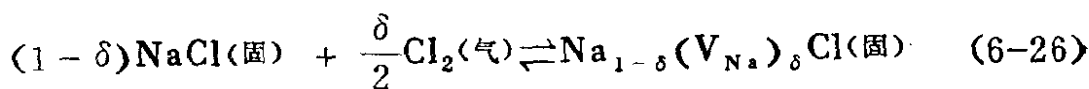
下面我们讨论一下 NaCl 晶体中缺陷生成的化学平衡。一个 Na 原子由气相进入晶格，便相应地在晶体中产生一个 Cl 空位 V_{Cl} ，反应式为：



按质量作用定律，可以写出上述反应的平衡常数 K_1 方程：

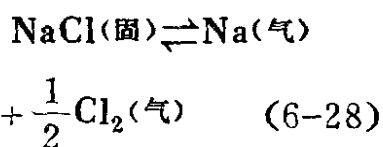
$$K_1 = [\text{V}_{\text{Cl}}] / p_{\text{Na}} \quad (6-25)$$

同理，可以写出一个 Cl 原子由气相进入晶格时的反应式及其平衡常数方程：



$$K_2 = [\text{V}_{\text{Na}}] / p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \quad (6-27)$$

NaCl 在高温下还发生离解反应:



$$K_3 = p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \quad (6-29)$$

此式表示 $p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2}$ 的乘积是一常数。 p_{Na} 和 p_{Cl_2} 不是两个互相独立的变量，只要确定其中一个的值，也就确定了另一个的值。在一定温度下 K_1 、 K_2 和 K_3 均为常数。将上述三式相乘，得

$$K_S = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = [\text{V}_{\text{Na}}] \cdot [\text{V}_{\text{Cl}}] \quad (6-30)$$

此式表明，晶体中两种肖特基缺陷的浓度 $[\text{V}_A]$ 和 $[\text{V}_B]$ 之间的乘积是一个常数，增大其中一种缺陷的浓度，必定导致另一种缺陷浓度减少。由(6-25)和(6-27)式知道，晶体中一种组元空位缺陷的浓度和另一种组元在气相中的分压成正比。增大 p_{Cl_2} 就会增加晶体中钠空位 V_{Na} 的浓度（或减少 V_{Cl} 的浓度），反之亦然。这说明借助于与固相成平衡的气相中组元的分压，可以控制固相中缺陷的浓度。

也可以用类似的方法来讨论间隙原子产生的化学平衡:

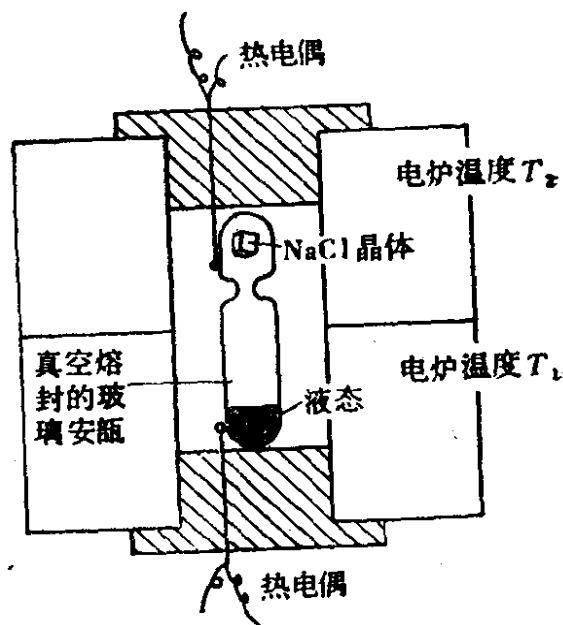
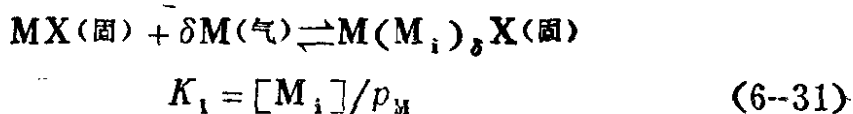
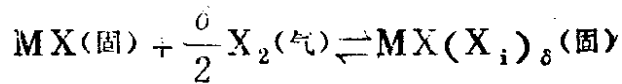
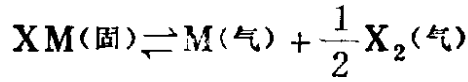


图6-7 在一定气压的钠蒸气中加热NaCl晶体的装置



$$K_2 = [\text{X}_i] / p_{\text{X}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6-32)$$



$$K_3 = p_{\text{M}} \cdot p_{\text{X}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6-33)$$

将上述三式相乘得：

$$K_F = K_1 K_2 K_3 = [\text{M}_i][\text{X}_i] \quad (6-34)$$

此式表明：在一定温度下，固体中两种间隙缺陷（弗仑凯尔缺陷）的浓度的乘积也是一个常数。

由于固体与有关气相作用，固体中组元的含量会增大或减少，导致固相中各组元偏离化学整比的关系。

§ 6-5 本征缺陷的生成和质量作用定律

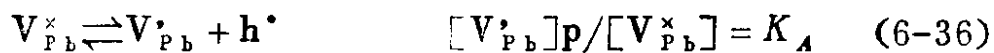
下面我们讨论固体中缺陷的生成反应以及相应的质量作用定律和平衡常数，讨论缺陷、电子和空穴的浓度随化合物组分的气相分压的变化，以及随温度的变化。

现在以研究得比较完善的 PbS 为例来讨论。在 PbS 中存在着下列几种反应和相应的反应平衡常数方程：

肖特基缺陷的生成：



$\text{V}_{\text{Pb}}^\times$ 的电离：



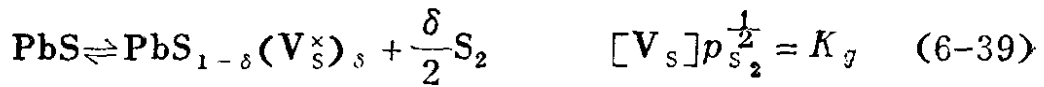
$\text{V}_{\text{S}}^\times$ 的电离：



电子-空穴对的产生：

$$0 \rightleftharpoons e' + h \quad n \cdot p = K_i \quad (6-38)$$

PbS 的热解反应:



固体 PbS 中还存在下列电中性关系:

$$[\text{V}_{\text{Pb}}'] + n = [\text{V}_S^\times] + p \quad (6-40)$$

将上述 (6-35) — (6-38) 式合并, 可得:

$$[\text{V}_S^\times][\text{V}_{\text{Pb}}'] = K_A K_D K_S / K_i = K'_g \quad (6-41)$$

K'_g 即生成一对电离化了的肖特基缺陷的反应平衡常数。如果将上述各平衡常数方程联解, 便可求出各类缺陷的浓度及电子和空穴的浓度, 以及它们随平衡气相分压 p_{S_2} (或 p_{Pb}) 变化的关系。但是事实上很难解出这些方程。克罗格 (Kröger) 和文克 (Vink) 采用了一种近似方法, 他们把 p_{S_2} 的值分成三个区间, 在各区间内令电中性条件作不同的近似的改变, 便能求出各类缺陷的浓度随 p_{S_2} 变化的函数关系。图6-8 是克罗格所得到的 PbS 晶体中各类缺陷的浓度随 p_{S_2} 变化的 1000K 等温线图。

首先讨论 p_{S_2} 很小时的情况 (区间 I)。 p_{S_2} 很小, 则 $[\text{V}_{\text{Pb}}^\times]$ 、 $[\text{V}_{\text{Pb}}']$ 以及 p 的值也相应地较小, 而 $[\text{V}_S^\times]$ 、 $[\text{V}_S']$ 和 n 则相应地增大。这时电中性平衡可以近似地写成: $[\text{V}_S'] = n$ 。联解 (6-35) — (6-41) 各式, 可以求出各类缺陷的浓度对 p_{S_2} 的变化的函数关系, 如表6-1 中左面一列所示。

其次讨论当 p_{S_2} 比较大时的情况 (区间 III)。因为 p_{S_2} 较大, 因而 $[\text{V}_{\text{Pb}}^\times]$ 、 $[\text{V}_{\text{Pb}}']$ 和 p 值也相应地较大; 而 $[\text{V}_S^\times]$ 、 $[\text{V}_S']$ 和 n 值较小。因此, 在此区间内, 电中性关系可以近似表示为 $[\text{V}_{\text{Pb}}'] = p$ 。从联解 (6-35) — (6-41) 各式, 可得到各类缺陷的浓度随 p_{S_2} 的变化, 如表6-1 中右列所示。因为 $[\text{V}_S^\times]$ 和 $[\text{V}_{\text{Pb}}^\times]$ 并不包括在电中性的近似式中, 所以在此区间 III 内 $[\text{V}_S^\times]$ 和 $[\text{V}_{\text{Pb}}^\times]$ 值随 p_{S_2} 的变化和区间 I 相同。

当 p_{s_2} 居中时 (区间 II), 电中性关系式可能有两种近似的表示方法:

$$n = p = K_i^{\frac{1}{2}}$$

或 $[V_{Pb}] = [V_S] = K'_s{}^{\frac{1}{2}}$

对于 PbS 来说, p_{s_2} 的值居中时, 电中性关系式到底应该怎样表示呢? 这就要决定于 K_i 到底是小于还是大于 K'_s 。我们知道:

$$K_i = N_V N_c \exp[-E_g/kT] \quad (6-42)$$

$$K'_s = [L]^2 \exp[(E_g - E_A - E_D - E_S)/kT] \quad (6-43)$$

式中 N_V 为空穴浓度, 即单位体积试样的价带中的空穴数

$$N_V = n(L_h^{\bullet})/V$$

N_c 为电子浓度, 即单位体积试样的导带中的电子数

$$N_c = n(L_e^{\bullet})/V \quad (6-14)$$

$[L]$ 为单位体积试样中 Pb 或 S 的格位数

$$[L] = n(L_{Pb})/V = n(L_S) \quad (6-45)$$

对于典型的绝缘体来说, 禁带宽度大, 施主和受主的能级深, $K_i/K'_s < 1$; 而对于典型的半导体来说, 禁带宽度小, $K_i/K'_s > 1$ 。实验测得的 PbS 的 K_i 稍大于 K'_s , 所以它在区间 II 的电中性条件应该近似地表示为 $n = p$, 从而可以求得在区间 II 内各类缺陷的浓度随 p_{s_2} 的变化, 如表 6-1 所示。

以上各种近似解列于表 6-1 中, 并表示如图 6-8。可以看出在某一温度下, PbS 中各种本征缺陷的浓度的对数随 $\lg p_{s_2}$ 变化的

关系, 在各区间内为直线, 各段直线的斜率分别为 0, $\pm \frac{1}{4}$ 和

$\pm \frac{1}{2}$ 。以上这些近似解只是在三个区间之间的交界处附近的地方, 才稍稍不同于真正的解, 如图中交界处的细线所示。但是各区间

交界处的 p_{s_2} 的值是容易确定的。例如，在区间 I 和 II 的交界处，可以令区间 I 的 $[V_s]$ 等于区间 II 的 $[V_s]$ ，则得

$$K_D^{\frac{1}{2}} K_g^{\frac{1}{2}} p_{s_2}^{-\frac{1}{4}} = K_D K_i^{-\frac{1}{2}} K_g p_{s_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (6-46)$$

$$(p_{s_2})_{I, II} = (K_D K_g / K_i)^2$$

同理，求得区间 II 和 III 交界处的 p_{s_2}

$$(p_{s_2})_{II, III} = (K_D K_g / K'_S)^2$$

因此，和中间区 II 相应的硫的蒸气压的变化幅度为：

$$\lg(p_{s_2})_{II, III} - \lg(p_{s_2})_{I, II}$$

$$= 2[\lg K_i - \lg K'_S] \quad (6-47)$$

表6-1 PbS中各类缺陷浓度对 p_{s_2} 的依赖关系

区间 缺陷	I $n = [V_s]$	I $n = p$	III $p = [V_{Pb}^*]$
$[V_s]$	$K_D^{\frac{1}{2}} K_g^{\frac{1}{2}} p_{s_2}^{-\frac{1}{4}}$	$K_D K_i^{-\frac{1}{2}} K_g p_{s_2}^{-\frac{1}{2}}$	$K_D (K_A K_S)^{\frac{1}{2}} K_i^{-1} K_g^{\frac{1}{2}} p_{s_2}^{-\frac{1}{4}}$
$[V_{Pb}^*]$	$K_A K_S K_D^{\frac{1}{2}} K_i^{-1} K_g^{-\frac{1}{2}} p_{s_2}^{\frac{1}{4}}$	$K_A K_S K_i^{-\frac{1}{2}} K_g^{-1} p_{s_2}^{\frac{1}{2}}$	$(K_A K_S)^{\frac{1}{2}} K_g^{-\frac{1}{2}} p_{s_2}^{\frac{1}{4}}$
n	$K_D^{\frac{1}{2}} K_g^{\frac{1}{2}} p_{s_2}^{-\frac{1}{4}}$	$K_i^{\frac{1}{2}}$	$K_i (K_A K_S)^{-\frac{1}{2}} K_g^{\frac{1}{2}} p_{s_2}^{-\frac{1}{4}}$
p	$K_i K_D^{-\frac{1}{2}} K_g^{-\frac{1}{2}} p_{s_2}^{\frac{1}{4}}$	$K_i^{\frac{1}{2}}$	$(K_A K_S)^{\frac{1}{2}} K_g^{-\frac{1}{2}} p_{s_2}^{\frac{1}{4}}$
$[V_s^x]$		$K_g p_{s_2}^{-\frac{1}{2}}$	
$[V_{Pb}^x]$		$K_S K_g p_{s_2}^{-1}$	

实验测得区间 II 是很窄的(见下节)，即 $(p_{s_2})_{II, III}$ 与 $(p_{s_2})_{I, II}$ 的差值不大，这使得布洛姆(Bloem)有可能证明：对于 PbS 来说， K_i 只是稍大于 K'_S 。

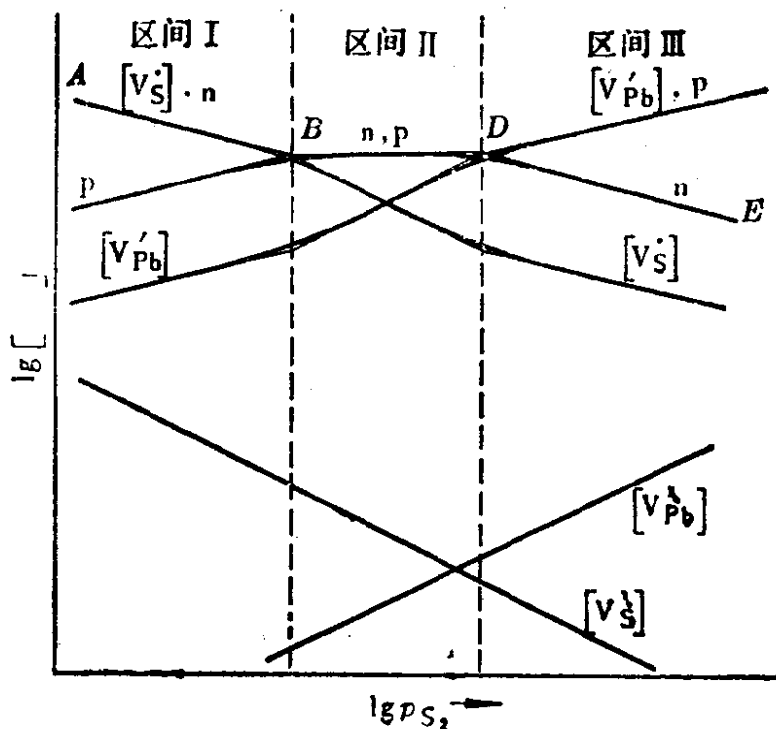


图6-8 高温下 PbS 中各种本征缺陷浓度随 p_{S_2} 的变化

可以根据图6-8中各线段的趋向，定性地判断各类缺陷的浓度随 p_{S_2} 变化的关系。在区间 I 中，PbS 是 n 型半导体；在区间 II 中，PbS 是真半导体；在区间 III，PbS 是 p 型半导体。随着 p_{S_2} 的增大，固体 PbS 的电导率沿 ABDE 的折线变化。

可以用同样的方法来处理 PbS 中各类缺陷随温度变化的关系。PbS 中组成偏离整比的程度可以用 $[V_S^{\cdot}][V_{Pb}^{\cdot}]$ 、 $[V_S^{\cdot}][V_{Pb}^{\cdot}]$ 以及 $n \cdot p$ 等这些乘积来量度，并且每一个乘积都是 T 的函数，都和 T 呈指数形 $\exp(-A/kT)$ 的关系。因此当温度降低时，偏离整比程度也减小，当 $T = 0K$ 时，如果能建立平衡的话，则偏离整比程度就等于 0，缺陷便消失了。

在区间 I 中：

$$[V_S^{\cdot}]/[V_S^{\cdot}] = (K_D/[V_S^{\cdot}])^{\frac{1}{2}} \quad (6-48)$$

其中 $K_D = N_c \exp(-E_D/kT)$ 。根据在室温下测定霍尔效应的结果，布洛姆求得了 E_D 和 E_A 均大约是 $0.01eV$ 。在 $1000K$ ， $\exp(-E_D/kT) = 0.89$ ， $N_c = 9.60 \times 10^{14} T^{\frac{3}{2}} = 0.3 \times 10^{20} cm^{-3}$ [注：

N_c 是导带中的电子浓度, $N_c = n(L'_0)/V = 2(2\pi m^*kT/h^2)^{3/2}$, 取 PbS 中的有效电子质量是自由电子质量的 0.34 倍, 这样求得 $K_D = 0.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 因此, $[V'_S] > [V^*_S]$, 除非 $[V^*_S]$ 变得大于 $0.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 才改变. 因为 PbS 的格位浓度 $[L] = 1.9 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 所以要使 $[V^*_S] > 0.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 就必须使 $[V^*_S]/[L] \geq 0.27 \times 10^{20}/1.9 \times 10^{22} = 1.4 \times 10^{-3}$. 而实际上 PbS 中空位的浓度远远小于此数, 因此, 硫空位作为一个施主, 几乎完全以电离化了的 $[V'_S]$ 形式存在. 既然在区间 I 中 p_{S_2} 很小、硫空位浓度较高的情况下, $[V'_S] \gg [V^*_S]$; 那么在其他区间中, 当然更是 $[V'_S] \gg [V^*_S]$. 在室温下 $N_c = 0.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $[V^*_S]$ 更小, 硫空位当然就更会全部地电离为 V'_S . 同理, 铅空位作为受主缺陷, 也几乎全部地电离为 V'_{Pb} .

根据 (6-11) 式 $\Delta = \frac{[L_B] - [V_B]}{[L_A] - [V_A]} - \frac{b}{a}$, 可以求得 PbS 中偏离化学整比的值 Δ :

$$\Delta = \frac{1.9 \times 10^{22} - [V'_S]}{1.9 \times 10^{22} - [V'_{Pb}]} - 1 = \frac{[V'_{Pb}] - [V'_S]}{1.9 \times 10^{22}} \quad (6-49)$$

因为 $[V'_{Pb}] \ll [L]$.

在区间 I 中, $[V'_S] \gg [V'_{Pb}]$, $\Delta = -[V'_S]/1.9 \times 10^{22}$.

由表 6-1 中知道, $[V'_S] = n = K_D^{1/2} K'_S^{1/2} p_{S_2}^{-1/4}$, 所以

$$\Delta = -K_D^{1/2} K'_S^{1/2} p_{S_2}^{-1/4} / 1.9 \times 10^{22} \quad (6-50)$$

在区间 III 中 $[V'_{Pb}] \gg [V'_S]$, 所以 $\Delta = [V'_{Pb}]/1.9 \times 10^{22}$.

由表 6-1 中知道, $[V'_{Pb}] = p = (K_A K_S)^{1/2} K'_S^{-1/2} p_{S_2}^{1/4}$, 所以

$$\Delta = (K_A K_S)^{1/2} K'_S^{-1/2} p_{S_2}^{1/4} / 1.9 \times 10^{22} \quad (6-51)$$

因此, 在区间 I, PbS 中含 Pb 较多; 在区间 III 中, 含 S 较多; 在区间 II 中, p_{S_2} 具有一单一的值, $[V'_S] = [V'_{Pb}]$ 是很确切的. 由电中型原则, 当然 $n = p$. 由此而求出区间 II 中点处,

$$p_{S_2} = K_D^2 K_i^2 (K'_S K_i)^{-1} \quad (6-52)$$

由此我们可以知道，只是在区间 II 的中点处 PbS 才呈现严格的化学整比组成，而在中点的左边或右边，PbS 则分别地富 Pb 或富 S。

总之，象 PbS 这样的二元化合物的化学整比性可以借助于固定温度 T 和固定气相中一个组分的分压来加以控制。下节我们将要讨论 PbS 中的电子和空穴的浓度的测量，并由此推算表征 PbS 中缺陷平衡的各种平衡常数。

§ 6-6 缺陷平衡常数的测定

上节所得的结果描述了 PbS 在高温下的状态，因为只有高温下才能迅速建立固态中的平衡，所以也就必须在同样的高温下进行测量，来加以证明。但是高温下的物理化学测量是比较困难的，所以通常是将在高温下达到平衡的样品快速地淬火到室温，然后在室温下进行研究。过去曾简单地认为这样的淬火可以把本征的和杂质的缺陷“冻结”起来，因为只有扩散过程才能破坏这种冻结状态，而原子的扩散速度是由温度决定的，在室温下扩散进行得很慢。但是，由于电子和空穴具有较高的迁移速度，它们则将按照低温下的平衡在所有可利用的能态上重新分配它们自己。例如，固体中的本征缺陷在高温下电离，给出自由电子和空穴，表现为施主和受主。在低温下，这些电离了的缺陷能俘获电荷载流子，这样不仅能够降低电荷载流子的浓度，而且能够改变缺陷的有效电荷状态。因此，尽管可以假定在淬火后，固体中缺陷的总浓度保持恒定不变，但是各种荷电状态的缺陷浓度的比值却是改变了。以 PbS 为例，我们知道它的施主和受主电离能 E_A 和 E_D 很小，均约为 0.01 eV，所以可以认为即使是在室温下，其中所有的本征空穴缺陷也都是电离化了的。因此，在室温下我们只考虑 PbS 中的 V_S^+ 、 V_{Pb}^- 、 e' 和 h^+ 等缺陷。PbS 的中性条件是：

$$[V_s] + p = [V'_{Pb}] + n$$

在区间 I 内，我们可以认为由高温“冻结”下来的试样中 $[V_s]$ 保持不变，则由中性条件可得 $[V_s] = n$ 。同理在区间 III 内，试样中的 $[V'_{Pb}]$ 也和高温下的相同， $[V'_{Pb}] = p$ ，但是在区间 II 中，高温下的中性条件是 $n = p$ ，在室温下并不一定 $n = p$ ，在区间 II 的中点处 $[V_s] = [V'_{Pb}]$ ，那么根据上述中性原则， $n = p = K_i^{1/2}$ 。因为 $K_i = N_o N_v \exp(-E_g/kT)$ ， K_i 在室温下要比在高温下小得多，因此， n 和 p 具有很小的值。在中心点的左边（即 p_{S_2} 值较低的那边），室温下近似的中性条件将是 $[V_s] = n$ ；在中心点的右边，近似的中性条件是 $[V'_{Pb}] = p$ 。在高温下，PbS 与不同 p_{S_2} 平衡后，冷冻到室温试样中各种荷电缺陷浓度随 p_{S_2} 变化的关系如图 6-9 所示。

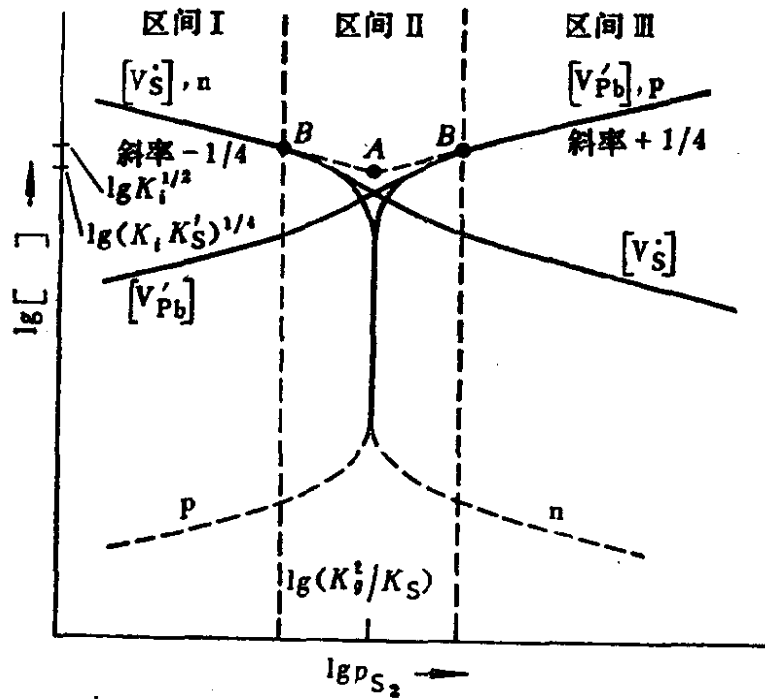


图 6-9 经高温平衡后冷冻到室温的 PbS 中荷电缺陷浓度随硫蒸气分压变化关系

布洛姆曾对 PbS-S 体系进行了实验研究，实验装置如图 6-10 所示。

将 PbS 晶体和硫分别装置在一支抽空密封的管子两端。两端处于两个不同的加热温度区，PbS 在高温区，S 在低温区。S 蒸

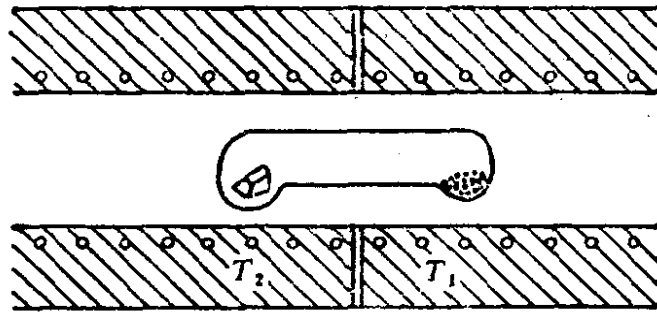


图6-10 高温下用硫蒸气处理 PbS 晶体的装置

气压是由低温区的温度 T_1 来控制。达到气固相平衡需要较长的时间，在1200 K下需20分钟，在1000 K下需7小时，而在800 K下则需要长达60小时。将平衡了的 PbS 试样淬火至室温，测定其霍尔系数和电导率，可以求得试样中载流子（电子或空穴）的浓度。测定值如图6-11所示。实验测定值与上述理论计算值的图形（图6-9）十分相近。

根据实验测定值以及 E_D 和 E_A （均等于0.01eV），还可以导出平衡常数 K_D 、 K_A 和 K_i ；以及 K_o 和 K'_s （表6-2，表6-3）。

$$K_A = K_D = 9.60 \times 10^{14} T^{\frac{3}{2}} \exp(-0.01/8.62 \times 10^{-5} T)$$

借助于控制温度和硫分压的办法来控制 PbS 中本征载流子浓度，这是一个典型的实例，这种理论分析和实验方法适合于所有二元化合物。

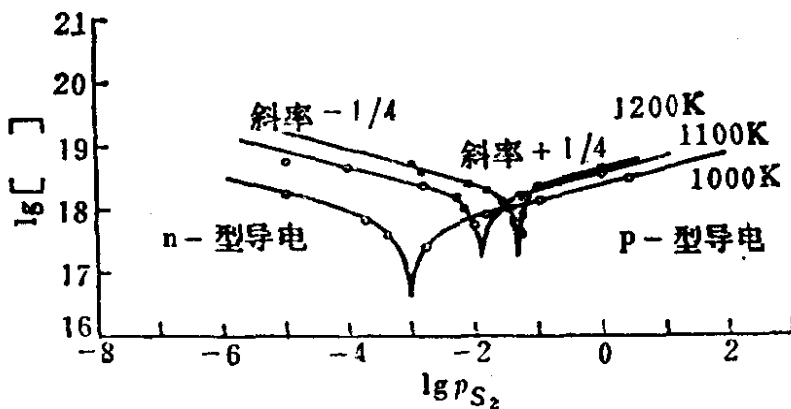


图6-11 在1000、1100和1200K分别用不同分压的硫蒸气热处理过的 PbS，淬火后在室温下测得其中电子和空穴的浓度随 $\lg p_{S_2}$ 的关系。

表6-2 PbS 的 $K_A (= K_D)$ 的计算值

温 度 K	$\frac{N_V = N_C}{\text{cm}^3}$	$\frac{K_A = K_D}{\text{cm}^{-3}}$
1000	0.30×10^{20}	0.27×10^{20}
1100	0.35×10^{20}	0.31×10^{20}
1200	0.40×10^{20}	0.36×10^{20}

[注]取 $E_D = E_A = 0.0\text{eV}$, 电子和空穴的质量为自由电子质量的0.34倍。

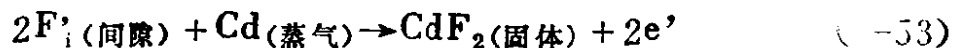
表6-3 PbS 的 K_i 、 K'_S 和 K_g 的计算值

温 度 K	$\frac{K_i}{\text{cm}^{-6}}$	$\frac{K'_S}{\text{cm}^{-6}}$	$\frac{K_g}{\text{cm}^{-3}}$
1000	1.0×10^{36}	4.0×10^{34}	2.3×10^{14}
1100	3.2×10^{36}	3.2×10^{35}	3.6×10^{15}
1200	6.3×10^{36}	1.0×10^{36}	1.5×10^{16}

§ 6-7 杂质缺陷和质量作用定律

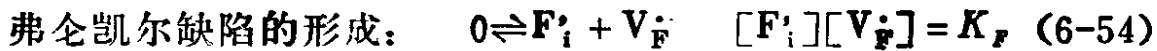
上一节我们讨论了本征缺陷的平衡和质量作用定律。本节我们用类似的方法来讨论两个杂质缺陷平衡的例子。

在第五章 § 5-8 中, 我们曾介绍过在具有萤石型结构的 CdF_2 中掺少量 Sm^{3+} 的问题。在低温下掺 Sm^{3+} 后, 晶体是无色的绝缘体, 经过在 500°C Cd 蒸气中加热几分钟后, 则变为深蓝色的半导体。这是因为间隙氟离子 F_i^- (用以平衡 Sm^{3+} 上多出的正电荷) 与 Cd 蒸气之间发生下列反应:

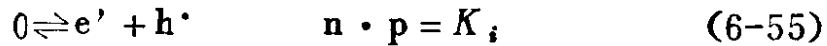


这两个电子扩散到晶体中补偿了两个 Sm^{3+} 离子上多余的正电荷并束缚在 $\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times}$ 周围, 形成两个施主缺陷 $\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times}$ (或 $\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times} + \text{e}'$)。这个束缚电子很容易被电离到导带中去, 因而成为半导体。对于含有一定浓度 $[\text{Sm}_{\text{Cd}}^{\times}]$ 的 CdF_2 晶体在镉分压为 p_{Cd} 的镉蒸气中和

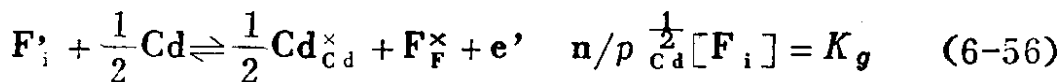
温度 T 时退火时，我们可以写出一系列有关的反应方程式以及相应的平衡常数方程：



电子空穴对的产生：

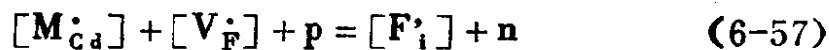


间隙 F 离子与 Cd 蒸气的反应：



因为当掺杂元素 Sm^{3+} 的含量很低时， $[Cd_{Cd}^{\times}]$ 和 $[F_F^{\times}]$ 几乎保持不变，分别相当于固体中原有的 $[L_{Cd}]$ 和 $[L_F]$ ，所以不把它们列在 K_g 的方程中。

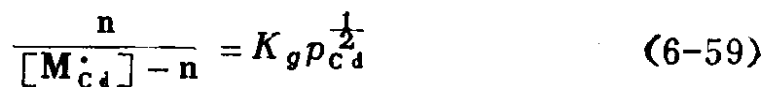
电中性关系式：



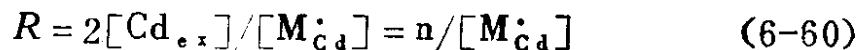
在我们感兴趣的浓度范围内，中性关系可简化为：



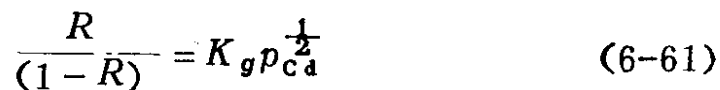
将 $[F_i'] = [M_{Cd}^{\bullet}] - n$ 代入 (6-56) 式，得



由间隙 F 离子与 Cd 蒸气的反应方程 (6-56) 知道，当晶体退火时，进入晶体中“过量的” Cd 的浓度 $[Cd_{ex}]$ 恰好等于 $n/2$ 。令



以 $[M_{Cd}^{\bullet}] = n/R$ 代入 (6-59) 式，得



这个方程的重要性在于我们可以用实验方法来验证它。因为 M_{Cd}^{\bullet} 是加入的杂质 M^{3+} 的量， n 是载流子浓度，可以测得； $[Cd_{ex}]$ 即退火时进入晶体的过量 Cd，也可以用下列实验测定：将上述深蓝色导电的晶体在真空下再次加热时，可以使反应(6-56)

反向进行，“过量的”Cd又从晶体中析出，沉积在容器壁上，回收后可以用微量化学分析法测定它的量。

图6-12是对含有 $[Y_{Cd}] = 2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的 CdF_2 进行实验，所测得的 $\lg R/(1-R)$ 随 500°C 退火时Cd蒸气压 $\lg p_{\text{Cd}}$ 变化的关系。实验测得的点均落在一条直线上，直线斜率为 $+1/2$ ，和理论推导的结果一致，并由此得平衡常数 K_g 为4.8(500°C 时)。

另一个实例是掺杂微量Cu的ZnS。试样中所含铜的总浓度 $[\text{Cu}_{\text{总}}] = 1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ，并经过在 940°C 下的退火。所得试样在液 N_2 温度下，用 $0.7\text{--}1.0\mu\text{m}$ 的红外辐射来照射时，荧光发射光谱的峰值在 1.67 和 $1.55\mu\text{m}$ 。当把这些样品分别在不同的气压的硫蒸气中退火后，迅速地淬火至室温，然后观测发光光谱的强度 I 有明显的改变。图6-13表示 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 的红外发射光谱的强度 $\lg I$ 随

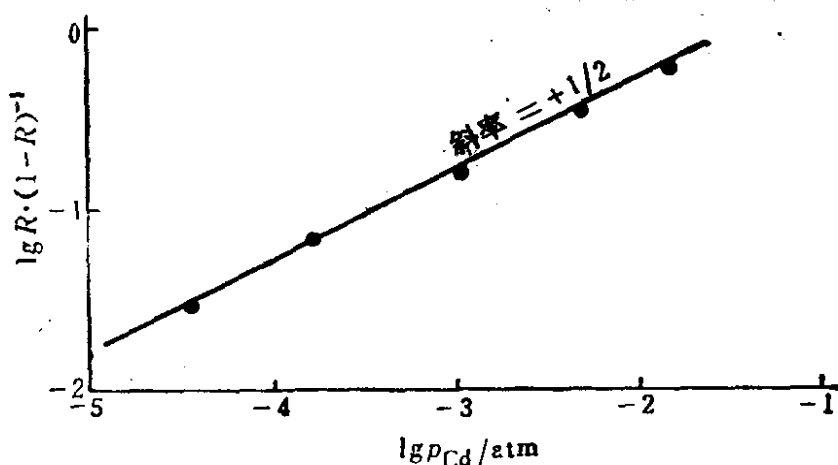


图6-12 CdF_2 的 $\lg R/(1-R)$ 值随 $\lg p_{\text{Cd}}$ 的变化(试样中含 $2.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的Y，并且在 500°C 下在不同 p_{Cd} 中退火过)。

退火时硫蒸气压 $\lg p_{\text{S}_2}$ 而变化的情况，可以看到：当 p_{S_2} 较低时($< 1 \text{atm}$)， I 随 $p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{4}}$ 而变化；当 p_{S_2} 较高时， I 值趋向于恒定不变。

关于这种材料的发光模型，可以认为荧光是由于与 Cu^{2+} 离子($3d^9$)存在有关的能级跃迁，取代Zn格位的 Cu^{2+} 其有效电荷符号是 $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}$ ，问题在于 $[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}]$ 以及相关的缺陷浓度是怎样随 p_{S_2} 而变化的。

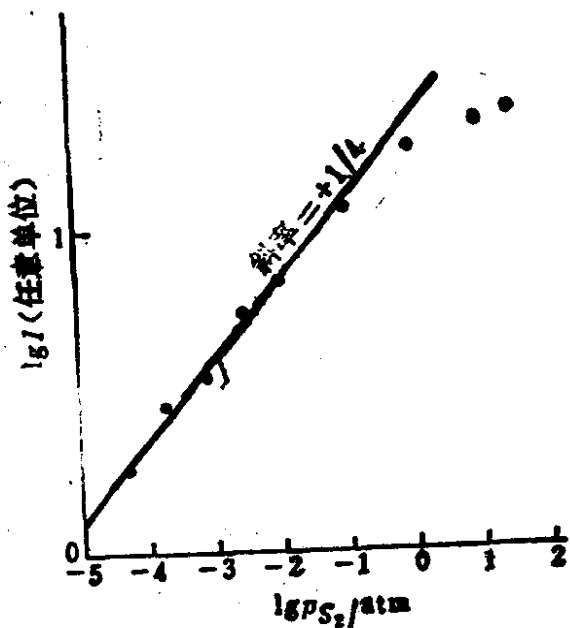
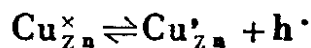


图6-13 ZnS:Cu 的红外发光强度 lgI 随 p_{S_2} 的变化, ZnS 中含 $1.3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3} \text{Cu}$ 杂质, 在 940°C 和不同 p_{S_2} 中热处理过。

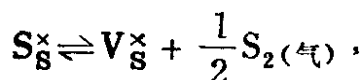
如果把下列缺陷看作是重要的缺陷: $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}, \text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}, e^{\cdot}, h^{\cdot}, V_{\text{S}}^{\times}, V_{\text{S}}^{\cdot}, V_{\text{S}}^{\prime\cdot}, V_{\text{Zn}}^{\times}, V_{\text{Zn}}^{\prime}, V_{\text{Zn}}^{\prime\prime}$, 那么可以写出下列的平衡方程:



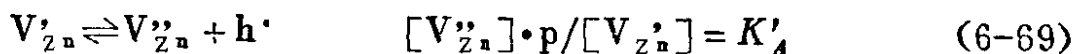
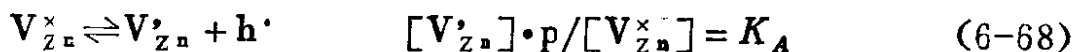
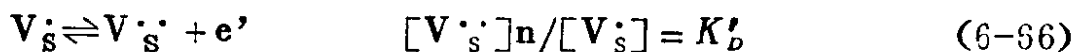
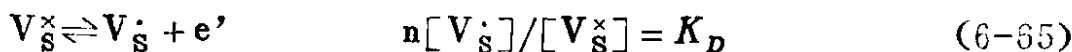
$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}]p / [\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\times}] = K_c \quad (6-62)$$



$$n \cdot p = K_i \quad (6-63)$$



$$[\text{V}_{\text{S}}^{\times}]p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} = K_g \quad (6-64)$$



电荷中性关系:

$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}] + n + [\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime}] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}] = [\text{V}_{\text{S}}^{\cdot}] + p + 2[\text{V}_{\text{S}}^{\prime\cdot}] \quad (6-70)$$

当 Cu 的浓度比较大和温度比较高的情况下, 我们取下列的范围作研究, 其中

$$[\text{Cu}_{\text{Zn}}^{\prime}] \gg n + [\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime}] + 2[\text{V}_{\text{Zn}}^{\prime\prime}] \quad (6-71)$$

$$2[\text{V}_{\text{S}}^{\prime\cdot}] \gg p + [\text{V}_{\text{S}}^{\cdot}]$$

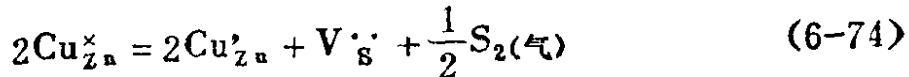
这样, 可以把电中性方程变为:

$$[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] = 2[\text{V}'_{\text{S}}] \quad (6-72)$$

如果将(6-62)–(6-66)各式合并起来, 则得

$$\frac{p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} [\text{V}'_{\text{S}}] [\text{Cu}'_{\text{Zn}}]^2}{[\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}]^2} = \frac{K_g K_D K_c^2}{K_i^2} = K \quad (6-73)$$

这个方程相当于在研究范围内的下列反应的平衡方程



将式(6-72)合并到(6-73)中去, 得到:

$$p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} [\text{Cu}'_{\text{Zn}}]^3 / [\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}]^2 = 2K \quad (6-75)$$

除了这个方程之外, 我们还必须列出一个有关铜杂质的物料平衡的条件式:

$$[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] + [\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}] = [\text{Cu}_{\text{总}}] = \text{常数} \quad (6-76)$$

当 S_2 的压力低时, 反应(6-74)向右移动, 因此, $[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] \gg [\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}]$, (6-76)式可以写成:

$$[\text{Cu}'_{\text{Zn}}] = [\text{Cu}_{\text{总}}] = \text{常数} \quad (6-77)$$

因此, 从(6-75)式便可以得到,

$$[\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}] \propto p_{\text{S}_2}^{\frac{1}{2}} \quad (6-78)$$

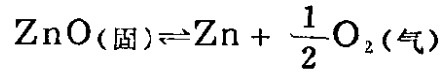
当 S_2 的压力高时, 反应(6-74)向左移动, $[\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}] \gg [\text{Cu}'_{\text{Zn}}]$, 因此, (6-76)式可以写成:

$$[\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}] = [\text{Cu}_{\text{总}}] = \text{常数} \quad (6-79)$$

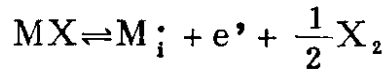
因为在这样的 p_{S_2} 范围内, 电荷载流子的浓度很小 (由(6-74)式可以看出), 因此, 当试样迅速淬火时缺陷浓度将不发生变化, 可以预期发光强度 I 将和(6-78)、(6-79)式所规定的 $[\text{Cu}^{\times}_{\text{Zn}}]$ 成正比。这个模型可以较好地解释图6-10所表示的实验结果。

习 题

- 6.1 实验证明：当某些晶体（例如氧化锌）在加热时，表面上发生下列热分解反应：

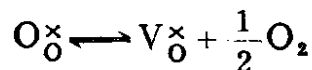


留在表面上的锌原子向晶体内部扩散，“溶解”在晶格中，占据间隙的位置，生成一种金属离子过量的非整比化合物 Zn_{1+y}O 。它是一种 n 型半导体材料，反应的整个过程可以用下列的一个通式表示：



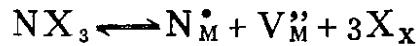
试讨论这类 MX 晶体中各种点缺陷的生成平衡，并推导出晶体中缺陷的总浓度和电子浓度随气相分压 p_{X_2} 的变化关系。

- 6.2 某些固体（如氧化镍、氧化钴等）可以从气相中吸附阴离子组分的气态分子 X_2 （如 O_2 、 Cl_2 等），随即这些气态分子又转变为化学吸附态原子，这样在表面上便生成 X^- 和相应的阳离子空位 V_M ，晶体变成了一种阳离子短缺的非整比化合物 M_{1-y}X 。它是一种 p 型半导体材料。（1）试讨论这种晶体中各种缺陷 V_M 、 V_M' 、 V_M'' 以及空穴 h^* 生成的机制；（2）写出缺陷反应的方程和相应的平衡常数方程；（3）推导出晶体中空穴的浓度以及缺陷总浓度随气相分压 p_{X_2} 变化的关系；（4）讨论当 p_{X_2} 逐渐增大时，空穴和各类缺陷浓度变化的趋势。
- 6.3 在高温和氧分压较低的情况下， ZrO_2 和 Nb_2O_5 这类氧化物也可能发生热分解反应，分解出少量的氧，生成阴离子短缺的非整比化合物 ZrO_{2-y} 和 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-y}$ 。从微观上看氧原子离开表面上的格位，在原格位处留下一个空位 V_O 和两个电子（可表示为 $\text{V}_\text{O} + 2e'$ 或 V_O^\times ），表面上的 V_O^\times 和体相内的 O_O^\times 可以互相扩散。晶体成为一种 n 型材料。晶体中存在有下列缺陷平衡：



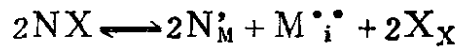
试讨论晶体中电子浓度随氧分压变化的关系。

- 6.4 在晶体 MX_2 中存在有本征的弗仑凯尔缺陷 M_i^{\bullet} 和 $V_M^{\prime\prime}$ ，当少量的三价离子 N^{3+} 的化合物 NX_3 掺杂到晶体中时，在晶体中将产生取代杂质缺陷 N_M^{\bullet} ，反应可以表示为：



试从弗仑凯尔缺陷生成平衡和晶体中的电中性关系，讨论本征缺陷浓度随杂质浓度 N_M^{\bullet} 的变化。

- 6.5 如果在上述 MX_2 晶体中掺入少量一价离子 N^+ 的化合物 NX ，则发生下列反应，生成取代杂质缺陷 N_M^{\bullet} 和间隙 M 离子 $M_i^{\bullet\bullet}$ ：



试讨论晶体中本征缺陷浓度随杂质浓度变化的关系。

- 6.6 实验测得在 $1300^{\circ}C$ 时氧化镍的电导率随平衡氧气压力而变化的关系是 $\sigma = \text{常数} \cdot p_{O_2}^{1/6}$ 。试根据这一实验结果（1）推断氧化镍是 n 型还是 p 型半导体；（2）写出氧化镍中可能存在的缺陷及其反应平衡常数方程；（3）验证上述实验结果的正确性。

第七章 固体中的扩散

§ 7-1 绪 言

扩散是由热运动所引起的杂质原子或基质原子的一种运输过程。在任何物质中，不论是处于那种聚积态，均能观察到原子或分子的扩散现象。气体分子的扩散是人所共知的。在固体中也会发生原子的运输和不断混合的作用。但由于固体中原子之间有很大的内聚力，固体中原子的扩散要比气体中原子的扩散慢几百万倍以至几十亿倍。尽管如此，只要固体中的原子或离子分布不均匀，存在着浓度梯度，就会产生着使浓度趋向于均匀的定向的扩散流。例如，将两块表面磨平抛光的铜和锌互相紧密接触，在220℃放置12小时以后，就可以发现接触面上形成约0.3mm厚的扩散层。又如钢制件表面上的渗碳，半导体器件制造过程中的p-n结和外延膜的形成，都是利用固体中物质的扩散作用。

扩散是由于体系内存在有化学势梯度或电化学势梯度的情况下，所发生的原子或离子的定向流动和互相混合过程，扩散的结果是最终消除这种化学势或电化学势梯度。在沒有外界势场的作用时，最后达到体系内组分浓度的均匀分布，人们通常是从两方面来研究固体中的扩散的，一方面是对扩散的表象学的认识，即对扩散的宏观现象的研究，如对物质的流动和浓度的变化进行实验的测定和理论的分析，利用所得到的物质运输过程的经验的表象的规律，以定量地讨论固相中的各种反应过程，如固体的烧结、分解、锈蚀，晶体的生长、相变，离子晶体的导电，金属与合金的热处理等。另一方面是对扩散的微观的机理的认识，把扩散与晶体内原子的和缺陷的运动联系起来，建立起某些扩散机理的

模型。

我们先列举一个实例来说明各物相间和物相内原子的扩散。
 图7-1(a)画的是 Pb-Se 体系的温度-组成图。在这个体系中生成一个半导体化合物 PbSe，相当于在化学整比1:1的附近有一个很窄的均相区。为了明显地表示出PbSe的均相区，我们还可以采用另一种作图方法表示体系的温度-组成图，即用 $\lg(x_{Se} - 1/2)$ 来表

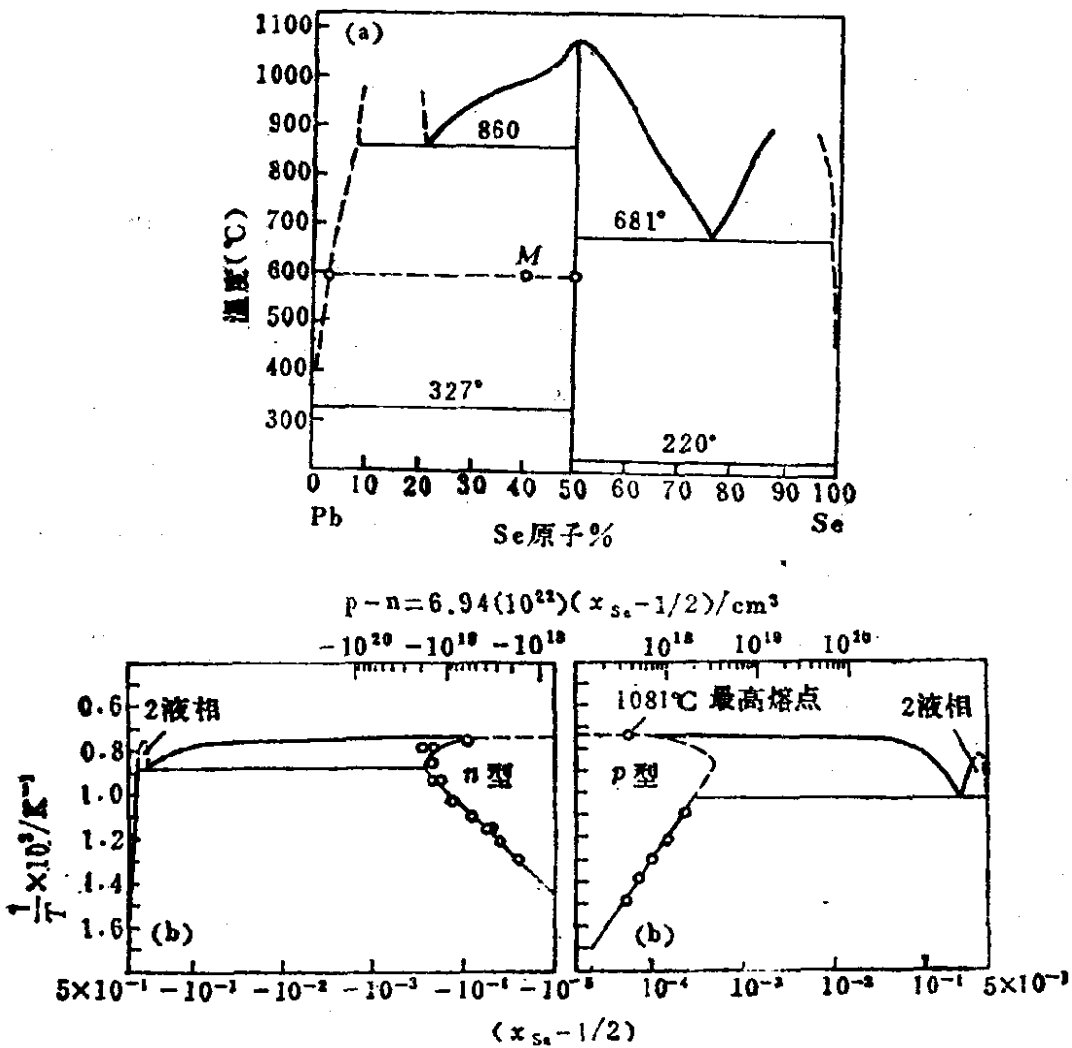


图7-1 (a)Pb-Se体系的温度-组成图；(b)Pb-Se体系的温度-组成图。

为了表示出PbSe的均相区，组成变数用 $\lg[x_{Se} - 1/2]$ 表示， x_{Se} 是 Se 的摩尔分数。

示组成。此处 x_{Se} 是 Se 的摩尔分数，用 $\frac{1}{T} \times 10^3 \text{K}$ 表示温度，如图 7-1(b) 所示。由图 7-1(b) 可知，当化合物 PbSe 的组成稍稍偏离 1:1 一点点时，即当 $\lg\left(x_{\text{Se}} - \frac{1}{2}\right)$ 由 -10^{-4} 变到 $+10^{-4}$ 时，化合物的电学性质却发生大的变化。与此相应的是：PbSe 既可以做成为一种富 Pb 的 n 型半导体，其电子密度可达 10^{19} 电子/ cm^3 ；PbSe 也可以做成为一种富 Se 的 p 型半导体，其空穴密度可达 10^{19} 空穴/ cm^3 。

下面我们看一看通过扩散是怎样改变 PbSe 的组成和电性的。如果把一块富 Se 的含有 1×10^{18} 空穴/ cm^3 的 p 型 PbSe 单晶放在一支石英安瓿的一端，同时把含有 40 原子%的 Se 的硒、铅混合粉末 [其总组成如图 7-1(a) 中 M 点所示] 放在另一端。然后将安瓿抽真空后熔封，如图 7-2 所示。当把安瓿加热至 600°C ($1.15 \times 10^3/T \cdot \text{K}^{-1}$) 时，根据图 7-1(a) 的相图，粉末将部分地熔融，形成一个含 4 原子% Se 的液相和一个富 Pb 的 PbSe 固相，它们的组成分别相当于通过 M 点的杠杆的左右两端。当安瓿两端各物相上的 Pb 和 Se 的蒸气分压分别达到该温度下相应的饱和蒸气压值时，各相之间便由于存在着浓度梯度而产生定向的物质扩散流。右边混合物上的 Pb 蒸气分压大于左边 PbSe 单晶上的，因而浓度梯度就推动 Pb 蒸气由右向左边扩散，使 PbSe 单晶上的 Pb 蒸气处于过饱和状态，从而促使大量的 Pb 原子由气相经由单晶表面向晶体内部扩散，同时也有 Se 原子由单晶内向表面扩散。如果在 600°C 下让这种扩散过程连续进行 400 小时，单晶表面 2mm 厚的一层将转变为富 Pb 的含 4×10^{18} 电子/ cm^3 的 n 型 PbSe 单晶。用同样的办法，如果增大混合物中 Se 的含量，并改变温度，也可以在富 Pb 的 n 型 PbSe 单晶上生成富 Se 的 p 型 PbSe 层。用同样的方法，也可以在 PbS、PbTe 中形成 p - n 结。因此，利用扩散作用，并不需要将晶体熔融，便可以把某种过量的组分掺到晶体中

去，或者在晶体表面生长成另一种晶体，这经常地应用在固体器件的制作上。

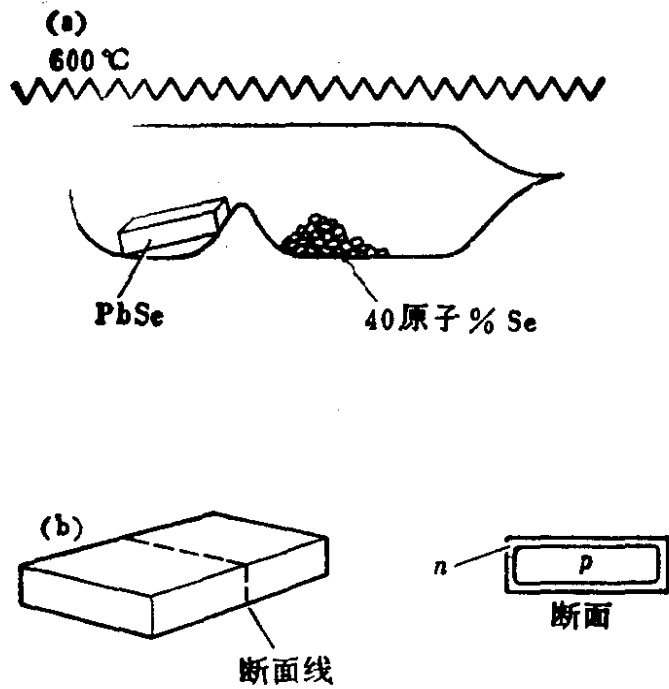


图7-2 改变 PbSe 单晶表面的组成，以生成 $p-n$ 结的实验装置示意图。(a) 抽空密封的石英安瓿，(b) 在原来 p 型 PbSe 单晶上的示意切割线和生成 $p-n$ 结以后的实际切割截面。

§ 7-2 固体中扩散的机理

当固体中存在有不均匀分布的杂质原子或空位缺陷时，杂质原子或空位缺陷会沿着晶格流动。在单位时间里，通过单位截面而向一定方向扩散的物质束流是与浓度梯度和截面积成正比的。

$$\frac{dm}{dt} = J = -DA \frac{dc}{dx} \quad (7-1)$$

式中： $\frac{dc}{dx}$ 相当于沿 x 方向的浓度梯度，量纲为 $(\text{mol}/\text{cm}^3)\text{cm}^{-1}$ ；

dm/dt 为单位时间内通过单位截面的物质的量，它的量纲为

$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; A 为截面积, 其量纲为 cm^2 ; 式中的比例常数 D 为扩散系数。由以上各因子的量纲可以导出扩散系数的量纲为 cm^2/s 。(7-1) 式中的负号表示扩散的方向是朝着减小浓度梯度的方向进行的。扩散系数 D 可以看作是衡量一个具有单位浓度梯度体系的扩散速率的参数。在温度区间 $20-1500^\circ\text{C}$, 固体的扩散系数是在 10^{-20} 到 $10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 范围内。扩散系数原本是上述扩散方程中的一个比例常数, 但它也是表征固体结构和物性的一个参数, 是物质所具有的一个特征值。

上述方程式叫做费克 (Fick) 第一定律。它的含意是很清楚的, 推导也很容易, 但是求解却很困难。它只适用于恒稳态的扩散。所谓恒稳态就是指 $\partial c_i / \partial x$ 不随时间而变化的状态, 而实际的体系中, 实验所规定的边界条件是在变动之中, c_i 和 $\partial c_i / \partial x$ 均在变动中, 它们都是距离 dx 和时间 dt 的函数。后面我们将要讨论可以实际运用的费克第二定律。在这里我们只管导出扩散系数 D , 了解 D 的含意。

在晶体中, 由于晶格点阵的热振动, 点缺陷一直是在运动中, 与周围原子处于平衡状态的缺陷的无规行走就叫做自扩散。有杂质原子参加的扩散, 叫做杂扩散。在多晶体中, 原子的扩散不仅限于晶体内部点缺陷的运动 (即体扩散), 而且还包含有物质沿晶面、位错以及晶粒间界的输运, 机理比较复杂。当晶粒增大或者温度升高时, 体扩散要比晶粒间界扩散更为重要。

在气体扩散中, 分子或原子在互相碰撞之前是以高速沿直线运动的 ($\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi M}$), 碰撞使得分子和原子运动的方向杂乱化。在常温常压下, 气体分子的平均自由程为 10^{-5}cm , 所以碰撞是在分子运动了平均约 10^{-6}cm 的距离之后发生的。而在固体中, 原子、分子或离子排列的紧密程度要高得多, 它们是被晶体势场束缚在一个极小的区间内, 在其平衡位置的附近振动, 具有均方根的振幅, 振幅的数值决定于温度和晶体的特征, 其数量级约为 10^{-9}cm 。振动频率约为 $10^{12}-10^{13} \text{s}^{-1}$ 。振动着的原子互相交换

着能量，偶而某个原子或分子可能获得高于平均值的能量，因而有可能脱离其格点位置而跃迁到相邻的空位上去。在这个新格位上，它又被势能陷阱束缚住，直到再发生下一次的跃迁。所以这种原子跃迁是一种活化过程。

我们以间隙原子的运动来说明这个问题。如图 7-3 所示，间隙原子在间隙位置上是处于一个相对的势能极小值，两个间隙之间存在势能的极大，称为势垒，用 ε 表示。平常时间隙原子就在

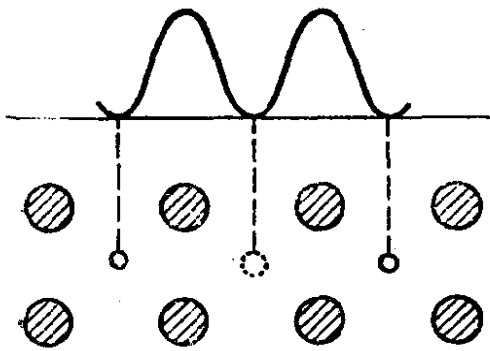


图 7-3 间隙原子的势垒

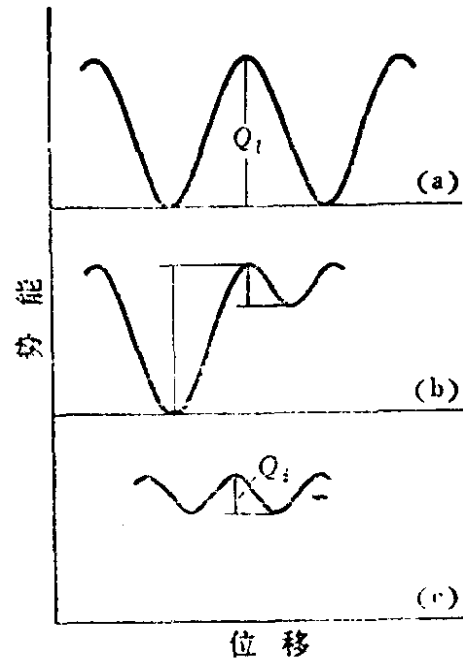


图 7-4 原子迁移的势能。(a) 从一个格位到相邻的另一格位，(b) 从一格位到间隙位置，(c) 从一个间隙到相邻的另一个间隙。 Q 代表活化能。

势能极小值附近作热振动，振动频率 $\nu = 10^{12} - 10^{13} \text{s}^{-1}$ 。平均振动能 $\approx kT$ ，间隙原子要跃迁到相邻的间隙，必须要越过势垒 ε 。实验推断，势垒 ε 相当于几个 eV 的量级，即使在 1000°C 的高温，原子的振动能也只有 $1/10 \text{ eV}$ ，因此，间隙原子的跳跃必须靠着偶然性的统计涨落而获得大于势垒 ε 的能量时才能实现。分析表明，获得大于 ε 的能量的涨落几率可以写成 $e^{-\varepsilon/kT}$ ，将它乘以振动频率，便可以得到一个原子的跃迁几率：

$$W = \nu e^{-\epsilon/kT} \quad (7-2)$$

此式表明间隙原子的运动对于温度的依赖关系，指数的形式表示原子的运动将随温度升高而迅速地加剧。原子从一个格位跃迁到另一个相邻的空格位，或者从一个格位跃迁到相邻的一个间隙位置上，所要越过的势垒，如图7-3和图7-4所示。能量涨落的几率，以及原子跃迁的几率等，都具有类似的指数形式。

扩散的表象学实验也证明：扩散系数 D 与温度的关系也可表示为：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (7-3)$$

式中 R 为气体常数，其量纲为能量/度·摩尔；因此，常数 Q 具有能量/摩尔的量纲，叫做扩散的活化能，相当于上述空位或间隙原子在跃迁时克服晶格中势垒所需要的能量。从表7-1可以看出，一般扩散的活化能为30—80千卡/摩尔，相当于1—2eV的势垒高度。

根据大量的实验结果可以知道：温度愈高，扩散现象愈显著；活化能愈小，扩散系数愈大。

当研究同一晶体的离子迁移率时，发现纯离子的电导率与温度之间的关系也表现为阿仑尼乌斯 (Arrhenius) 型的方程：

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-Q/RT) \quad (7-4)$$

式中的 Q 为活化能，与上述扩散活化能相等。这表明固体中的扩散的确是通过原子在晶格势垒间的跃迁来进行的。

按照 (7-3) 式扩散系数与温度的关系式，取其对数可得：

$$\ln D = -\frac{Q}{RT} + A \quad (7-5)$$

将 $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 作图，得到一直线，从直线的斜率可以求得活化能 Q 。

由于固体中扩散机理的不同，直线的斜率可能差别很大。在同一体系中，在不同的温度区间，由于扩散机理的改变， $\ln D - \frac{1}{T}$ 关

系图可以由两根斜率不同的直线所组成(图7-5)。例如在低温区,直线的斜率绝对值小,活化能 Q 较低,表明扩散是沿着晶粒间界进行的。只在较高温度下,晶格点阵中的扩散才能进行。因为它所需要的活化能较大。由晶粒间界扩散过渡到体相扩散的转折温度叫做塔曼(Tammann)温度,相当于 $2/3$ 熔点。

在结构完善的晶体中,扩散是难以进行的,但在实际晶体中,存在着各种缺陷,扩散可以容易地通过点缺陷,沿着位错、晶粒间界、微晶表面进行。扩散机理可有以下几种:

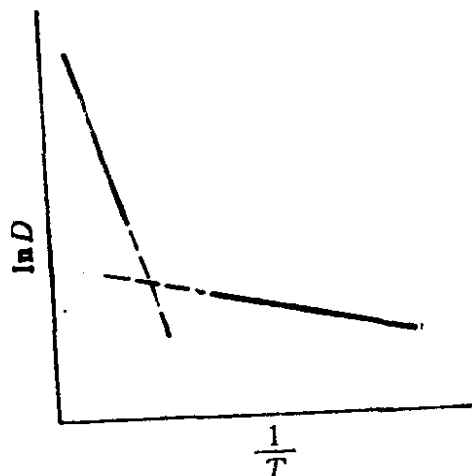


图7-5 扩散系数和温度的关系

表7-1 某些固体中扩散的实验数据

材料	扩散元素	D_0 cm ² /s	活化能 Q 千卡/摩尔	D cm ² /s	实验温度 °C
γ -Fe	Fe	3×10^4	77.2		715—887
	C(间隙原子)	1.67×10^{-2}	28.7		800—1100
	H(间隙原子)	1.65×10^{-2}	9.2		
	C(间隙原子)			3.0×10^{-7}	925
Cu	Cu	1.1×10^1	57.2		750—950
	Cu			4.0×10^{-11}	850
	Zn	5.8×10^{-4}	42.0		641—884
Ag	Ag	7.2×10^{-4}	45		
	Ag(间界扩散)	9×10^{-2}	21.5		
Ge	Ge	8.7×10^1	74	8×10^{-15}	800
	Sb	4.0	56	2×10^{-1}	800
	Li(间隙原子)	1.3×10^{-4}	10.6	8.6×10^{-7}	800

间隙扩散机理在前面已经讨论过,扩散的原子在晶格间隙的位置之间运动,如某些间隙型固溶体中的杂质原子的扩散就是这样。例如,Fe-C体系中的C原子在 α -Fe或 γ -Fe基质中扩散。处

于间隙位置的杂质原子可以从一个间隙直接地跳到相邻的另一个间隙位置上,如图 7-6(a) 所示;也可以把相邻的基质原子推开到间隙,取而代之地占据格位的位置,如图7-6(b)、(c) 所示。前者晶格变形较小,后者晶格变形较大。 AgCl 中 Ag^+ 的扩散和 UO_{2+x} 中的 O^{2-} 的扩散是属于这种间接间隙机制。

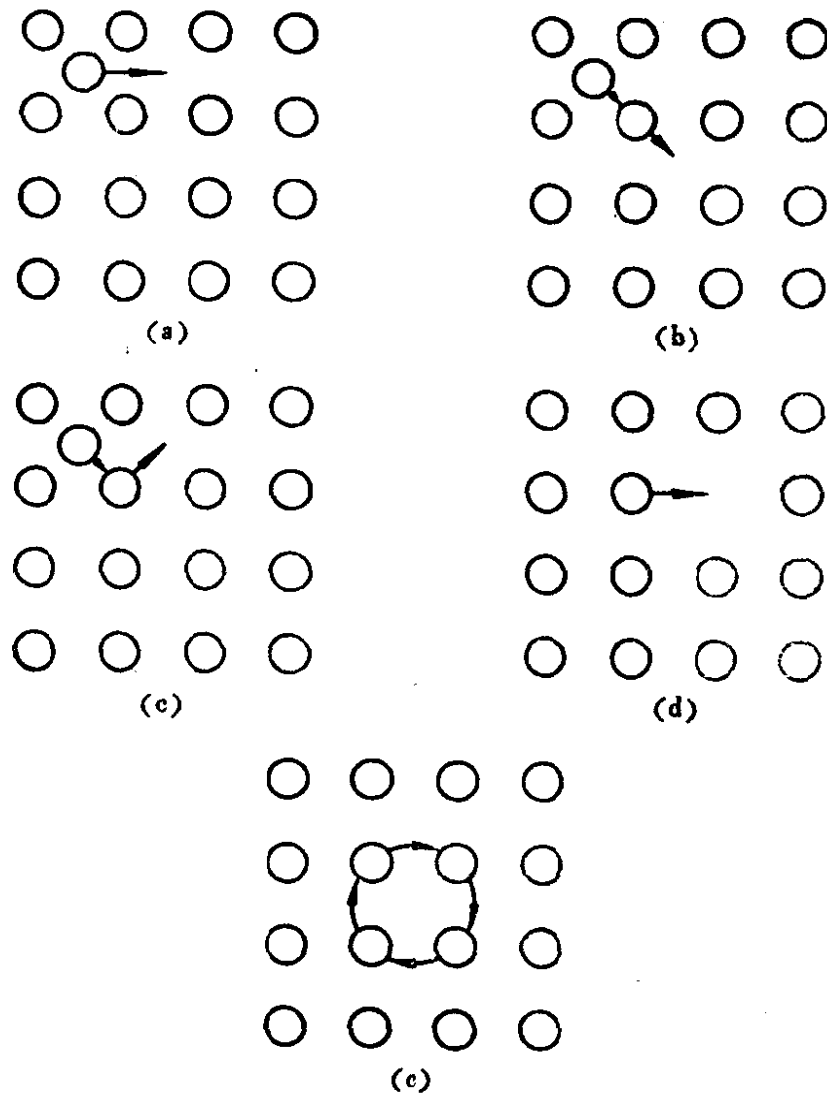


图7-6 扩散机理

- (a) 直接间隙扩散
- (b) 间接直线间隙扩散
- (c) 间接非直线间隙扩散
- (d) 空位扩散
- (e) 环形扩散

空位扩散机理是以空位为媒介而进行的扩散，空位周围相邻的原子跃入空位，该原子原来占有的格位就变成了空位，这个新空位周围的原子再跃入这个空位，以此类推，就构成了空位在晶格中无规的行走；而原子则沿着与空位运动相反的方向也作无规的行走，从而发生了原子的扩散，如图7-6(d)所示。

环形扩散机理。在密堆积的晶格中，两个相邻的原子同时互相直接地调换位置，即处于对等的位置上的两个原子同时跃迁而互换位置。这种几率是很低的，因为这将引起晶格的变形，而需要很高的活化能。但是如果有三个或更多个原子同时发生环形的互换位置，则活化能较低，因而这种环形扩散机制是可能的，如图7-6(e)所示。例如CaO-Al₂O₃-SiO₂体系中O²⁻的扩散，就是按照这种机理进行的。

以上机理都是属于体扩散，是通过点缺陷进行的。在晶体的位错、晶粒间界面和表面上也是结构组分活动剧烈的地方。在微晶体中或位错密度大的试样中，在低温下晶粒间界和表面上的扩散是主要的。这时处于界面上的原子和杂质原子，沿晶面运动，发生吸着或化学吸附，扩散现象是很显著的。并且由于临近晶粒间界面和相间界面处的结构比内部的结构要松弛些，这里的原子扩散活化能也要小一些，大约相当于固体的气化热。这类扩散现象可以用各种实验方法来观察和研究，如放射性原子示踪、电子探针分析、场离子显微镜、分割技术等。例如，借助于分割技术(sectioning techniques)，测得了多晶银在高温下的示踪原子自扩散系数(图7-10)的表示式为 $D_{Ag}^* = 0.895 \exp(-45.95/RT)$ ；而在700°C以下，扩散系数的表示式为： $D_{Ag}^* = 0.23 \exp(-26.4/RT)$ 。这表明，高温下的扩散机理是体扩散，而低温下的扩散机理是晶粒间界扩散。

§ 7-3 空位扩散和自扩散

我们首先假定固体中原子的扩散运动是独立的和无规的，可

借助于一个简化的模型来理解扩散的本质。设想在一个物相中某些组分建立起了一种浓度梯度，如图 7-7 所示。垂直线表示与浓度梯度垂直的晶面位置，晶面上原子的浓度分别为 n_{k-1} 、 n_k 、 n_{k+1} 原子/cm²。假定：(1) 不论浓度或浓度梯度怎样，在单位时间内，每一个原子向左边或向右边跃迁的几率为 ν ；(2)

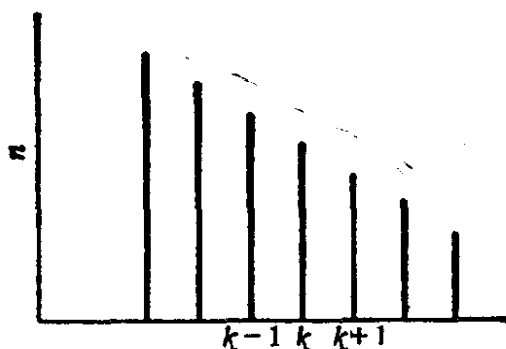


图 7-7 晶体内每平方厘米面积上原子数随面间距离的变化

原子的跃迁是独立的，互不相关的。那么在单位时间内和在单位面积上，原子从 k 晶面跃迁到 $k+1$ 晶面上的数目为 $\frac{1}{2}\nu n_k$ ，而由 $k+1$ 跃迁到 k 晶面上的原子数为 $\frac{1}{2}\nu n_{k+1}$ ，则在单位时间里和单位面积上由 k 跃迁到 $k+1$ 晶面上的净原子数便是：

$$J_{k,k+1} = \frac{\nu}{2}(n_k - n_{k+1}) \quad (7-6)$$

同样，由 $k-1$ 跃迁到 k 晶面上的原子数为：

$$J_{k-1,k} = \frac{\nu}{2}(n_{k-1} - n_k) \quad (7-7)$$

我们可以看到，净原子流最终是沿着浓度降低的方向进行，最后使浓度梯度消失，即当 $n_{k-1} = n_k = n_{k+1}$ 时，净原子流便停止了，但是原子之间的互换位置仍然继续发生着。

我们把单位体积的浓度定义为：

$$c = n/a_0 \quad (7-8)$$

此处 a_0 是晶面间距，把 c_{k+1} 围绕 c_k 展开成泰勒 (Taylor) 级数：

$$c_{k+1} = c_k + \left(\frac{\partial c_k}{\partial x}\right) a_0 + \dots \quad (7-9)$$

忽略 (7-9) 式中未写出来的高次项，并把它代入 (7-6) 式，得到

$$J_{k,k+1} = -\frac{\nu a_0^2}{2} \frac{\partial c_k}{\partial x} \quad (7-10)$$

因为 (7-10) 式对于任何晶面 k 和 $k+1$ 均适用，所以可以把符号上表示晶面的注脚去掉，重写 (7-10) 式为：

$$J = -\frac{\nu a_0^2}{2} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7-11)$$

(7-11) 式便是费克第一扩散定律， $\nu a_0^2/2$ 是扩散系数。

前述的第 1 条假定说：每个原子与浓度梯度无关地向两边跃迁的几率都是 ν ，这对气体要比对晶体更合适一些。因为气体分子之间的间距极大，分子的确可以在其间自由地运动和扩散，因而分子跃迁的几率可以认为是与浓度或浓度梯度无关。为了把晶体中原子扩散的动力学讨论得更好一些，可以把前述第 1 条假定修改一下，改为：(1') 如果空位扩散机理是占主要的，那么跃迁几率应该与晶面上存在的空位数有关。在单位时间里和单位面积上， k 面上一个原子跃迁到 $k+1$ 面上的几率等于跃迁几率 $\nu/2$ 乘以 $k+1$ 晶面中空位存在的几率。仍保留假定 (2)，即原子的跃迁是独立的，互不相关的。那么在单位面积和单位时间内，从 k 面到 $k+1$ 面上的净原子流可以表示为：

$$J_{k,k+1} = \frac{\nu Z}{2N} (n_k V_{k+1} - n_{k-1} V_k) \quad (7-12)$$

(7-12) 式中 V_k 和 V_{k+1} 分别是单位面积的 k 面和 $k+1$ 面上的空位数。 n_k 和 n_{k+1} 分别是 k 面和 $k+1$ 面单位面积上的原子数。 N 是每个晶面单位面积上的格位数。空位的分布是无规则的，因此， V_k/N 便表示 k 面上某个特定的格位成为空位的几率。 Z 是常数，是代表 k 面上某个特定原子在一次的跳跃中，可能达到的 $k+1$ 面上的位置数。因此， Z 是修正了的配位数。 k 面上的一个原子在

一次跃迁中可能达到的 $k+1$ 面上的平均空位数便是 ZV_{k+1}/N 。象在式(7-8)中那样处理,将 n 改为单位体积的浓度,把 c_{k+1} 和 V_{k+1}/a_0 分别围绕 c_k 和 V_k/a_0 作泰勒级数展开,便得到

$$J = \frac{\nu Z a_0^2}{2S} \left(c \frac{\partial c_V}{\partial x} - c_V \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (7-13)$$

因为这个方程对于每一个原子晶面均适用,所以可以把标明晶面的注脚符号去掉。

式中 c_V 是空位浓度, S 是格位浓度。式(7-13)是用晶面上的原子和空位的浓度和浓度梯度表示了从任何一个晶面到相邻的晶面上迁移的原子流。对于固体说,我们可以把 S 看做是一个常数,这样我们可以简化处理得到基本正确的结果:

$$c + c_V = S \quad (7-14)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = - \frac{\partial c_V}{\partial x} \quad (7-15)$$

在常温下,可以把合金中或者微量掺杂的单质中的空位浓度 c_V 看作一个常数,式(7-14)中所包括的假设对于一个有序的二元化合物中的任一组分都是适用的。将(7-14)式和(7-15)式代入(7-13)式,便得到:

$$J = - \frac{\nu Z a_0^2}{2} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7-16)$$

(7-16)式这个方程式和前面处理得到的(7-11)式是一样的,只不过(7-16)中包括了一个修正的配位数 Z 。它表示一个原子的跃迁的几率依赖于存在于该原子配位圈内的空位数。扩散原子流与浓度梯度之间的比例常数就是扩散系数:

$$D_V = \frac{\nu Z a_0^2}{2} \quad (7-17)$$

我们可以把这个扩散系数 D_V 称为空位扩散系数。

下面我们再讨论一下固体中自扩散机理的模型。自扩散指的

是组分原子以热运动为推动力而进行的无规则行走，向着特定方向进行的原子迁移。也就是说在整个化学组成中不存在有浓度梯度或化学势梯度时的原子的扩散。为了测定这种自扩散系数，可以使用同位素作示踪原子，因此，又叫作示踪原子的自扩散。我们设想一个示踪原子的扩散符合前述的假设（1'）和（2），并且在整个化学组成中不存在有浓度梯度，也就是说空位的浓度是一个常数，与位置无关。因此，示踪原子和正常原子的浓度之和也是一个常数。那么（7-13）式就可以改写为：

$$J^* = \frac{\nu Z a_0^2}{2S} \left(c^* \frac{\partial c_V}{\partial x} - c_V \frac{\partial c^*}{\partial x} \right) \quad (7-18)$$

c^* 是示踪原子的浓度。因为 c_V 为常数，所以（7-18）式可简化为：

$$J^* = - \frac{\nu Z a_0^2}{2} \cdot \frac{c_V}{S} \cdot \frac{\partial c^*}{\partial x} \quad (7-19)$$

$$D^* = \frac{\nu Z a_0^2}{2} \cdot \frac{c_V}{S} = \frac{c_V}{S} D_V \quad (7-20)$$

式（7-20）表示：用示踪原子测定的自扩散过程，其扩散系数是与晶体中空位含量的分数成正比的；自扩散系数恰好比空位扩散系数小这样一个分数，晶体中空位的分数大概是 10^{-3} 数量级以下，因此，浓差扩散的速度要比自扩散速度快得多。

在一个二元化合物 MN 中，当其组分的分压恒定时，空位浓度 c_V 随温度的变化呈指数关系，参考表示跃迁几率 W 随温度变化的关系式（7-2）式，我们可以写出自扩散系数 D^* 的下列函数式：

$$D^* = A \exp[-(g_m + g_V)/kT] \quad (7-21)$$

g_m 是原子迁移时所需要的活化自由能， g_V 是造成一个空位时所需要的额外的自由能。 A 是原子跃迁的频率因子，它是格位间距 a_0 、空位浓度 c_V 等因素的函数。因此，上式也可以简化为：

$$D^* = D_0 \exp(-Q'/kT) \quad (7-22)$$

对于一种二元化合物MN来说，空位浓度 c_V 并不是恒定不变的，而是随晶体的组成有很大的关系。从第六章的讨论中知道，一种符合化学整比的纯化合物 MN 中，M空位和 N 空位的浓度相等，并都是由肖特基常数所决定： $[V_M] = [V_N] = K_s^{\frac{1}{2}}$ 。如果 K_s 不是太大，均匀相存在的范围也不太窄，那么 c_V 就可能随组成的改变而改变， D^* 当然也随之改变。总之，当温度升高或固相的组成偏离整比比较多时，空位缺陷的浓度相应增加，自扩散系数也随之增大。

这种处理问题的方式是很简单的，近似正确的。有必要指出其局限性。首先它不能包括二元固溶体中的扩散，在这种扩散中，两种原子在完全相同的格位上存在着并移动着，因此，就必须考虑到两种原子的互扩散。其次一点不够正确的地方是：这种处理方法中把示踪原子的自扩散看作是完全独立的（假设2），而实际上它是和晶格结构中周围配位原子的几何位置有关的，即必须要考虑到一个叫作相关系数的问题。

§ 7-4 互 扩 散

柯肯德尔 (Kirkendall) 使用标记物技术研究了纯铜与黄铜之间的互扩散。他在一块长立方形的黄铜上下两面上平行地放置几根钼丝作为标记物，然后在黄铜块上镀上厚厚的一层纯铜。在高温下把试样退火一段时间，然后沿垂直于钼丝的面切割试样，测量两排钼丝之间距离的变化，发现退火之后钼丝间的距离比初始时的距离缩短了，缩短的距离和退火时间的平方根成正比。如图 7-8 所示，钼丝的移动是由于铜和锌相向扩散的束流不相等而造成的。因为单位时间内，锌从黄铜向纯铜中扩散的原子数大于铜从纯铜向黄铜中扩散的原子数，结果在纯铜一边的金属原子的量增加了，并形成了新的晶面。与此同时，在黄铜一边的金属原子

数和晶面数相应地减少，从而使两排钼丝间的距离缩短，这种现象叫做柯肯德尔效应。

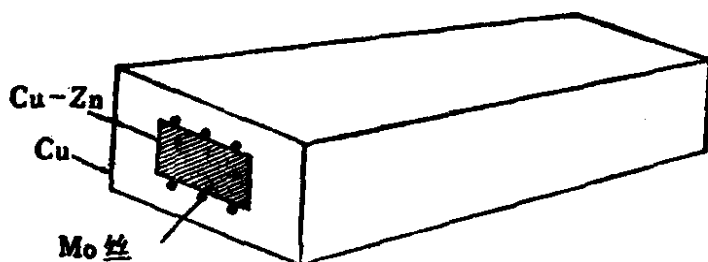


图7-8 柯肯德尔效应实验示意图

柯肯德尔效应的发现，证明在这种情况下固体中的扩散是按照空位机构进行的，而不是按照环形机构或间隙机构进行，因为后面这两种机构的扩散不会导致新的晶面的生成。其次，这个效应证明体系中各组分的扩散系数并不相同，因此，就导出了二元固溶体中各组分分别具有各自的部分扩散系数 (partial diffusion coefficient) 的概念。各组分的部分扩散系数的总和便是体系的化学扩散系数，或互扩散系数，它可以表示为：

$$D = D_A N_B + D_B N_A \quad (7-23)$$

式中的 N_A 和 N_B 是体系组分 A 和 B 的摩尔分数。当体系非常稀释时，即当 $N_B \rightarrow 0$, $N_A = 1$ 时，体系的互扩散系数 D 就接近于溶质 B 的部分扩散系数 D_B ，即 $D \rightarrow D_B$ 。

如果在一个二元体系的退火扩散过程中，柯肯德尔效应是其中的主要反应，那么利用下列达肯 (Darken) 方程

$$\frac{x_m}{2t} = (D_A - D_B) \frac{dN_A}{dx} \quad (7-24)$$

及方程 (7-23) 并根据实验测定的标记物移动的距离 x_m ，可以计算出组分的部分扩散系数 D_A 和 D_B 。(7-24) 式中的 x_m 是在退火时间 t 内标记物移动的距离， dN_A/dx 是扩散区的浓度梯度。

方程 (7-24) 的有效条件是：随着标记物移动的界面处两组分的浓度保持不变，标记物移动速度与退火时间的平方根成正

比。但是人们发现金属-金属的互扩散体系中，除了柯肯德尔效应之外，同时常常还伴随有弗仑凯尔效应的发生。在金属-金属或合金-金属体系的退火过程中，在分界面附近往往产生收缩现象和出现空洞，而收缩和空洞总是发生在单位时间内扩散出原子数较多的一边，例如，在黄铜-纯铜体系中，在接近界面的黄铜一边出现收缩和空洞，这证明 $D_{Zn} > D_{Cu}$ ，两种组分的扩散束流不相等，同时也进一步证明了这种扩散是通过空位的移动而进行的。在这个体系中，在单位时间里，有较多的Zn原子由黄铜一边扩散到纯铜一边，同时也有较多的空位由纯铜那一边扩散到黄铜一边，因此，引起界面附近黄铜一侧的收缩和出现空洞。柯肯德尔效应伴随有弗仑凯尔效应的现象，不仅在金属体系中存在，而且在其他固相扩散中也普遍存在。由于伴随有弗仑凯尔效应，使得我们不能直接应用达肯方程计算各组分的部分扩散系数。

§ 7-5 相关系数

以上我们讨论的扩散机理，均是假定晶体內各原子的跃迁是完全自由的、独立的、无规的，也就是说在第 n 次跳动和以前的 $n-1$ 次跳动之间并没有任何连系。我们说原子的跃迁是独立的，意思是说原子从一个晶面跃迁到邻近的晶面上的数目，是由跃迁的几率和单位面积晶面上原子数的乘积所决定的。当晶体內空位的浓度很小，只有一种组分原子沿着晶格或亚晶格运动，进行浓度梯度扩散时，上面这种假定是很好的。因为每一个空位最邻近的配位圈内几乎是沒有空位的，并且配位原子都是相同的原子，因此空位的跃迁在任何方向都具有相同的几率。这样原子的跃迁当然也是无规的。但是示踪原子的自扩散的情况却不是这样。设想一个示踪原子刚刚跃迁了一次，在它自己原来的格位上留下一个空位，如图 7-9 所示。空位将以相同的几率向它周围任一格位跃迁。示踪原子本身也跟着进行扩散，很可能再跳回到这个空位

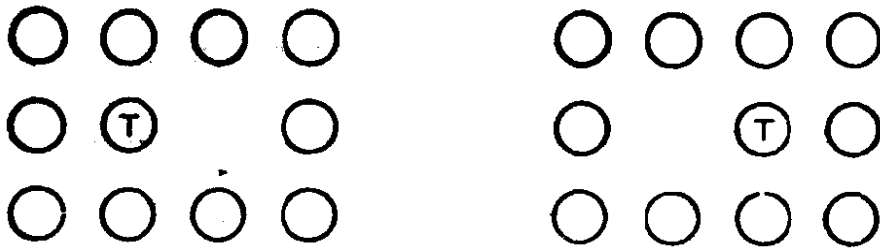


图7-9 一个示踪原子按照空位扩散机构连续两次跃迁之间的相关图解

里（因为示踪原子周围存在有其他空位的几率是很少的），这样来回跃迁两次的结果是示踪原子没有产生位移。也有可能另一个正常原子跳到这个空位里，从而把空位从示踪原子身边移开。因此在考虑沿特定方向原子的扩散时，这样跃迁所造成的结果是：示踪原子自扩散系数只相当于独立的无规的扩散系数的一个分数，

(7-20) 式必须改写为：

$$D^* = f \cdot \frac{\nu Z a_0^2}{2} \cdot \frac{c_V}{S} \quad (7-25)$$

式 (7-25) 中的系数就叫做相关系数（或相关因数）， f 的值是由晶体结构的几何学以及扩散机理所决定的。自扩散机理有两种：（1）纯单质中示踪原子的自扩散，（2）有序化合物 MN 中的示踪原子自扩散，其中 M 原子不会迁移到 N 格位上，N 原子也不迁移到 M 格位上。已经计算出一些晶体的相关因数，如表 7-2 所列。

表7-2 示踪原子自扩散的相关因数
A. 空位扩散机理

扩散机理	结 构	配位数	相关因数 f
空位	金刚石	4	1/2
空位	简单立方	6	0.6531
空位	体心立方 (<i>bcc</i>)	8	0.7272
空位	面心立方 (<i>fcc</i>)	12	0.7815
空位	六方密堆积 (<i>hcp</i>)	12	$f_x = f_y = 0.7812$ $f_z = 0.7815$

B. 氯化钠结构中间隙扩散机理

扩散机理	跃迁距离	示踪原子位移距离 电荷位移距离 (在一次跃迁中)	相关因数 f
直线间隙式	$a_0/2$	1	1
间接直线间隙式	$\sqrt{3}a_0/2$	1/2	2/3
间接非直线间隙式	$\sqrt{2}a_0/2$	3/4	0.9697

计算时是假定只有最近邻原子的跃迁是允许的，由表中数据所示，配位数越大，即在一次跃迁中一个空位能达到的原子数越多，则相关因素越近于 1。我们也可以了解到：在一种无序的固溶体 AB 中，原子 A 和原子 B 处于同样的格位上，并在同样的格位之间跃迁，它的空位扩散的相关因数就比较复杂一些，决定于 A 和 B 的相对跃迁频率以及晶体的几何结构。

当一个间隙位置被占据而构成一个点缺陷，而其周围的间隙位置未被占率近于 1 时，则直接间隙扩散机理的相关因数等于 1。在这种情况下，紧邻着一个间隙原子周围的间隙几乎完全是空的，因此，间隙原子的跃迁方向就和前一次的跃迁无关。

§ 7-6 扩散和离子导电

某些离子晶体能够导电主要是由于离子的扩散运动引起的，而它们中的电子和空穴导电的成分所占的比重极小。例如，在碱金属卤化物中和银的卤化物中，离子迁移数很大，而载流子迁移数极小。在这类晶体中，不仅对于扩散而言，而且对于缺陷的平衡体系来说，电子和空穴的存在都是可以忽略不计的。

在 MX 类型的晶体中，离子的电导率和缺陷的自扩散系数之

间存在着一定的关系，这种关系直接来自能斯特-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 方程：

$$\frac{\sigma_d}{D_d} = \frac{c_d q_d^2}{kT} \quad (7-26)$$

式中的 σ_d 是晶体中对导电有贡献的阳离子或阴离子运动所产生的分电导率， D_d 是与 σ_d 相对应的缺陷的自扩散系数， c_d 是缺陷的浓度， q_d 是缺陷的电荷， k 是波尔兹曼常数， T 是绝对温度。由 (7-26) 式可以得出：如果已知晶体中缺陷的浓度 c_d 和离子电导率的话，就能够计算出缺陷的自扩散系数 D_d ，否则 D_d 是不可能由直接测量计算得知的。

缺陷的浓度可以表示为： $c_d = N_d c$ ，这里 N_d 是缺陷的摩尔分数， c 是与扩散有关的阳离子或阴离子的总浓度。将 $c_d = N_d c$ 代入 (7-26) 式，并利用 $D = D_d N_d$ ，(7-26) 式可变换为：

$$\frac{\sigma_d}{D} = \frac{c q_d^2}{kT} \quad (7-27)$$

(7-27) 式很重要，因为它把两个可以用实验方法加以测定的物理化学性质（电导率和扩散系数）联系起来。借助于 (7-27) 式，利用放射性示踪原子测得晶体的自扩散系数，就可以计算出晶体的电导率；测得了晶体的电导率，也可以计算出晶体的扩散系数。还可以利用 (7-27) 式确定扩散的机理。但是这时必须考虑到点阵原子的自扩散系数 D 和示踪原子扩散系数 D^* 之间的差别，需要在 (7-27) 式中加上一个校正系数，即相关系数 $f = \frac{D^*}{D}$ ，这样便把 (7-27) 式转变成为一个更为普遍的方程：

$$\frac{\sigma_d}{D^*} = \frac{c q_d^2}{f k T} \quad (7-28)$$

$$f = \frac{D^* c q_d^2}{\sigma_d k T} \quad (7-29)$$

当实验测得了晶体的电导率和示踪原子扩散系数之后，便可以利用 (7-29) 式计算出相关系数 f ，根据相关系数的值，便可以确定该晶体的扩散机理。例如 $f = 1$ 时，表明扩散是按照简单间隙式的机理进行的。

例如图7-10和图7-11分别表示银离子在溴化银和硫化银中的自扩散系数随温度的变化。很明显，根据电导率测定值并令 $f = 1$ 时所计算出来的扩散系数 D_{Ag} 要比直接用放射性银同位素测得的示踪扩散系数 D_{Ag}^* 大一些。这种差别就是由于相关效应引起的。这表明 Ag 在 AgBr 和 Ag₂S 晶体中的扩散，其相关系数不等于 1，其扩散机理也不是直接间隙式。如果扩散组分是两种离子，那么一次跃迁所引起的电荷迁移总值，要大于只包括任何一种离子的跃迁所引起的电荷迁移值。这当然也增加电导率使得它大于示踪自扩散系数。

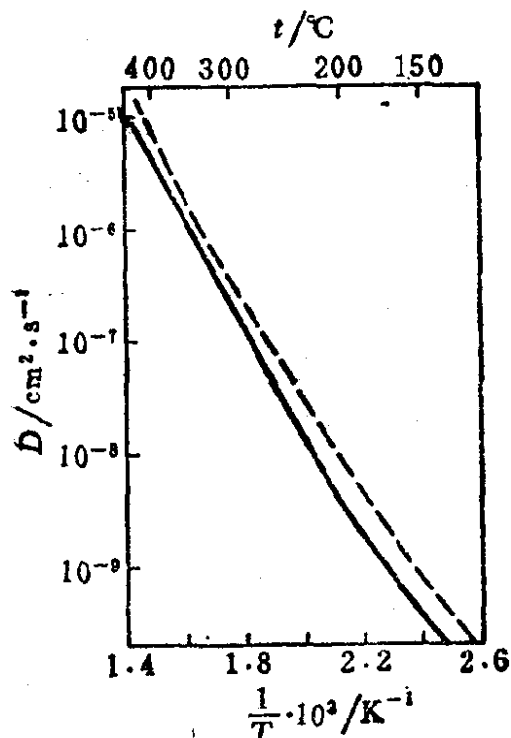


图7-10 AgBr中银的自扩散系数。虚线表示的是由测定电导率所得到的值，实线表示的是由放射性银同位素实验得到的值

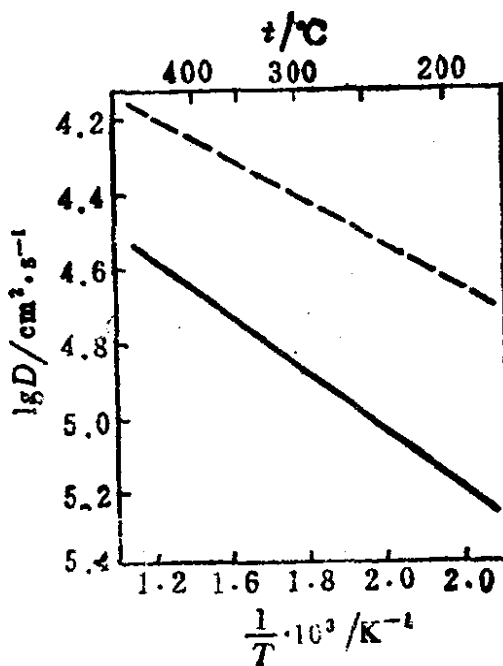


图7-11 Ag₂S 晶体中银的自扩散系数。虚线表示由测定电导率所得到的值，实线表示由放射性银同位素实验测得的值。

在纯NaCl晶体中，Na⁺离子通过肖特基缺陷的空位而进行的自扩散，在常温下是很不明显的，表现在它的扩散活化能较大（ $Q = 41$ 千卡/摩尔），低温下扩散系数较小，只是在很高的温度下，它才表示出显著的自扩散。但是如果在NaCl晶体中掺有微量的CdCl₂杂质，由于产生了空位缺陷，在较低温度下就增大了Na⁺离子的扩散系数。而在高温下NaCl晶体中的肖特基缺陷浓度大于由Cd²⁺离子缺陷所引起的空位的浓度，所以Na⁺离子本身的自扩散占优势，如图7-12所示。

以上讨论的是在晶体内部沿着格点空位或格点间隙进行的点缺陷的运动，原子的这种运动叫做体扩散或内扩散 D_b 。此外还有沿着晶体表面进行的表面扩散(surface diffusion) D_s ，沿着晶粒间界进行的间界扩散(grain boundary diffusion) D_g ，以及沿着位错线进行的位错扩散(dislocation diffusion) D_d 。图7-13表示金属银中各类扩散的扩散系数随温度的变化。各类扩散的活化能（千卡/摩尔）分别是：46.0（体扩散）；20.2（间界扩散）；10.3（表面扩散）。可以预期位错线上的原子迁移要比晶粒间界上的迁移更容易一些，所以 D_d 应大于 D_g 。据报道，银的位错扩散活化能为19.7千卡/摩尔。

多晶体中不同方向的晶粒聚积在一起，就构成大量的晶粒间界，间界内的原子排列是非常紊乱的，在金属体系或离子晶体中也存在有大量的晶粒间界。因此，晶粒间界上的扩散是比晶体内部扩散更为普遍更为显著的现象。例如，在KCl、KBr、KI、NaCl和CsCl中，卤离子的晶粒间界扩散现象很明显；CsCl和CsF中Cs离子的晶粒间界扩散也很明显。卤化物中这种晶粒间界扩散是由于试样中的水分所引起的，一旦除去试样中的水分，这种间界扩散现象就不再发生了。

在无机硅酸盐玻璃体中，由于硅氧键强度大，以至在高温下

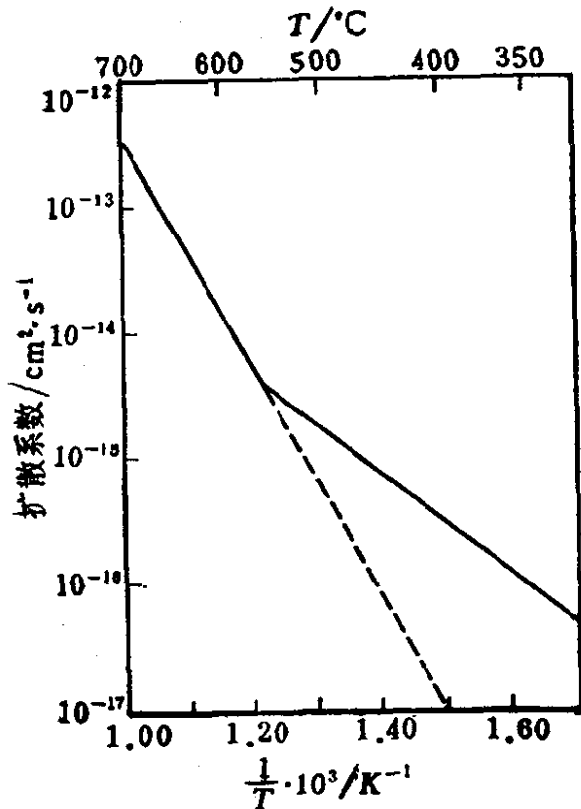


图7-12 微量 CdCl_2 掺杂的
NaCl 晶体的自扩散系数

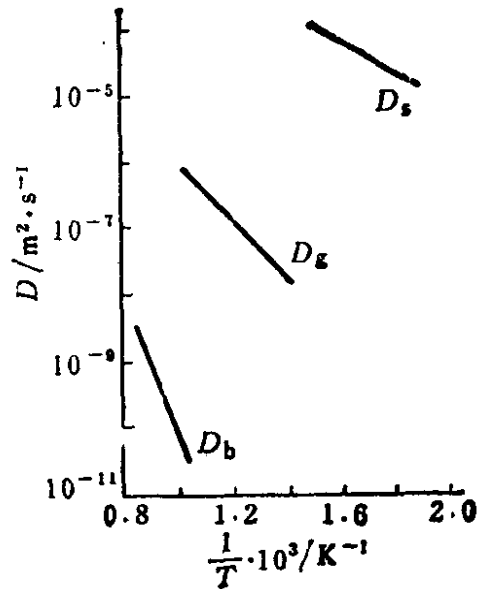


图7-13 银的扩散系数
 D_b —内扩散
 D_g —晶粒间界扩散
 D_s —表面扩散

硅原子的扩散率也是很低的。高温下 $[\text{SiO}_4]$ 结构单元也参与扩散。硅酸盐网络结构中的较大的空隙容许较小的离子的渗透，例如，氢和氨可以明显地透过玻璃，钠和钾离子也很容易地穿过玻璃而进行扩散。

§ 7-7 费克第二定律

前面已经提到，实际上绝大多数扩散是非恒稳态扩散过程，即在扩散过程中，体系的浓度和浓度梯度是随距离 dx 和时间 dt 而改变的。这种非恒稳态扩散需要用费克第二定律来处理，第二定

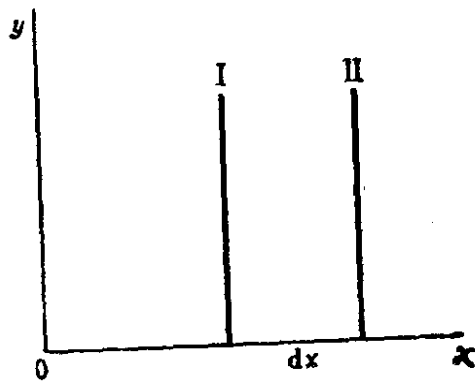


图7-14 透过平面层的扩散

律的推导如下:

如图7-14所示, 分析一下沿 x 轴方向透过厚度为 dx 、面积为 ds 的平面层的扩散。B 原子在 dt 时间内通过 I 面由左进入平面层内的摩尔数为

$$dM_1 = - \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x ds dt \quad (7-30)$$

而通过 II 面离开平面层的 B 原子的摩尔数为

$$dM_2 = - \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} ds dt \quad (7-31)$$

因此, 在 dt 时间内, B 原子在平面层中净增的摩尔数为

$$\begin{aligned} dM &= dM_1 - dM_2 = \left[\left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx} - \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \right] ds dt \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx ds dt \end{aligned} \quad (7-32)$$

如以摩尔浓度表示, 则为

$$dc = \frac{dM}{dx ds} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dt \quad (7-33)$$

故

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (7-34)$$

此即费克第二扩散定律。只有在一定的边界条件下，这个方程才能有一定的解，求出扩散元素 B 的浓度随扩散距离和时间的分布函数 $c = f(x, t)$ 。如果扩散系数与 x 无关，则 (7-34) 式就可以写成以下的形式。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7-35)$$

当给出一系列边界条件和初始条件后，可以求得这个方程式的解。

下面我们列举放射性镍在镍中的自扩散的例子来讨论费克第二定律的应用。如图 7-15(a) 所示，在一块金属镍块的一侧表面上沉积一薄层放射性金属镍，经过一段时间恒温的热处理，用放射性检测器来测量金属镍块中放射性镍沿 x 方向的分布，结果如图 7-15(b) 所示。这个扩散过程显然是一个半无穷的过程。我们

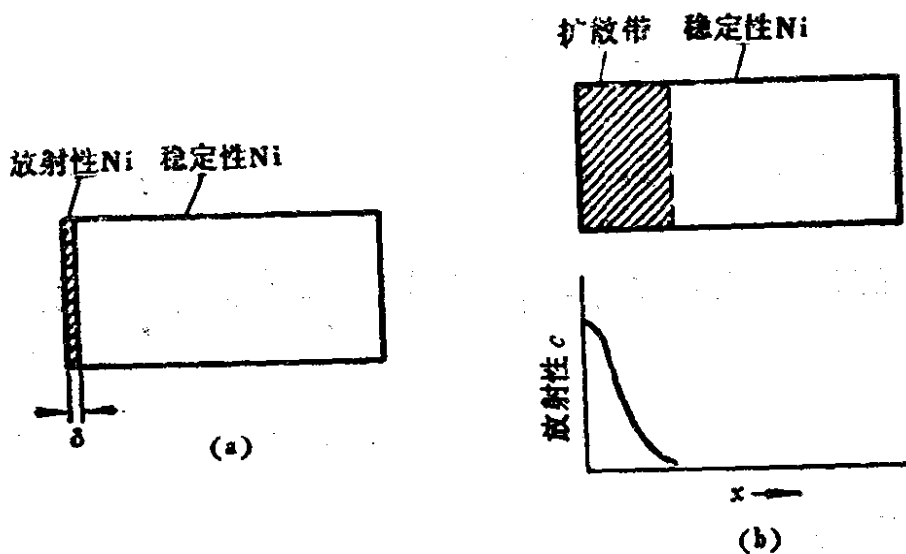


图 7-15 放射性镍在镍块中的自扩散，(a) 在镍块的侧面上沉积上一薄层放射性镍；(b) 经过热处理后，放射性镍扩散到镍块中去和放射性的强度分布。

利用上述费克第二定律的方程式来计算放射性镍在镍块中的浓度分布，显然它是热处理时间以及与原始界面的距离 x 的函数。在这种情况下，费克第二定律 (7-35) 式的解给出下列简单的方程：

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7-36)$$

式中 c_0 是单位面积上最初沉积的放射性镍的浓度， c 是金属镍块中距离表面 x 处的放射性的浓度， t 是热处理的时间。对 (7-36) 式取对数，则得：

$$\lg c = \lg\left(\frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}\right) - \frac{x^2}{2.303 \times 4Dt} \quad (7-37)$$

将 $\lg c$ 对 x^2 作图，得一条直线（如图7-16）。根据直线的斜率可以求出镍的自扩散系数：

$$\left(\frac{\partial \lg c}{\partial x^2}\right)_t = -\frac{1}{9.212 \times Dt} \quad (7-38)$$

不论初始条件和边界条件怎样，也不论费克第二定律求解的方程的具体形式如何， x^2/Dt 总是确定扩散进行程的一个重要参数。例如，由 \sqrt{Dt} 可以求得在时间 t 内的有效扩散距离的量级，由 x^2/D 可以求得扩散到 x 距离时所需要的时间的量级。很明显，如果要扩散的距离增加一倍时，就需要将扩散的时间延长四倍。

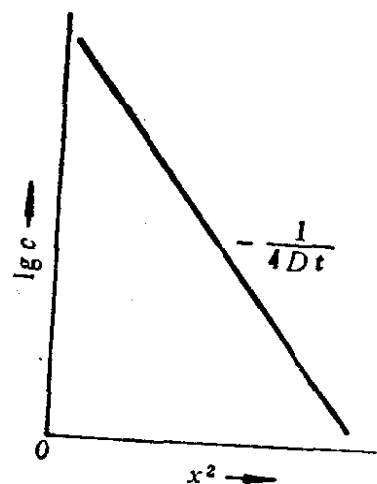


图7-16 放射性镍浓度的对数与扩散距离的平方之间的关系

§ 7-8 固体中扩散的实例

在本章的第一节中，我们曾介绍过利用一个两相蒸发源向一个均相的单晶体内扩散的实例。所得到的单晶表层上的 p - n 结深度和 $t^{1/2}$ 成正比。假定 p - n 结处的 V_{Pb}^x 和 V_S^x 浓度相等，扩散系数 D 是一个常数，那么可以从实验测得的 p - n 结的深度数据求得 PbSe 的互扩散系数随温度变化的关系，如图 7-17 所示。

假定扩散系数是一常数，可以由 p - n 结的位置计算得到互扩散系数。图中上面的一条线表示的是在初始的 n 型富 Pb 的 PbS_e 上扩散生成 p 型富 Se 的 PbSe 时扩散系数随温度的变化，下面一条线表示的是在初始的 p 型 PbSe 上生成 n 型的 PbSe 时的扩散系数的变化。这表明扩散系数是和组成有关，和各种主要原子缺陷的跃迁的频率有关。

例如，对 MN 这种化合物，我们求得示踪自扩散系数 D_M^* 和 D_N^* 是温度 T 及 N_2 分压 p_{N_2} 的函数。如果主要缺陷是 M 空位和 N 空位，那么可以预料随着 p_{N_2} 的增大， D_M^* 将增大， D_N^* 将减小；因为这时 M 空位浓度是增大的，N 空位是减小的。如果主要缺陷是 M 空位和 M 间隙原子，那么 D_M^* 随 p_{N_2} 的变化中有一极小值。示踪自扩散系数随组成的变化，往往不是很简单，尽管主要原子缺陷决定了载流子浓度，但是低浓度的缺陷，由于其迁移速度快，却可能决定自扩散系数。

对于离子导体型化合物来说，离子迁移数相当大，而电荷载流子迁移数基本上等于零。不仅在讨论扩散时，而且在讨论平衡性质时，都可以忽略电子和空穴的因素。当等当量的杂质掺入晶体时，电子和空穴对于保持电中性方面也不起重要的作用。在

NaCl中，当一个 Ca^{2+} 离子占据一个 Na^+ 格位时，必须同时产生一个 Na 空位。当我们把 5 摩尔%的 CaO 掺入 锆英石 ZrO_2 中时，不仅可以使晶体结构 (CaF_2 型) 更稳定，而且每掺入一个 Ca^{2+} 离子就要造成一个氧空位。高浓度的氧空位就使得氧的迁移数接近于 1。这种晶体的电导率也依赖于氧的气压。人们可以通过实验确定每种离子对于离子晶体电导率的贡献，确定扩散机理。

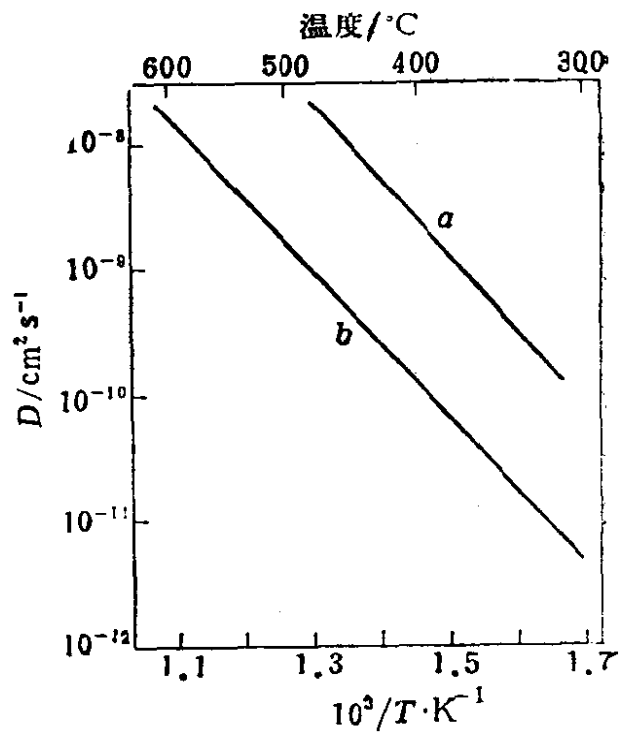


图7-17 PbSe的实际互扩散系数与温度的关系：a线表示 $p-n$ 结向初始的 n 型PbSe中的扩散，b线表示 $p-n$ 结向初始的 p 型PbSe中的扩散。

扩散过程经常地应用于晶体管和各种固体电子器件的生产工艺，利用气相或液相在固相中的扩散把一些杂质元素掺杂到晶体硅或锗中去，形成 $p-n$ 结。如图7-18所示的平面硅晶体管的生产工艺。首先在高温下用水蒸气氧化，在单晶硅的表面上形成一层厚度约 $1\mu\text{m}$ 的二氧化硅膜。然后利用涂敷光刻胶，使用光刻和浸蚀技术在氧化硅掩膜上开一窗口。通过气相扩散将杂质硼掺杂到窗口处的硅晶体中去，形成 $n-p$ 结。重复操作，再将杂质磷通过气相扩散掺入晶体，使形成 n 型硅。在许多固体器件的制作工艺中，上述氧化、掩膜、刻蚀、扩散等步骤反复进行，以求在晶体的一定的几何位置上，形成所必须的结型材料。最后焊接上引出导线，便制成了晶体管器件。人们利用扩散过程还创造了化学气相淀积、外延等工艺，不仅可以在一个小小的硅片平面上制造出

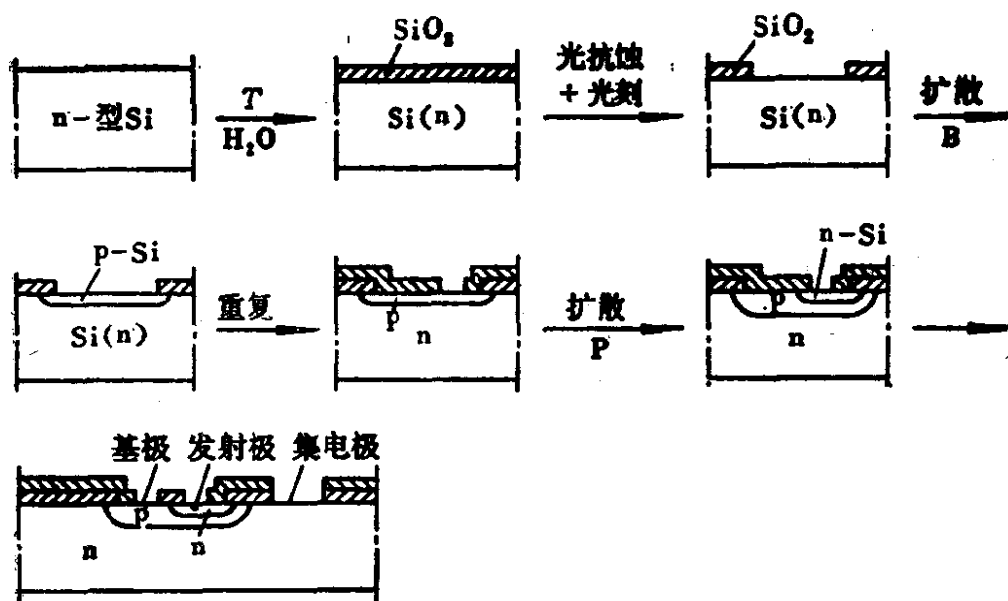


图7-18 平面晶体管生产工艺中的扩散

各种晶体管，而且可以同时制造出电阻、电容以及各种金属导线，把电路的所有元件都做一个硅片上，形成所谓集成电路。随着工艺的进步，电路的集成度越来越高，每个硅片上的元件数目可达数百万个。许多光敏、热敏、整流用的电子器件以及太阳能电池，也经常采用在固相中的扩散反应来制作。

§ 7-9 固体中扩散系数的实验测定

研究固体中扩散的实验方法，都是测定扩散物质在固体试样中的浓度分布及其对时间和温度的依赖关系。可以采用各种物理的和化学的方法来测定扩散物质的浓度分布状况，例如，用发射光谱、质谱、X射线荧光光谱、光电子能谱以及示踪原子和化学分析法等。可以直接测定试样中各部分浓度的变化；也可以间接地测量扩散杂质掺入晶体后所引起试样各部分性质的变化情况，如电导率，显微硬度、发光光谱等性质的变化。

例如，试样中电子-空穴结的边界可以使用热电子探针法来确定。众所周知，引入施主或受主杂质，可以使半导体材料分别具

有 n 型或 p 型导电性。例如，在 § 7.1 节中谈到的，在 p 型 PbSe 单晶上可以由表及里地扩散生成一层 n 型 PbSe 单晶。在 600°C ，由于气相中、气固相之间，以及固相内部的原子输运，Pb 和 Se 原子沿着一定的浓度梯度方向在单晶中扩散，因而在扩散的前沿形成电子-空穴结 (p - n 结)。用热电子探针实验，可以确定这个 p - n 结的边界，求出边界移动的速度对于扩散退火的温度和时间依赖关系，从而可以计算得到 Pb 和 Se 在 PbSe 单晶中的扩散系数。

也可以采用放射性同位素示踪法。如 § 7-7 所述，将放射性同位素的金属离子附着在固体试样的一面，在一定温度下经过一定时间的扩散退火之后，将试样切割成薄片，分别测定各片中的放射性，以确定示踪原子的浓度沿扩散距离变化的关系，从而求得它的扩散系数。

利用同位素 ^{18}O 和固体氧化物中 ^{16}O 的交换反应，也可以测定氧在氧化物中的扩散系数。



这个同位素交换反应的速度，决定于 ^{18}O 在固体试样中与 ^{16}O 之间的互扩散速度，可以用质谱计来测定气相中和固相中的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素的浓度比，从而计算得到氧原子的扩散系数。测定固相中两种同位素的浓度比时，是将试样各部分氧化物中的氧转变为 CO ，再经铁催化剂氧化为 CO_2 ，将 CO_2 导入质谱计，测定其中 $(\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}) \text{CO}_2(46)/\text{CO}_2(44)$ 之比，求出 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 之比，最后计算得到 ^{18}O 在固体氧化物中的扩散量和扩散系数。

习 题

- 7.1 氢很容易在金属钚中扩散，工业上可以利用这种性质制取高纯氢。试考虑通过什么方法可以确定氢在钚中是以原子的形式扩散的。
- 7.2 试讨论在钠玻璃中 Si^{4+} 和 Na^{+} 离子的扩散。
- 7.3 引起晶体中原子自扩散的原因有哪些？

7.4 在800℃, 锂和铟和锗晶体中的扩散系数分别是 10^{-5} 和 $10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

(a) 试考虑二者为什么有这样大的差别; (b) 如果根据 \sqrt{Dt} 来估算扩散深度, 试求在1小时后, 锂和铟在锗中的扩散深度各是多少?

7.5 由MgO和 Fe_2O_3 之间的固相反应来制备 MgFe_2O_4 时, 如果在两块反应物之间的界面上放置一种惰性标记物, 试考虑以下几种情况中标记物应该是怎样移动的: (a) 如果是由于 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的互扩散而进行反应; (b) 只是由于 Fe^{3+} 和 O^{2-} 同时向MgO中的扩散; (c) 伴随有铁离子的氧化还原反应, Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 离子之间互扩散。

7.6 从离子电导率求得的扩散系数和用示踪原子方法求得的扩散系数之间数值上有较大的差别, 原因何在?

7.7 试计算在1000℃时铜中的自扩散系数, 已经得知 $Q = 48 \text{kcal/mol}$, $D_0 = 0.2 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

7.8 假定扩散活化能的数值: $Q_{\text{晶界}} \simeq \frac{1}{2} Q_{\text{体相}}$, 试画出体相扩散和晶界

扩散的 $\ln D$ 随 $\frac{1}{T}$ 变化的图解。在什么温度范围, 晶界扩散超过体相扩散。你的回答将说明一个一般的原则: 活化能大的扩散过程在高温下是主要的, 活化能小的扩散过程在低温时是主要的。

7.9 在1100℃时, 在 γ -铁(面心立方)中氢的扩散系数比碳的扩散系数大三个数量级。试说明其原因。

7.10 试说明放射性镍原子在非放射性金属镍中扩散和互相混合的推动力。

7.11 从下表所列数据看, 金属在自身的氧化物中的扩散活化能, 以Fe在FeO中的和Co在CoO中的为最低, 分别为23和25kcal/mol, 试解释其原因。(提示: Fe和Co都是多价态元素)。

扩散体系	活化能 $Q/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
Fe在FeO中	23
Na在NaCl中	41
U在 UO_2 中	76
Co在CoO中	25
Fe在 Fe_2O_3 中	48
Mg在MgO中	83
Ca在CaO中	77

Cr在NiCrO ₄ 中	76
Ni在NiCrO ₄ 中	65
O在NiCrO ₄ 中	54

7.12 碳在 α -铁（体心立方）和 γ -铁（面心立方）中的扩散系数是：

$$D = 0.0079 \exp\left[-\frac{20000\text{cal/mol}}{RT}\right] \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D = 0.21 \exp\left[-\frac{33800\text{cal/mol}}{RT}\right] \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

试计算800℃时的扩散系数各是多少，并解释差别。

7.13 根据下表所列数据，求出800℃时铜、银、锌在铜中的扩散系数。

扩散元素	扩散介质	扩散常数 $D_0/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	扩散活化能 $\Delta H/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu	Cu	1.1×10	57.2
Ag	Cu	2.9×10^{-2}	37.2
Zn	Cu	3.7×10^{-6}	22.0

第八章 固相反应

§ 8-1 概 论

固相反应是指那些有固态物质参加的反应，可以归纳为下列几类：（1）一种固态物质的反应，如固体物质的热解、聚合；（2）单一固相内部的缺陷平衡；（3）固态和气态物质参加的反应；（4）固态和液态物质之间的反应；（5）两种以上固态物质之间的反应；（6）固态物质表面上的反应，如固相催化反应和电极反应。一般说来，反应产物之一必须是固态物质的反应，才能叫做固相反应。

我们研究固相反应的目的是，希望认识固相反应的机理，掌握影响反应速度的因素，控制固相反应的进程。在某些情况下，人们希望固体物质的反应活性越高越好，例如，火箭用的固体推进剂、固相催化剂的反应等。但是在另一些情况下，研究的目的是为了尽可能地降低固体物质的反应活性，减慢其反应速度，例如，金属材料的锈蚀和氧化等，我们希望能抑止这类反应，使它进行得愈慢愈好。还有第三种情况，是在制作固体电子器件时，人们希望一种特定的化学反应在固体表面的某一指定的地点上发生，进行到一定的深度，并且希望控制反应进行的程度，如集成电路制作中的外延、 $p-n$ 结、隔离层、掩模、光刻等工艺步骤中所包含的化学反应。固相反应的热力学和动力学就是以探索固相反应的规律性为目的而进行研究工作的。

从经典的观点来看，一种固相反应总是在晶体物相中发生物质的局部输运时产生的。这时晶格点阵中原子的电子构型有明显的改变，这种改变是与晶体组分 i 的化学势（偏摩尔自由能 μ_i ）

的局域变化有关。因此，固相化学反应就表现为组分原子或离子 i 在化学势场 μ_i 或电化学势场 η_i 中的扩散。化学势和电化学势的定义为：

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j, \dots} \quad (8-1)$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i \phi F \quad (8-2)$$

式中 G 为体系的自由能， n_i 为组分 i 的摩尔数， z_i 为组分离子 i 的电荷数， ϕ 为电势， F 为法拉第常数 $96500 \text{ A}\cdot\text{s}$ 。因此，离子的化学势的局域变化便是固相反应的推动力。扩散速率与推动力成正比，比例常数就是扩散系数。

应该指出：固相中组分的化学势或电化学势梯度并非固相反应的唯一推动力，其他因素，如温度、外电场、表面张力等也可以推动固相反应的进行。例如，一个初始是均匀的固溶体体系，在温度梯度的作用下，可以发生分离 (demix) 现象，即热扩散作用；离子晶体中的离子在电场的作用下发生迁移或电解；烧结过程中固体趋向最小表面积，因而使原子从表面曲率大的地方向曲率小的地方扩散等等。

液相或气相反应的动力学可以表示为反应物浓度变化的函数，但是对于有固体物质参与的固相反应来说，反应物的浓度是没有多大意义的。因为参与反应的组分的原子或离子不是自由地运动，而是受到晶体内聚力的限制的，它们参加反应的机会是不能用简单的统计规律来描述的。对于固相反应来说，决定的因素是固态反应物质的晶体结构、内部的缺陷、形貌（粒度、孔隙度、表面状况）以及组分的能量状态等等。这些因素中，有些是内在的因素，例如，晶体的结构和缺陷、物质的化学反应活性和能量等；另外有一些是外部的因素，例如反应温度，参与反应的气相物质的分压，电化学反应中电极上的外加电压，射线的辐照，机械处理等。有时外部因素也可能影响到甚至改变内在的因

素，例如，对固体进行某些预处理时，如辐照、掺杂、机械粉碎、压团、加热、在真空或某种气氛中反应等等，均能改变固态物质内部的结构和缺陷的状况，从而改变其能量状态。

与气相或液相反应相比较，固相反应的机理是比较复杂的。固相反应的过程中，通常包括有下列几个基本的步骤：（1）吸着现象，包括吸附和解析；（2）在界面上或均相区内原子进行反应；（3）在固体界面上或内部形成新物相的核，即成核反应；（4）物质通过界面和相区的输运，包括扩散和迁移。

不论是那一类固相反应，分解反应也好，合成反应也好，都可以把反应过程分析为几个步骤。例如，对于一个固态化合物的分解反应，可以认为反应最初发生在某一些局域的点上，随后这些相邻近的星星点点的分解产物聚积成一个个的新物相的核，然后核周围的分子继续在核上发生界面反应，直到整个固相分解。实验证明，高氯酸铵晶体的热分解的过程的确如此。当在478K加热 NH_4ClO_4 晶体15分钟后，晶体的210晶面上出现一些孤立的核，特别是沿解理面附近尤其明显。从001晶面上可以看出这些孤立的核呈现无规分布。再经过478K下加热40分钟之后，发现最初的核停止生长，但是又出现了一些新的核。因为 NH_4ClO_4 的热分解产物是气体，所以核就表现为热腐蚀小坑，可以利用扫描电子显微镜很清楚地观察到。又如某些金属的氧化反应，开始的时候是在金属表面上吸着氧的分子，并发生氧化，在表面上生成氧化物的核，并逐步形成氧化物的膜。如果这层氧化物膜阻止氧分子进入到金属表面的话，那么进一步的反应就要依靠在金属与氧化物以及氧化物与氧之间的界面上进行界面反应了，也要依赖于物质通过氧化膜的扩散和输运作用。在各个步骤中，往往有某一个反应步骤进行得比较慢，那么整个反应过程的反应速度就受这一步反应所控制，叫做控速步骤（rate-determining step）。

我们可以用下面的方框图来概括一下固相反应的类型、反应步骤，和决定反应的各种因素（图8-1）。

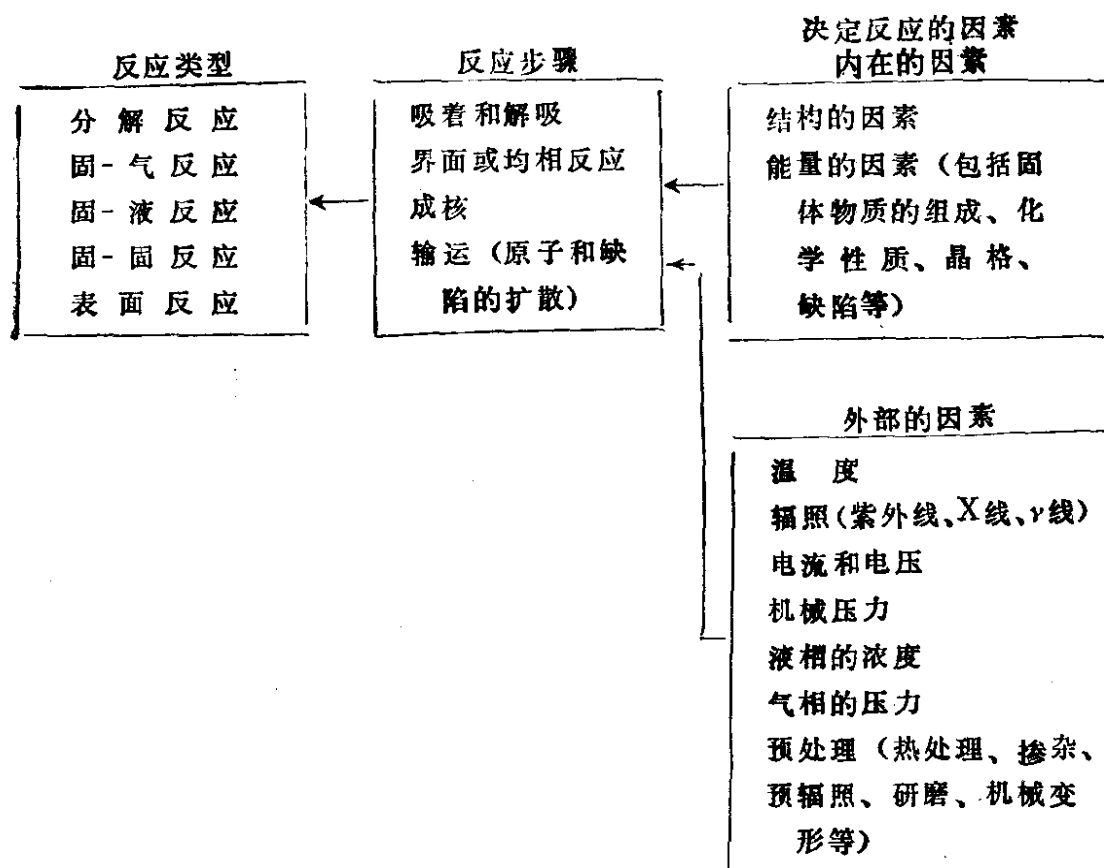


图8-1 固相反应的类型、步骤和决定因素

§ 8-1-1 热分解反应

无机或有机固态化合物，在受热或受辐照时发生分解、聚合反应。有些分解反应从热力学看是可能的，加热或辐照只是提供给它以活化能以引发反应；而有些反应则需要从外界不断地供给它能量，例如，煅烧石灰石使它分解为 CaO 和 CO_2 就是这类反应。热分解反应总是从晶体中的某一点开始，形成反应的核。晶体中容易成为初始反应核心的地方，就是晶体的活性中心。它总是位于晶体结构中缺少对称性的地方，例如，晶体中那些存在着点缺陷、位错、杂质的地方。晶体表面、晶粒间界、晶棱等处，也缺少对称性，因此，也容易成为分解反应的核心。这些都属于所谓局部化学因素 (topochemical factors)。用中子、质子、紫外线、X线、γ线等辐照晶体，或者使晶体发生机械变形，都可以增加这种局部化学因素，从而能促进固相的分解反应。

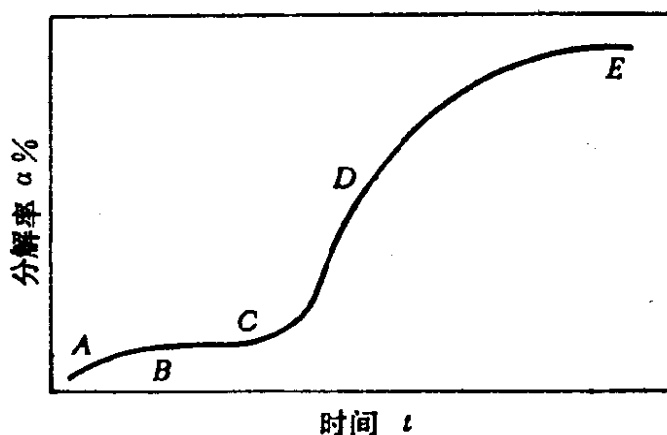
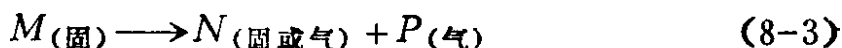


图8-2 固相分解反应的动力学曲线

核的形成速度以及核的生长和扩展的速度，决定了固相分解反应的动力学。核的形成活化能大于生长活化能，因此，当核一旦形成，便能迅速地生长和扩展。一个固相分解反应的动力学曲线如图8-2所示。它表示下列等温分解过程：



在一定温度下，测定反应容器中分解产物的蒸气压随时间的变化。纵坐标表示某一时刻分解压与完全分解后总压之比，即分解的百分率 $\alpha(t)$ ，横坐标为时间。这种S形的图形是固相分解反应的典型动力学曲线。如果利用热重分析法测定等温加热下试样的质量变化，也可以得到相同的曲线。曲线的AB段相当于与分解反应无关的物理吸附气体的解析，BC段相当于诱导期，这时发生着一种缓慢的、几乎是线性的气体生成反应。在C点开始反应加速阶段，反应速度迅速上升到最大值D点，然后反应速度又逐渐减慢，直到E点反应完成。BE间的S形曲线可以理解为相对应于：核的生成、核的迅速长大和扩展、许多核交联一起后反应局限于反应界面上等三个阶段。因此，分解反应是受控制于核的生成数目和反应界面的面积这两个因素。

§ 8-1-2 固-固相反应

两种固态反应物A和B相互作用生成一种或多种生成物物相

A_mB_n 。在这种非均相的固相反应过程中，生成物把初始的反应物 A 和 B 隔开了。因此，反应之所以能够继续进行下去，必须是由于反应物不断地穿过反应界面和生成物质层，发生了物质的运输。所谓物质运输，是指原来处于晶格结构中平衡位置上的原子或离子在一定条件下脱离原位置而作无规的行走，形成移动的物质流。前已讨论过，这种物质流的推动力是原子和空位的浓度差以及化学势梯度。物质运输过程受扩散定律的制约。我们可以把固-固相反应的过程，用图8-3来表示。

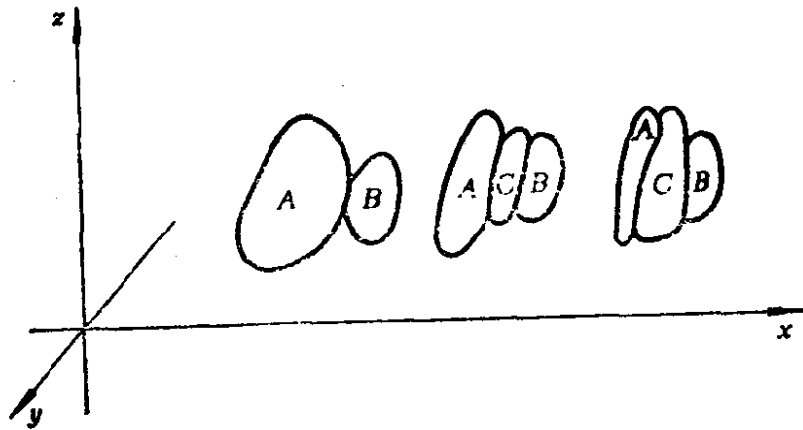


图8-3 固-固反应过程的示意图

图8-3中仅表示出固-固相反应过程中物质宏观的形貌上的变化。要从微观上认识这个过程，还必须研究在反应过程中物质的晶体结构、晶体形态和取向的变化，晶体的化学组成及其分布，物质的传输过程等等。不论从宏观或从微观来看，固相之间的反应与均相的气体或溶液中的反应的本质迥然不同。

设经过 t 时间后，生成物相的量为 m ， m 与 t 之间有下列的函数关系：

$$F(m) = kt$$

$$F'(m) \cdot \frac{dm}{dt} = k \quad \frac{dm}{dt} = k/F'(m)$$

k 和 m 为互相独立的两个函数。 k 是绝对温度的函数：

$$k = f(T)$$

固相反应也可以类比于气相或液相反应，写出 $\ln k = -\frac{E}{RT}$

这样的关系式。式中的 k 称为反应速度常数。应该指出，在均相反应的多粒子体系中，用统计能量分布的观点，把 E 理解为体系的活化能是适当的。但是在复杂的不均匀的固相反应体系中，不能把 E 直接看作是反应的活化能，把它称之为阿仑尼乌斯值比较妥当。

在以往的研究固相反应的工作中，常常是在还没有确切地认识反应体系的机理和微观特性变化的情况下，就把宏观的物质反应量和时间的关系归纳为经验式，或者作出反应率与时间的关系曲线，随后求出反应速度方程。但是这样做是不可能获得对于固相反应的深入认识的。近年来由于现代物理和电子技术的进展，已经提供有多种可以用来测定固相中微区的组成、结构和特性的实验手段。因此，应该而且可能从微观机理和宏观热力学和动力学这两个方面来研究固相反应。文献中已有一些这样的研究成果，例如对尖晶石类物相生成反应的研究。

在研究固相反应时，因为它涉及到多相平衡，因此，利用相图可以得到许多有用的信息。根据相图所提供的资料，可以知道在给定的反应条件下，哪种物相是能够生成的、是稳定的，什么反应能够发生和进行。例如，根据碳体系的相图知道，金刚石的合成必须在高温和高压下进行。根据 SiO_2 体系的压力-温度相图，我们知道不可能从熔融态石英中生长出具有压电性质的 α 石英，它只能采用水热法来合成（参看 § 11-2）。一般说来，为了使固相反应能够进行，必须要按照相图理论找出生成物相稳定存在区域所相应的组成、温度、压力等条件，同时还要根据反应动力学理论设想有利的反应速度条件，然后安排实验研究工作。

固-固相反应中，固态反应物的显微结构和形貌特征对于反

应有很大的影响。例如，物质的分散状态（粒度）、孔隙度、装紧密度、反应物相互间接触的面积等对于反应速度的影响是很大的。因为固相反应进行的必要条件之一是反应物必须互相接触，将反应物粉碎并混合均匀，或者预先压制成团并烧结，都能够增大反应物之间接触的面积，使原子的扩散输运容易进行，这样会增大反应速度。例如， Fe_2O_3 和 NiO 作用生成镍铁氧体 NiFe_2O_4 的反应是在 700°C 下进行的，但是如果使用共沉淀的铁和镍的草酸盐作为原料，即使在 300°C 下进行热分解时，就会有 40% 的反应物发生反应，生成 NiFe_2O_4 。当反应物被粉细、被分解或者其结构正在被破坏的时候，或者当反应物处于相变温度时，反应物的活性特别大。因此，可以采取迴转窑焙烧的方式，在一定温度下进行固相反应，这样做可以强化反应过程。又如由 CoO 和 Al_2O_3 合成钴铝尖晶石时，当把反应温度规定在 1200°C 时，由于这时相当于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (立方) \rightarrow $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (六方) 的相转变温度，所以合成反应进行得特别快。

在非金属陶瓷功能材料的制备工艺中，固-固反应多半是在粉末或多晶状态下进行的。先用适当的方法将这些材料加工成型为所需要的形状，例如，在室温下，将微细的氧化物粉末在钢模中挤压成型，使粉末间的气孔率尽可能地降低，然后在高温下进行烧结过程中，通过微粒晶面间界间的扩散，发生固-固相间反应，导致烧结物件密度增大。烧结温度愈高，固相扩散进行得愈迅速，烧结件愈致密。烧结反应的推动力是粉粒总面积的减少，表面自由能相应地降低。在传统的硅酸盐陶瓷锻造工艺中，在粉晶晶粒之间，形成一些粘滞性硅酸盐熔体，它湿润着晶粒的表面，并加速固相中的扩散。在冷却时液相转变为玻璃态，把粉晶晶粒互相结合在一起，形成陶瓷器件。比起单晶反应来说，多晶反应的影响因素多，使得对多晶反应进行理论分析比较困难，但是仍可以总结出许多经验规律。将在 § 8-3、§ 8-4 和 § 8-5 加以讨论。

固溶反应和离溶反应也是属于固-固反应一类，这是指合金体系中，各组分形成固溶体或由固溶体中离析出纯组分的现象，后面这种反应和由过饱和溶液中析出沉淀的情况相似。钢铁的高温热处理、表面的渗碳 (carburization) 和脱碳 (decarburization) 是这类反应，对于固体的物理和机械性能有很大的关系。

玻璃的失透现象 (devitrification) 也是一种固-固反应。玻璃长期放置或长时间加热时，可能析出部分的结晶物相 (例如 CaF_2)，玻璃由透明变成乳白色。

§ 8-2 单一物相中的反应

如果按照反应物的物相数以及物相的均匀性来区分固相反应的话，可以把固相反应作如下的分类：

$\left\{ \begin{array}{l} \text{单一相中的反应} \\ \text{(Reactions in a single phase system)} \\ \text{多相反应} \\ \text{(Heterogeneous reactions)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{均相反应} \\ \text{(Homogeneous reactions)} \\ \text{非均相反应} \\ \text{(Inhomogeneous reactions)} \end{array} \right.$
---	--

单一相中的反应又可以区分为均相反应和非均相反应。均相反应是指在单一的固相中结构组元发生的局域的重排过程。例如，镍铝尖晶石 NiAl_2O_4 中的氧离子亚晶格构成四面体和八面体两种间隙， Ni^{2+} 和 Al^{3+} 在两种间隙中的分布状态是随温度而改变的；又如由于温度和压力的改变所引起的晶体内部弗伦凯尔缺陷的产生、湮灭和缺陷平衡的移动。非均相反应则是指在单一的固相中结构组元和化学成分发生局域流动。例如，由于氧分压的改变而引起 FeO 中空位和电子浓度的变化；又如在一些赝二元系中发生的化学的或交互的扩散过程，如 Ag-Au 、 MgO-NiO 、 AgBr-NaBr 等体系在退火时组分的扩散和平衡；在一些基质晶体中掺入少量同晶型的同类杂质的情况，也属于这种非均相反应。

我们先着重讨论均相反应。

在第六章里已经证明缺陷的平衡是随温度和压力而变化的。因此，一个原来处于热力学平衡状态的均相晶体，一旦其温度和压力改变了，那么其中缺陷的浓度就要变化并建立新的平衡。由于缺陷的类型不同，晶体内的反应可能有以下几种：（1）缺陷之间的反应；（2）缺陷和晶体中可以继续生长之处格位上的原子之间的反应。这里所说的晶体中可以继续生长之处，是指晶体的内界面和外界面以及位错等处；（3）缺陷和晶体外界面上组分之间的反应。严格地讲，只有第一种情况是属于均相反应的，后两种应该是非均相反应。这种晶体缺陷浓度重新建立平衡所需的时间叫做弛豫时间 τ 。弛豫时间决定于缺陷的迁移速度以及缺陷源和缺陷阱的几何排列。不论是缺陷的产生，还是缺陷之间或缺陷与组分原子之间的反应，都需要一定的活化能。

点缺陷之间的反应可以有三种不同的情况：（1）由于异种缺陷的无规运动或它们之间的引力，而使它们碰在一起，并结合成为正常的点阵粒子。例如，溴化银中弗仑凯尔缺陷之间的反应就属于这种情况： $Ag_i + V_{Ag}^{\cdot} = Ag_{Ag}^{\times} + V_i^{\cdot}$ ；（2）两个相似或不相似的缺陷碰在一起生成缺陷的缔合体。例如，在碱金属卤化物中，掺入的碱土金属离子和空位之间可以发生下列缔合反应： $Ca_K^{\cdot} + V_K^{\cdot} = [CaV]^{\times}$ ；（3）处于不同亚晶格上的离子互换位置的反应： $A_A + B_B = A_B + B_A$ ，即所谓错位反应；（4）离子电荷的改变： $A_A^{n+} + B_B^{m+} = A_A^{(n-1)+} + B_B^{(m+1)+}$ 。后面这两种反应，在制备具有可控电学和磁学性质的铁氧体过程中，起着重要的作用。

离子晶体通常是在高温下制备的，高温下缺陷平衡是能够迅速达到的。但是晶体总是在室温下使用的。当由高温冷却到室温时，缺陷平衡被冻结在某一点上，而我们知道晶体的光学、电学、磁学以及催化性能是由其中的点缺陷所规定的。因此，弄清楚晶体中缺陷的弛豫过程，制定合适的晶体退火的温度程序，对于制得具有指定性能的晶体是非常重要的。

以AgBr晶体中的弗仑凯尔缺陷的弛豫为例：

$$\begin{aligned} \text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times} + \text{V}_{\text{i}}^{\times} &= \text{Ag}_{\text{i}} + \text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot} \\ [\text{Ag}_{\text{i}}][\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}] &= K_F \end{aligned} \quad (8-4)$$

将(8-4)对时间 t 微分, 得

$$\frac{dc_{\text{Ag}_{\text{i}}}}{dt} = \frac{dc_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}}}{dt} = -K_1 c_{\text{Ag}_{\text{i}}} \cdot c_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}} + K_2 c_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}} \quad (8-5)$$

式中 c_i 是组分 i 的浓度, 以摩尔/厘米³ 为单位。由上式可以看出, 弗仑凯尔缺陷对的湮灭速度是和间隙离子与空位聚在一起的频率成正比, 也就是和相应缺陷浓度之乘积成正比。对于弗仑凯尔缺陷来说, $c_{\text{Ag}_{\text{i}}} = c_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}}$, 在一般情况下, 缺陷浓度也比较低, 所以格位位置上银离子的浓度 $c_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}}$ 近于保持一个常数, 因此(8-5)式可以改写为:

$$\frac{dc_{\text{Ag}_{\text{i}}}}{dt} = -K_1(c_{\text{Ag}_{\text{i}}}^2 - K) \quad (8-6)$$

$$K = c_{\text{Ag}_{\text{i}}}^2 \quad (\text{平衡})$$

式中 $c_{\text{Ag}_{\text{i}}}^2$ (平衡) 是平衡条件下, 处于间隙位置上的 Ag_{i} 离子的浓度。因为当晶体达到平衡时, $dc_{\text{Ag}_{\text{i}}}/dt = 0$, 则由(8-5)式得:

$$\begin{aligned} K_1 c_{\text{Ag}_{\text{i}}} \cdot c_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}} &= K_2 c_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}} \\ \frac{c_{\text{Ag}_{\text{i}}} \cdot c_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}}}{c_{\text{Ag}_{\text{Ag}}^{\times}}} &= \frac{K_2}{K_1} \\ c_{\text{Ag}_{\text{i}}}^2 &= \frac{K_2}{K_1} = K \end{aligned} \quad (8-7)$$

我们考虑这种均相反应的两种极限情况:

(1) 当两种缺陷 Ag_{i} 和 $\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}$ 相距 r_{1-2} 时, 它们之间的静电引力与温度给予的热能 kT 相比要小得多, 因而可以忽略不计时, 即 $e_1 e_2 / \epsilon \epsilon_0 r_{1-2} \ll kT$ 时, 我们可以得到关于 K_1 的近似式为:

$$K_1 = 4\pi a (D_{\text{Ag}_{\text{i}}} + D_{\text{V}_{\text{Ag}}^{\cdot}}) N_0 \quad (8-8)$$

上式中的 ϵ 和 ϵ_0 分别是相对的和绝对的介电常数, a 是一个稍大于

缺陷之间即将互相作用湮灭时的距离, N_0 是洛希密特(Loschmidt)数。(8-8)式只适用于缺陷浓度很低时的情况, 即 $N < 10^{-9}$ 时。

(2) 当缺陷之间的静电作用与 kT 相比不能忽略时, K_1 可以表示为:

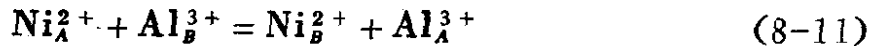
$$K_1 = 4\pi(D_{A_i} + D_{V_{A_i}})N_0 \frac{e_1 e_2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \quad (8-9)$$

对(8-5)式积分, 可以得到缺陷平衡的瞬时偏离值。经过足够时间, 积分值将与 $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ 成正比。弛豫时间 τ , 可以表示为:

$$\tau = \frac{1}{2K_1 K^{1/2}} \quad (8-10)$$

将数值代入(8-10)式, 对 AgBr 来说, 可以粗略地估计, 即使是在室温下, 弗仑凯尔的弛豫时间也是毫秒级。

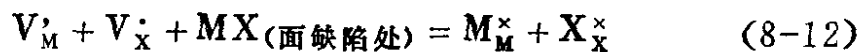
对于亚晶格上离子的错位反应, 可以举出镍铝尖晶石 NiAl_2O_4 中发生的下列反应为例:



注脚 A 和 B 表示由氧离子的面心立方紧密排列时, 所形成的四面体和八面对称体中的空隙位置。这种离子错位重排可能是由于温度的突然变化引起的。错位反应的平衡常数 $K(T) = \exp(-\Delta G^0/RT)$ 显然是随温度而变化的。由光吸收实验测得的 Ni_A^{2+} 和 Ni_B^{2+} 的浓度, 求得 ΔG^0 约为 -2.6 千卡。

下面我们简单地讨论一下单一物相中的非均相反应。

当温度和压力突然变化时, 晶体内部的点缺陷与处于晶体的内界面、外界面或位错面上的格点原子之间发生反应。例如在一个具有肖特基缺陷的晶体里, 可能发生下列反应:

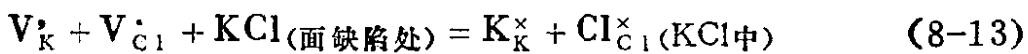


此式的意思是: 晶体内部过量的肖特基空位缺陷和晶体面缺陷处

的格位分子作用，生成正常的格位离子。

还有另一种情况，当初始与晶体MX处于平衡的X₂的分压突然改变时，则在晶体表面上就形成新的缺陷浓度。其结果是由表及里地在晶体内部形成了缺陷浓度梯度变化。最后由于扩散作用，这种浓度梯度逐渐变得均匀。以上两种情况都是属于单一物相中的非均相反应。我们将列举个实例来说明第一种情况。

当KCl晶体的温度突然下降，则晶体内部的肖特基缺陷的数目就变成过饱和。通过下列反应可以达到新的缺陷平衡：



设想这个非均相反应是在一些无限延伸的层状的薄板上进行，则两种空位缺陷在阳离子和阴离子亚晶格中的离子流可表示为：

$$J_- = - \frac{c_{V_K^\bullet} D_{V_K^\bullet}}{RT} \cdot \text{grad } \eta_{V_K^\bullet} \quad (8-14)$$

$$J_+ = - \frac{c_{V_{Cl}^\bullet} D_{V_{Cl}^\bullet}}{RT} \cdot \text{grad } \eta_{V_{Cl}^\bullet}$$

式中 η_i 是缺陷*i*的电化学势， $\eta_i = \mu_i + Z_i F \phi$ ，由于必须保持电中性，所以 $c_{V_K^\bullet}$ 和 $c_{V_{Cl}^\bullet}$ 的局域浓度在任何时候都必须相等。因此 J_- 和 J_+ 也必须相等。这时可以忽略扩散电位 ϕ 。

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$

$$J = J_- = J_+ = - \frac{2D_{V_K^\bullet} D_{V_{Cl}^\bullet}}{D_{V_K^\bullet} + D_{V_{Cl}^\bullet}} \cdot \frac{dc_{V_K^\bullet}}{dx} \quad (8-15)$$

式中 $\frac{2D_{V_K^\bullet} D_{V_{Cl}^\bullet}}{D_{V_K^\bullet} + D_{V_{Cl}^\bullet}}$ 是化学扩散系数 \bar{D} 。

根据费克第二扩散定律 $\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ ，则

$$\frac{\partial c_{V_K^\bullet}}{\partial t} = - \frac{2D_{V_K^\bullet} D_{V_{Cl}^\bullet}}{D_{V_K^\bullet} + D_{V_{Cl}^\bullet}} \frac{\partial^2 c_{V_K^\bullet}}{\partial x^2} \quad (8-16)$$

按照前面所假设的体系扩散的几何图象，层状薄板的厚度为 $2a$ ，则初始和边界的条件为：

$$\begin{aligned} c &= c(0); & -a \leq x \leq +a; & t = 0 \\ c &= c(\text{平衡}); & x = \pm a; & t > 0 \end{aligned}$$

此方程的解是：

$$\begin{aligned} \frac{c - c_0}{c_\infty - c_0} &= \left(1 - \frac{4}{\pi}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \\ &\cdot \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4} \frac{\bar{D}t}{a^2}\right] \\ &\cdot \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \frac{x}{a}\right) \end{aligned} \quad (8-17)$$

当时间大于 $3a^2/2\pi^2\bar{D}$ 时，只取级数的第一项也不会带来很大的误差。弛豫时间则为：

$$\tau = \frac{4a^2}{\pi^2 D_{v_K}, D_{v_{C1}}} (D_{v_K} + D_{v_{C1}}) \quad (8-18)$$

弛豫时间跟薄层晶面间距 $2a$ 的平方成正比。如果一种空位的扩散系数大于另一种很多时，则在分母中保留较小的那种扩散系数。即弛豫时间跟扩散速度慢的那种缺陷的扩散系数成反比。

§ 8-3 多相体系中的反应

这类多相体系的反应中最简单的一种是：两个固相 A 和 B 作用生成一个固相 C 。 A 和 B 可以是元素，也可以是化合物。 A 和 B 之间被生成物 C 所隔开，在反应过程中，原子或离子穿过各物相之间的界面，并通过各物相区，形成了原子或离子的交互扩散。整个反应的推动力是反应物和生成物之间自由能之差。本节只讨论晶体或单晶体之间的反应，反应熵很小，反应界面也小，

反应速度慢，单位时间内放热很少，因此，可以认为是等温反应。但是反应界面较大的粉末物质的反应则大不相同。由于反应放热多，而使反应速度加快。反应热一部分传导到晶体的内部，一部分通过辐射或对流传导到周围的气相中。

我们列举尖晶石类三元离子化合物的生成反应为例，来讨论多相反应。尖晶石的晶体构造比较简单，基本上是由面心立方密堆积的氧原子亚晶格构成，这种亚晶格的四面体或八面体间隙被阳离子所占据。尖晶石是一类重要的技术晶体，如各种铁氧磁体是电子工业中控制和电路元件，铬铁矿型 FeCr_2O_4 的耐火砖大量地用于炼钢炉，因此，尖晶石的生成反应是已被充分研究过的一类多相固体反应。这类反应的方程的通式可以写成下式：



为了对这类反应进行理论上的讨论，需要作以下的假定：

- (1) 反应物和产物的密度等于它们的理论密度，也就是说它们是致密的，它们之间的接触良好；
- (2) 只有一种产物 AB_2O_4 ；
- (3) 反应是在等温下进行；
- (4) 在反应层中及在物相界面上保持着局域的热力学平衡。在这些假定下，当我们已知反应的自由能和参加反应的离子的扩散系数时，便可以计算反应速度。

图(8-4)表示了几种可能的反应机理，其中有三种机理是认为氧通过气相运输，有一种认为氧是经过固相运输。但是当考虑到氧离子的扩散比起阳离子扩散要慢得多，可以忽略，而且反应物质接触紧密，气相不能进入，因此，就排除了氧气通过气相参加反应的可能性，于是只剩下一种可能的反应机理，即图8-4(d)所示的那种通过两种阳离子的相对扩散而进行的反应。

尖晶石的生成反应是一种多相反应，反应物的离子的扩散需要穿过相的界面以及穿过产物的物相。反应产物中间层形成之后，反应物离子在其中的扩散便成为这类尖晶石型反应的控速因素，例如， $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ ，这个反应的活化能为92千卡/摩尔，其他尖晶石型的反应活化均较大，便是证明。当产物

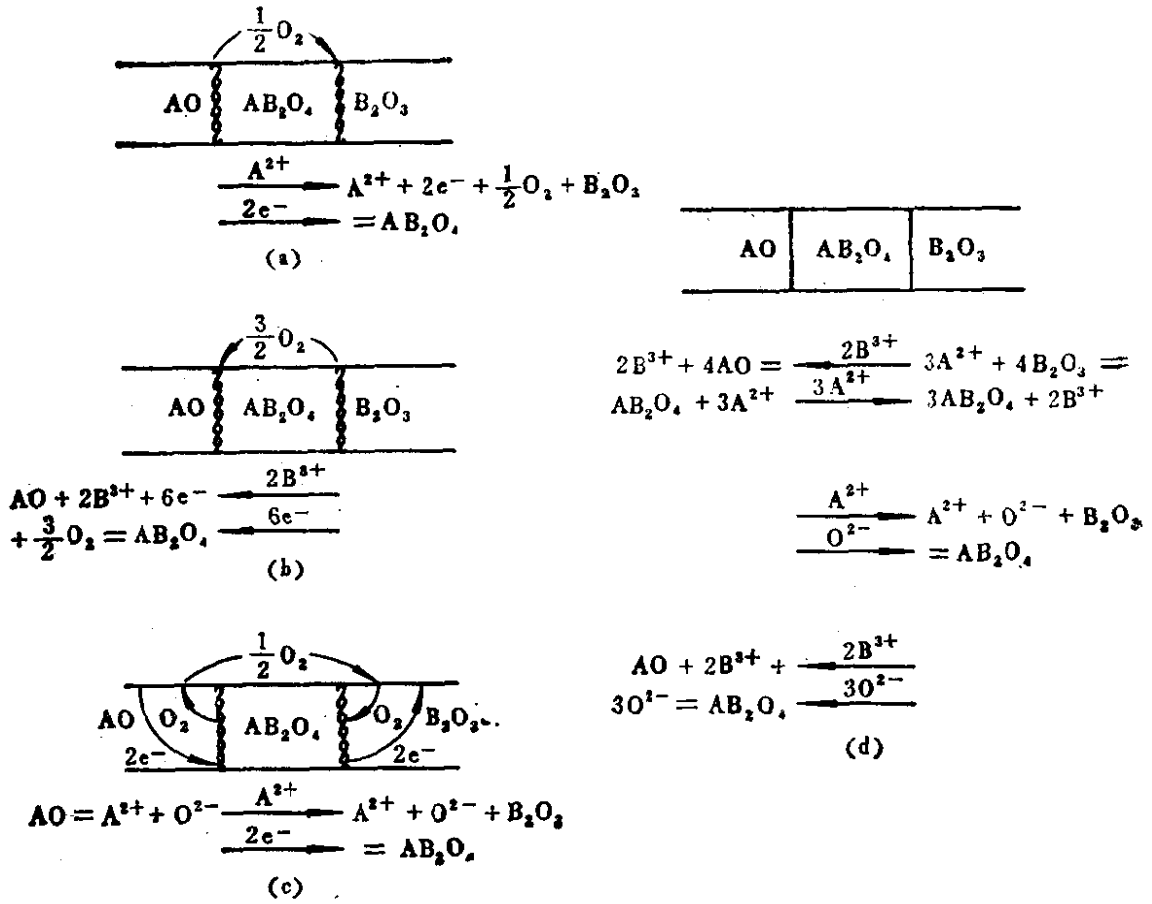


图8-4 尖晶石生成反应 $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$ 的几种可能的反应机理和相间反应

AB_2O_4 的物相层厚度增大时，它对离子扩散的阻力将大于相的界面的阻力。最后当相界面的阻力小到可以忽略时，相界面上就达到了局域的热力学平衡，这时界面上组分的活度就不再会有突跃的变化。对于尖晶石而言，在 1200°C 以上当产物相层的厚度 Δx 达到 $1\mu\text{m}$ 时，体系就处于这种状态。这时实验测得的反应速率遵守抛物线定律，可以解释为：第一，在界面上存在着局域的热力学平衡，热力学变量都固定不变，局域的缺陷浓度也固定不变。因此，在反应层中形成了一个均匀的缺陷浓度梯度，这个浓度梯度和反应层厚度 Δx 成反比。这表明决定反应速度的是离子流，离子流 $J_i \propto \frac{1}{\Delta x}$ 。因为 J_i 也与反应层厚度的瞬时增长速度 $d\Delta x/dt$ 成正比，所以可得

$$\frac{d\Delta x}{dt} \propto \frac{1}{\Delta x} \quad (8-20)$$

对此式积分便得到抛物线增长定律

$$\Delta x^2 = 2\bar{k}t \quad (8-21)$$

\bar{k} 就是实际反应速度常数。由NiO和Al₂O₃合成NiAl₂O₄的抛物线型增长的图解如图8-5所示。

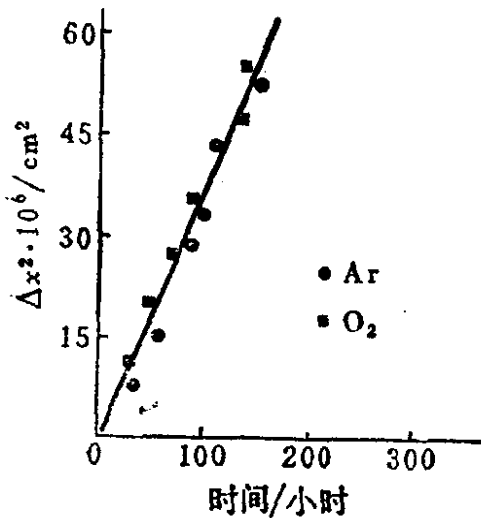


图8-5 在1300°C时,由NiO和Al₂O₃合成NiAl₂O₄时反应层厚度的增长随时间变化。

当参加反应的物质具有多孔状或是多晶体时,气相沿晶粒间界、内层表面位错以及通过孔隙而进行的扩散,将会影响到反应速率。

尽管硅酸盐的生成反应早已应用到陶瓷材料的生产上,但是由于下列几个原因,关于由SiO₂和金属氧化物生成硅酸盐的反应机理和动力学的基础研究,远不如尖晶石反应那样多、那样清楚: (1) 硅酸盐反应的速率

很慢; (2) 没有合适的放射性同位素可用作扩散实验的示踪原子; (3) 硅酸盐呈现出多种多样的不同的结构。硅酸盐是由

(SiO₄)⁴⁻ 这样的阴离子集团按不同的方式组成的,阳离子镶嵌在其中。由于阴离子集团的个儿大,它不可能作为一个单位沿晶体点阵移动。可以想象阳离子是活动最快的离子,因此,阳离子不会是决定反应速率的离子。再者,在阴离子集团中,单个离子的键合具有共价性质,结合很牢固。因此,硅酸盐生成的机理最后就要决定于:到底是氧离子还是硅离子扩散较快。反应速度既不决定于扩散最快的离子(因为反应要求离子流成对地输运以保证电中性),也不决定于最慢的离子,而是决定于扩散速度居中的离子。目前,尚无足够的实验数据来确定控制反应速度的到底是氧

还是硅离子的扩散。

有人根据对某些硅酸盐的导电性质与氧的分压有关，提出了原子氧的扩散机理的假设，如图8-6所示。

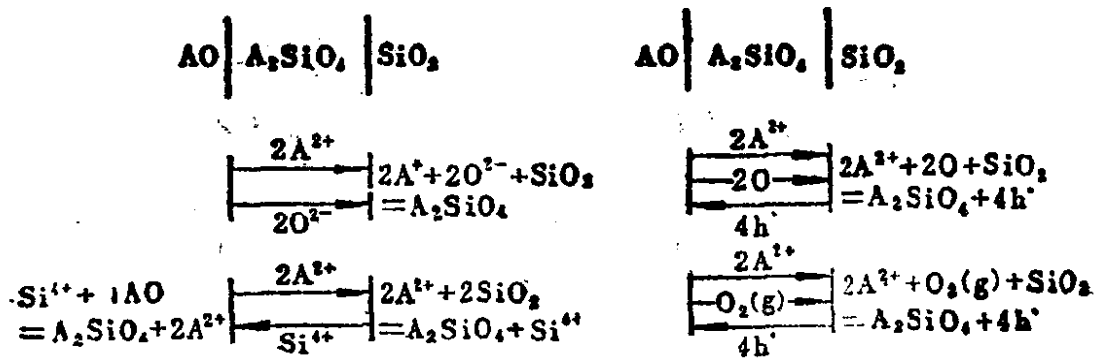


图8-6 简单的正硅酸盐生成反应的机理

§ 8-4 粉末反应

京德(Jander)首先提出了关于粉末反应的动力学方程。他为了推导出动力学方程，对反应体系做了一些简化处理，把体系看作是反应物A的大小等同的圆球分散在连续的反应物B的介质中，并假定在A微粒的表面上生成产物P的壳层厚度是遵守抛物线增长规律。设x为A转变为产物的量的百分数，也可以看作是反应进行程度的百分数，r_A是A颗粒初始的半径，可以得到下列的方程：

$$r_A^2 [1 - (1 - x)^{1/3}]^2 = 2\bar{k}t \quad (8-22)$$

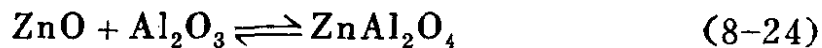
式中 \bar{k} 是实际的抛物线速率常数。我们应注意到在推导出这个方程时，曾经忽略了一些基本的地方，必须加以修正：(1)抛物线增长是适合于一维的扩散控制反应的，而并不一定适合球形对称

的反应，顶多它只能适用于反应初始阶段， $\Delta x \ll r_A$ 时的阶段；

(2) 在上述(8-22)式中沒有考虑到反应物和产物的摩尔体积的差别；(3) A 颗粒完全被 B 所包裹着这个假定，只是在 r_A/r_B 的比值很大时才能成立。卡特(Carter)考虑到以上不完善的地方，提出了另一个粉末反应的动力学方程：

$$\begin{aligned} & [1 + (z-1)x]^{2/3} + (z-1)(1-x)^{2/3} \\ & = z + 2(1-z) \frac{kt}{rA^2} \end{aligned} \quad (8-23)$$

式中的 z 是由单位体积反应物 A 生成的产物的体积。图 8-7 表示下列反应的实验值和按卡特方程的计算值。结果证明卡特方程是正确的，甚至当反应进行到完全的程度($x = 100\%$)时，实验值和计算值也是吻合的。



应该指出：这个反应是在 1400°C 的高温下，在充满 ZnO 的坩埚中悬浮一些大小相同的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒进行的，实际是当 Al_2O_3 微粒被活度 $a_{\text{ZnO}} = 1$ 的 ZnO 蒸气的包围下进行的，是一个气-固相反应。但是京德或卡特方程的确能圆满地解释许多粉末反应，因此，就必须假定：在高温下，反应物的颗粒表面上扩散是很快的，或者反应物之一的蒸发速度很快，能保证其蒸气充分包围着另一反应物的表面，也就是说，粉末反应可能是按照气-固相反应的方式进行的。有人做了下面实验来证实粉末反应的这种机理。利用热天平将 Al_2O_3 单晶体悬浮在 ZnO 坩埚的里面，使得反应 $\text{ZnO}(\text{气}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{固}) = \text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{固})$ 仅仅是在 ZnO 的蒸气中进行；结果发现这样一个反应的速度常数，完全和固-固反应 $\text{ZnO}(\text{固}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{固}) = \text{ZnAl}_2\text{O}_4(\text{固})$ 的速度常数一致。从另一方面也可以证明，如果粉末反应中，不是由于表面上扩散迅速或通过气相运输，使得反应物之一的活度保持恒定，那么反应的动力学不仅要受 r_A/r_B 比值的影响，而是还要受 r_A 和 r_B 的绝对值的影响。

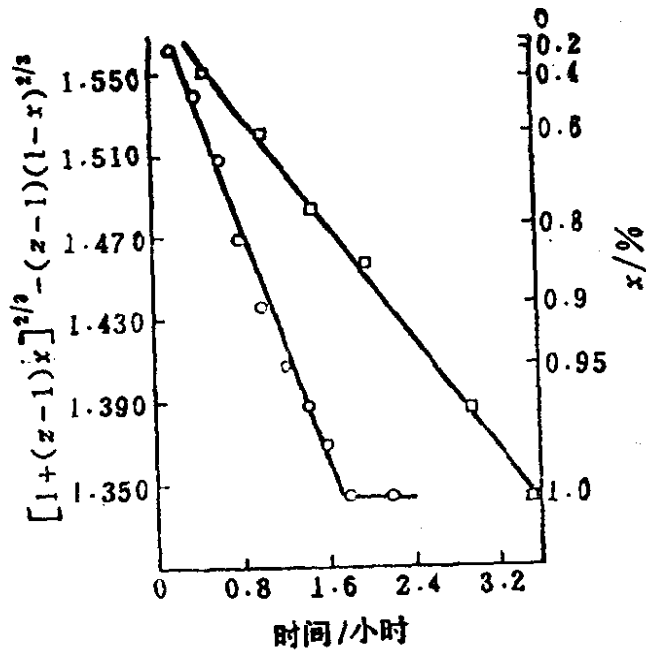


图8-7 卡特方程的证明，在1400°C和空气中 Al_2O_3 球形微粒与 ZnO 的反应。○— $r_A = 19\mu\text{m}$ ，□— $r_A = 25\mu\text{m}$ 。

因为当 r_A 大到超过一定限度时， A 颗粒本身就要互相接触，不再可能被 B 包围着，反应也就不能按照上述动力学方程进行了。在较低的温度下进行粉末反应时，反应物粒度的大小和粒度分布、装紧程度、接触面积等就变得重要了，在推导反应动力学方程时，必须考虑进去。

§ 8-5 烧结反应

烧结反应是将粉末或细粒的混合材料，先用适当的方法压铸成型，然后在低于熔点的温度下焙烧，在部分组分转变为液态的情况下，使粉末或细粒混合材料烧制成具有一定强度的多孔的陶瓷体的过程。这种烧结反应也是我国古代已有的化学工艺技术，例如，陶瓷器皿和工具、建筑用的砖瓦等的生产就是运用烧结反应。以硅酸盐为基质材料的陶瓷生产，是将天然陶土粉细，掺水，和成面团，然后塑制成各种器皿或用具的形状，放入窑内，在适当温度下加热。这时混合物中的一部分组分（如粘土成分）

转变为粘滞状态的液体，湿润着其余的晶态细粒的表面，经过物相之间物质的扩散，把细粒状态的成分粘结起来。冷却时，粘滞状态的液相转变为玻璃体。最后形成的陶瓷体的显微结构中包含有玻璃体、细粒晶体和孔隙。为了保证烧成的陶瓷器件具有足够的强度和致密度，并保持最初塑制时的形状，需要适当控制陶土的配料组成、粒度以及烧结温度和时间等。现代工业技术中使用的高熔点金属材料、硬质合金、高温耐热材料等都是利用粉末烧结反应制备或合成的。

烧结过程中，物质在微晶粒表面上和晶粒内发生扩散。烧结反应的推动力是微粒表面自由能的降低。例如，两个互相接触的微粒，各都具有较大的表面能，当加热到它们熔点以下的温度时，颗粒内物质发生移动，表面能减少，当两个微粒互相熔合时，它们的总表面积逐渐减少，表面能也随之逐步降低，趋向于表面积达到极小、表面能也达到极小的状态，即两颗微粒最终熔合成一个颗粒的极限状态。但是在烧结温度而不是熔融的温度的条件下，这种总表面积最小的极限状态是难以达到的。实际上经过烧结反应所得到的是一种亚稳态的烧结体，它是一种包含有大量数目晶态微粒和气孔的集合体，其中还存在有许多晶粒间界。烧结体的物理性质与单晶体或玻璃体完全不同。

例如图 8-8 所表示的四个直径均为 R 的等径圆球晶粒的烧结过程模型。设圆球晶粒的表面能是各向同性。当由状态(a)经过状态(b)和(c)最终达到状态(d)时，烧结过程百分之百地进行到底，即达到总表面积变为最小，晶粒间界完全消失，表面能降低到极小的极限状态，过程的自由能变化可表示为：

$$\Delta G_{(a) \rightarrow (d)} = -8\pi\gamma(2 - 2^{1/3})R^3$$

设 $R = 1\mu\text{m}$ ， $\gamma = 1000\text{erg}/\text{cm}^2$ ，则 $\Delta G_{(a) \rightarrow (d)} = -2 \times 10^{-4}\text{erg}$ 。当烧结过程由状态(a)只进行到状态(c)时，假定晶粒间界的表面能 $\gamma_{\text{gb}} = \gamma/2$ ，状态(c)的气孔率为10%，则表面自由能的变化 ΔG_s 和晶粒间界自由能的变化 ΔG_{gb} 的值分别为 $-0.9 \times 10^{-4}\text{erg}$

和 $-3.2 \times 10^{-4} \text{erg}$ 。由此可以推算出一摩尔 R 为 $1\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的微晶粒经过烧结转变为一个完整的球体时，自由能的变化 $\Delta G = -19 \text{cal/mol}$ 。这个数值表明，物理过程所伴随的自由能变化值比起化学反应所产生的自由能改变要小得多。

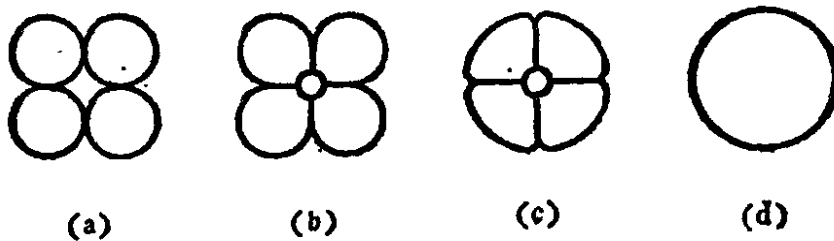
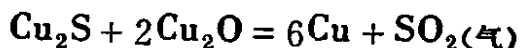
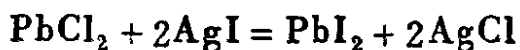
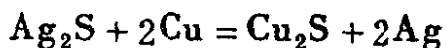
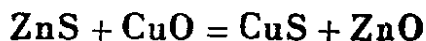


图8-8 四个等径圆球晶粒的烧结过程模型

§ 8-5 固相的复分解反应

固相复分解反应的形式是：反应物1 + 反应物2 = 产物1 + 产物2。例如：



(8-25)

根据反应体系的热力学、根据各种离子在各物相中的迁移度，以及根据各反应物质的交互溶解度，可以认识这类反应的机理。乔斯特(Jost)和瓦格纳(Wagner)规定了复分解反应的两个条件：在 $\text{AX} + \text{BY} = \text{BX} + \text{AY}$ 这个类型的反应中，参加反应的各组分之间的交互溶解度很小；阳离子的迁移速度远远大于阴离子的迁移速度。他们提出反应的模型如图8-8所示。

乔斯特模型[图8-9(a)]认为，反应物AX和BX是被产物BX和AY所隔开。由于阳离子扩散得比较快，因此，BX形成一致密的

层紧贴在AX上，AY形成一致密层紧贴在BY上。只有当A⁺能在BX层中溶解并能在BX层中迁移时，B能在AY层中溶解并迁移时，反应才能继续进行。要想定量地讨论这个机理是比较困难

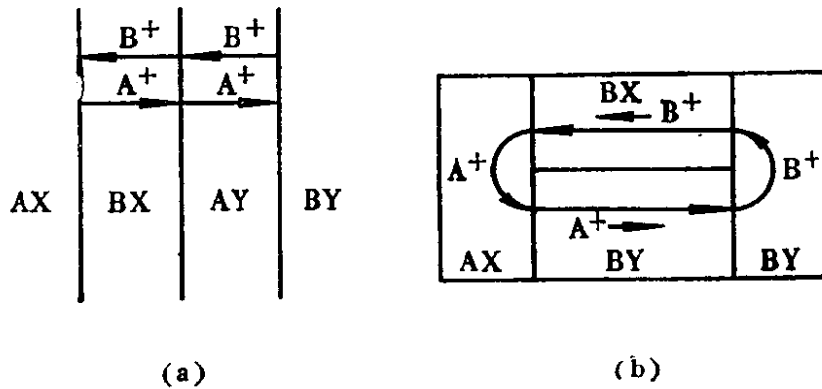


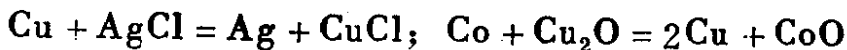
图8-9 固态复分解反应的机理

(a) 乔斯特提出的双层模型

(b) 瓦格纳提出的镶嵌式模型

的。例如，如果BX/AY物相界面处于局域的平衡，那么就有四个组分和两个物相，这就意味着在给定的温度和静压力下，还需要再确定两个独立的热力学变量，才能推导出扩散流的方程，评价其反应动力学。在AX/BX或AY/BY界面的平衡中，则只需要再确定一个独立的变数。乔斯特利用这种模型研究过下列反应： $\text{PbS} + \text{CdO} = \text{CdS} + \text{PbO}$ 和 $\text{ZnS} + \text{CdO} = \text{CdS} + \text{ZnO}$ 及 $\text{AgCl} + \text{NaI} = \text{NaCl} + \text{AgI}$ 。

瓦格纳则认为：在AY中一个杂原子B的溶解度和迁移率均很小；同样，在BX中杂原子A的溶解度和迁移率也很小。因此乔斯特模型的反应速度是很低的。所以瓦格纳提出了另一种镶嵌式模型，即复分解反应所生成的两个产物构成两个镶嵌块，如图8-9(b)所示。阳离子只在它自己所组成的晶体中运动，因此扩散速度很快。瓦格纳认为下列置换反应符合这种反应模型：



还有一种固体电化学反应的模型如图8-10所示。它解释了下

列两个固体复分解反应，其中第一个反应还有气体产物产生。

$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2(\text{气})$; $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Ag}$ 。这两个反应都伴随有电化学反应，原电池的电势是反应的推动力。

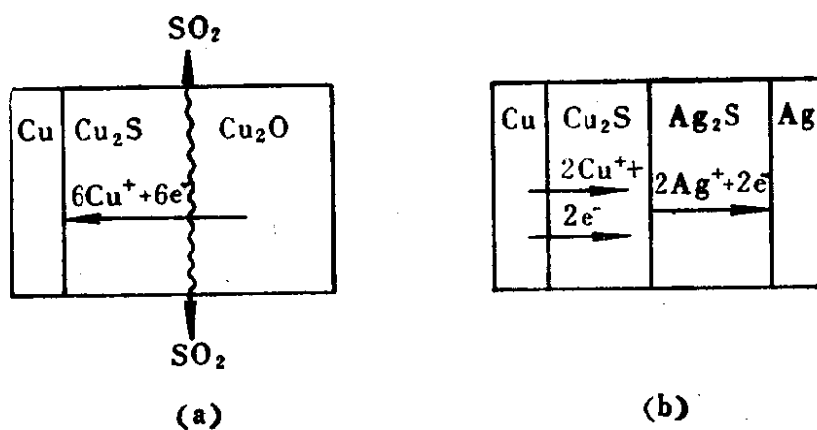
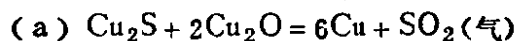


图8-10 两个固体电化学反应的模型



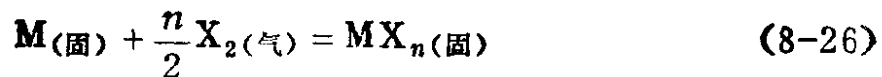
§ 8-7 有气体参加的固相反应

有气体参加的固相反应主要有金属锈蚀反应 (tarnishing reaction) 或氧化，化学气相输运反应 (chemical vapor transportation)，无机微粒的气相合成等。

锈蚀反应是指气体作用于固体 (金属) 表面，生成一种固相产物，这样就在反应物之间形成一种薄膜相。所以在锈蚀反应的最初阶段，因为气体分子和金属表面可以充分接触，反应速度很快。但当锈蚀产物 (如氧化物) 的物相层一旦形成之后，它就成为一种阻挡金属离子和氧离子互相扩散的势垒，反应的进展就决定于这个薄膜相的致密程度。如果是疏松的，它不妨碍气相反应物穿过并达到金属表面，反应速度与薄膜相的厚度无关；如果是致密的，则反应将受到阻碍，受到包括薄膜层在内的物质输运速度的限制。锈蚀反应过程包括有气体分子扩散，金属离子的扩

散，缺陷的扩散和电离，电子和空穴的迁移，以及反应物分子之间的化学反应等。锈蚀反应产物的薄层既起着一种固体电解质的作用，又起着一种外加导体的作用。

金属的锈蚀反应可以表示为：



式中的 X_2 可以是氧、硫、卤素等电负性大的物质。这样一类反应的反应速度到底遵守什么样的规律，决定于下列各种因素：(1) 金属的种类；(2) 反应的时间阶段；(3) 金属锈蚀产物的致密程度；(4) 温度；(5) 气相分压；等等。对于一维的实验几何模型来说，已经观察和总结出下列一些形式的反应速率公式，式中的 x 代表在反应时间 t 内锈蚀产物的质量。

对于薄层（层厚 $< 100\text{nm}$ ）生成而言，有四种规律：

- (1) 立方规律 $x^3 = K_c t$
- (2) 对数规律 $x = K_1 - K_2 \ln t$
- (3) 对数倒数规律 $\frac{1}{x} = K'_1 - K'_2 \ln t$
- (4) 抛物线规律 $x = \sqrt{2At}$

对于厚层（层厚 $> 100\text{nm}$ ）生成而言，有两种规律：

- (1) 直线规律 $x = Bt$ （由 $\frac{dx}{dt} = B$ 导出）
- (2) 抛物线规律 $x = \sqrt{2At}$ （由 $\frac{dx}{dt} = \frac{A}{t}$ 导出）

这些规律也可以表示如图8-11。

锈蚀反应理论必须能对这些反应速率与时间的关系作出解释，并且用简单的物理化学量表示出其中的速度常数。应该指出：这些关系式只是一些极限情况，而实际的反应情况要复杂

些，如果一个实际反应中包含有两个或更多的这些基本的过程在内，那么就不可能用一个简单的速率方程来表示它。例如，在反应进行时，锈蚀薄层产生裂隙或者局部发生剥落，则反应的速率就会改变。

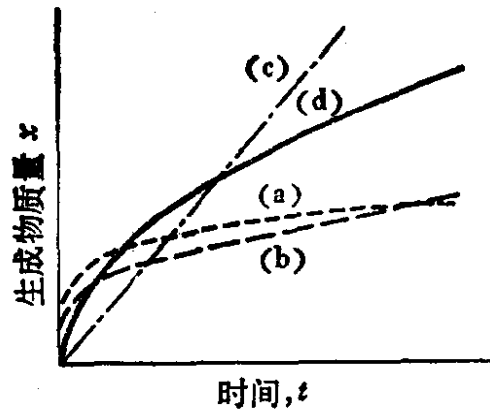


图8-11 气-固反应的几种速率规律图解
 (a)对数规律 (b)对数倒数规律
 (c)直线规律 (d)抛物线规律

金属氧化的抛物线型的反应速率规律，是金属腐蚀反应的最普遍的的动力学规律，即生成的金属氧化物膜的厚度 x 跟反应时间的关系为：

$$\Delta x^2 = 2kt \quad (8-27)$$

这个规律可以用瓦格纳的锈蚀理论来阐明。瓦格纳对金属氧化反应提出以下的假设和模型：金属与外界的氧作用，生成一层致密的氧化物膜，牢固地附着在金属上。在整个氧化反应过程中，在 M/MO 和 $MO/O_2(\text{气})$ 的两个界面上，以及在 MO 产物膜层中，始终保持着热力学平衡。在反应过程中，由于在两个界面处，各组分的化学势不同，推动了离子和电荷载流子（电子与空穴）穿过 MO 层而形成扩散流，产生物质的运输。又由于各组分的扩散速度不同，在 MO 层中形成扩散电势和电势梯度。反应机理如图8-12所示。

瓦格纳利用扩散流方程

$$J_i = - \frac{D_i c_i}{RT} \frac{d\eta_i}{dx} \quad (8-28)$$

以及电中性条件（以消除扩散电势），推导出速率常数 k 的方程：

$$k = \frac{1}{Z_M F^2} \int_{\mu_M^{(O_2)}}^{\mu_M^0} t_{\text{电子}}(t_{\text{离子}} + t_0) \sigma d\mu_M \quad (8-29)$$

式中的 Z_M 是金属离子的价态， $t_{\text{电子}}$ 、 $t_{\text{离子}}$ 和 t_0 分别是电子、金属离子和氧离子的迁移数， σ 是 MO 层的总电导率。迁移数和电导率可以用扩散系数代替：

$$k = \frac{2}{RTV_{MO}} \int_{\mu_M^{(O_2)}}^{\mu_M^0} t_{\text{电子}}(D_M + D_O) d\mu_M \quad (8-30)$$

对于二价过渡金属的锈蚀（生成 NiO, CoO, FeO 等）， $t_{\text{电子}}$ 等于 1，因此，实际锈蚀反应的速度常数 \bar{k} 为：

$$\bar{k} = \frac{1}{RT} \int_{\mu_M^{(O)}}^{\mu_M^0} (D_M + D_O) d\mu_M \quad (8-31)$$

阴离子的扩散比阳离子的扩散小得多 ($D_O \ll D_M$)，可以忽略，因此，上述 (8-31) 式可以简化为：

$$\bar{k} = \bar{D}_M \frac{|\Delta G_{MO}|}{RT} \quad (8-32)$$

式中 \bar{D}_M 为金属离子的平均扩散系数。(8-32) 式的物理化学意义是很清楚的：锈蚀反应的速度常数 \bar{k} 跟控速组分的平均扩散系数与反应推动力（表示为氧化物生成自由能 ΔG_{MO} ）的乘积成正比。式中的 ΔG_{MO} 只是以和温度 T 的比值出现，这是因为离子沿化学势梯度的扩散流，只相当于温度所引起的离子无规运动的一部分。

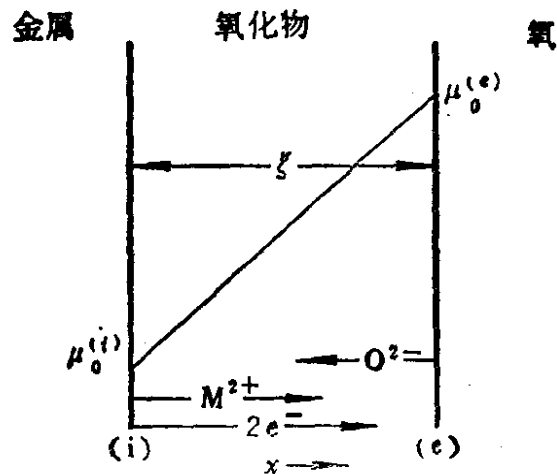
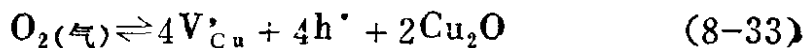


图8-12 金属氧化反应的模型

下面我们运用固体中缺陷的理论,讨论两个锈蚀反应的实例。

对于 $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$ 这样一个锈蚀反应,在氧化膜 Cu_2O 中,以空穴导电为主,存在着 V'_{Cu} 和空穴,在 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的界面上,



在 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 的界面上,



根据质量作用定律, (8-33) 反应的平衡常数式可写作:

$$[V'_{\text{Cu}}]^4 [p]^4 = K p_{\text{O}_2} \quad (8-35)$$

如果假定 $[V'_{\text{Cu}}] = [p]$, 则

$$[V'_{\text{Cu}}] = [p] = \text{常数} \times p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{8}} \quad (8-36)$$

因为 Cu_2O 中电导率与空穴浓度成正比, 因此, 可预测

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{8}} \quad (8-37)$$

瓦格纳和格林瓦尔德(Grünwald) 还在 1000°C 和氧气压介于 3.0×10^{-4} 和 8.3×10^{-2}

大气压之间,对金属铜进行了表面氧化实验,测定了试样的电导率和迁移数,求得了氧化反应的速度常数和氧压的 $1/7$ 方成正比,如图 8-13 所示.这些实验结果均表明金属表面的氧化反应中, O_2 通过氧化物层的扩散是控速的步骤。

我们再列举溴蒸气与金属银的反应为例,

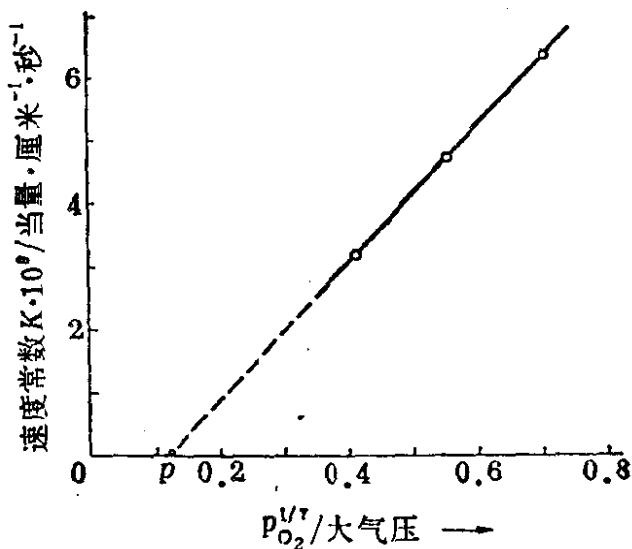


图8-13 $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}$ 反应的速度常数与 p_{O_2} 的关系, 图中 p 点是 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ 上氧的平衡压。

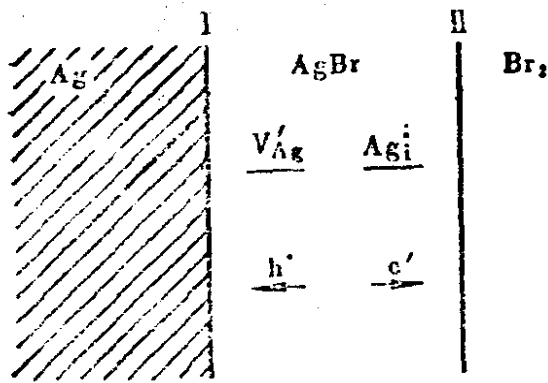


图8-14 Br_2 在Ag上的锈蚀反应

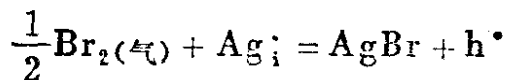
讨论气-固相反应,如图8-14所示。一块金属银在溴气作用下,表面生成一层AgBr膜。反应的继续进行与溴的气压、金属银中的本征缺陷和杂质缺陷以及电子空穴的运动有关。实验测定的结果表明:

- (1) 反应速度常数与 p_{Br_2} 的平方根成正比,即 $K \propto p_{\text{Br}_2}^{1/2}$,
- (2) 当金属银中掺杂有Cd、Zn、Pb等杂质时,反应速度要比纯银的反应速度慢;
- (3) 当在AgBr物相层中压入一个铂网,并将铂网与银块之间短路时,锈蚀反应的速度约增大两个量级。

因为AgBr是一个离子导体,我们可以用银的间隙缺陷 Ag_i 和空位缺陷 V'_{Ag} 以及电子-空穴的存在和运动来说明上述实验结果。 Br_2 与Ag可能发生下列反应:



$$K_1 = [\text{V}'_{\text{Ag}}] \cdot p / p_{\text{Br}_2}^{1/2} \quad (8-38)$$



$$K_2 = p / [\text{Ag}_i] \cdot p_{\text{Br}_2}^{1/2} \quad (8-39)$$

在AgBr层中产生弗伦凯尔缺陷: $0 = \text{V}'_{\text{Ag}} + \text{Ag}_i$

$$K_F = [\text{V}'_{\text{Ag}}][\text{Ag}_i] \quad (8-40)$$

因为空穴不断地由界面II向界面I运动, Ag_i 不停地由界面I向界面II扩散,所以反应(8-38)和(8-39)就继续地进行。因为空穴扩散的速度较慢,所以是控速反应的步骤。空穴扩散的速度决定于界面I和界面II上 Br_2 的浓度差 ${}^{\text{II}}p_{\text{Br}_2} - {}^{\text{I}}p_{\text{Br}_2}$ 。假定在实验温度

300—400℃下, AgBr 中的弗仑凯尔缺陷是主要的缺陷, 那么由 (8-40) 式得

$$[Ag_i] = [V'_{Ag}] = K_F^{1/2} \quad (8-41)$$

将 (8-41) 式代入 (8-38) 式, 可得空穴浓度 p 和 Br_2 的分压 p_{Br_2} 的关系:

$$p = (K_1/K_F^{1/2}) \cdot p_{Br_2}^{1/2} \quad (8-42)$$

因此 Ag 与 Br_2 之间的反应的速度常数 k 为:

$$k \propto p - I p = p_{Br_2}^{1/2} - I p_{Br_2}^{1/2} \quad (8-43)$$

因为 $I p_{Br_2}^{1/2}$ 的数值很小, 所以

$$k \propto p_{Br_2}^{1/2} \quad (8-44)$$

当 Ag 中掺有 2 价金属 Cd、Zn、Pb 时, Cd'_{Ag} 、 Zn'_{Ag} 或 Pb'_{Ag} 增多, 为了保持金属银中的电中性, 必定有更多的银空位 V'_{Ag} 产生。由 (8-38) 和 (8-39) 式知道: $[V'_{Ag}]$ 增大, 必然导致 AgBr 层中的 $[Ag_i]$ 和空穴 p 减少, 从而使锈蚀反应减慢。

当用导线将 Ag 与压入 AgBr 层中的铂网接通, 使之短路时, 电子在外电路上快速流动, 代替了 AgBr 层中比较慢的空穴的移动, 从而可以加快锈蚀反应的速度。后面这两种情况是属于局部化学反应。

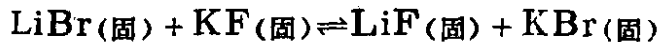
从以上各节的讨论, 我们可以归纳一下关于固相反应的研究特点, 要了解固相反应的机理, 首要的是要阐明反应物质在化学势或电化学势的推动下是怎样运输的。因为固相内物质的运输起因于缺陷的运动, 因此, 就需要研究单相或多相的多组分金属和离子晶体中点缺陷平衡, 研究点缺陷浓度随组分活度的变化。在固相反应过程中, 包括有几个反应步骤, 如成核、原子或离子通过物相界面的迁移, 以及在生成物物相中的扩散。因此, 除了研究点缺陷的热力学之外, 还需要研究物质扩散的动力学, 即导出扩散流方程, 求解扩散系数和速度常数。在进行数学处理方面, 需要做出许多假定, 要尽可能地减少变量的数目。

固相反应的推动力是晶体反应物和产物的自由能之差，而固相反应的熵一般很小，所以固相反应通常是放热反应。但是由于晶体反应接触面小，反应速度慢，因此，可以认为反应是在等温下进行。当然具有极大反应面积的粉末之间的反应则是另一种情况。

研究固相反应热力学和动力学的实验方法是很多的，可以利用化学分析、X射线衍射定量分析、磁性和光学性质测定、差热分析和热重分析、气体容量测定、同位素示踪等手段，来测定反应速度，确定反应机理。

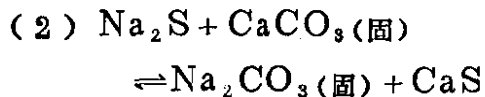
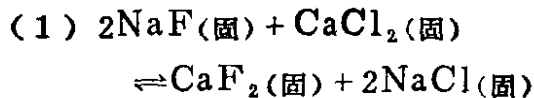
习 题

- 8.1 金属表面生成氧化物的反应是遵守抛物线规则 $x^2 = kt$ ，式中 k 是一个随温度变化的常数。试证明当离子扩散是氧化物膜生长的控速步骤时，反应就按抛物线关系进行，并说明 k 和扩散系数 D 之间的关系。
- 8.2 试讨论尖晶石型化合物生成反应的几种可能的反应机理，写出 $\text{AO}(\text{固}) + \text{B}_2\text{O}_3(\text{固})$ 两种反应物界面上可能发生的反应。
- 8.3 试从点阵能的观点考虑下列固相反应的平衡趋向：

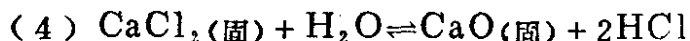
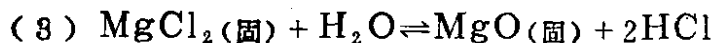


四种化合物的晶体结构都是 NaCl 型，但假设它们之间不形成固溶体，因而可以忽略熵效应。

- 8.4 利用8.3题的结果，讨论下列固相反应的方向：



(Le Blanc制碱工艺)

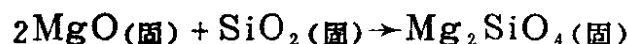


- 8.5 试讨论：用气相扩散法在富Se的 PbSe 单晶表面上生长一层富Pb的 PbSe ，从而在晶体中形成一个同质 $p-n$ 结的情况，讨论 $p-n$ 结两侧载流子分布以及 $p-n$ 结的电学性质。

8.6 在0.1大气压的氧气中使镍氧化,测得在各种温度下镍的增重速度如下表所示,试推导出与这些数据相适合的反应速度方程式。计算反应的活化能。

反应时间/小时				
试样增重 μg/cm ²	1	2	3	4
反应温度/°C				
550	9	13	15	20
600	17	23	29	36
650	29	41	50	65
700	56	75	88	106

8.7 求下列反应的298K热焓变化,并讨论这一反应能够进行的必要条件。



反应中各化合物的标准生成热分别是: -143.8, -205.4 和 -488.2kcal/mol。

8.8 Ni、Si、Ni₂Si的恒压比热(cal/mol·deg)分别是:

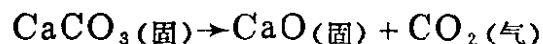
$$5.90 + 2.05 \times 10^{-3} T$$

$$5.70 + 1.02 \times 10^{-3} T - 1.06 \times 10^5 T^{-2}$$

$$15.95 + 4.80 \times 10^{-3} T$$

根据 Neumann-Kopp 规则,固体的摩尔比热近似地等于组成它的各元素的原子比热之和。试用该规则计算300K时 Ni₂Si 的比热,并将它与上述实验式求得的比热值加以比较。

8.9 石灰石的热分解反应为:



(1) 求分解压达到1大气压时的温度; (2) 求分解压为0.01大气压时的 ΔG ; (3) 求 ΔG_{300} 。假设 ΔS 与温度无关,反应物的热容随温度的变化也甚小,可以忽略不计。

8.10 金属与氢反应形成以下各类氢化物: 分子型氢化物, 盐型氢化物, 和间隙型氢化物。(1) 试述这些氢化物在结构上和物性上的特征;

(2) 按照生成氢化物的类型试将金属分类。

- 8.11 氢化反应使用的活性镍催化剂，是用氢还原 NiO 制成的，为何在 250℃ 还原生成的镍催化剂能长时间地保持其催化能力？而在 750℃ 还原生成的镍催化剂完全没有催化活性？
- 8.12 将细铜丝浸入熔融态的硫中，发生硫化作用，最后形成一根中空的 Cu_2S 的管子。从这个现象推断这种硫化反应的机理。

第九章 固体表面化学

§ 9-1 绪 言

任何凝聚态物质都具有它的表面或界面，许多相变化首先是在界面上发生的，例如，气态分子在固体上的凝聚，晶体的生长、升华、熔融和烧结等。在表面上由于所需要的反应活化能最少，所以一些化学反应也总是从表面上开始发生的。同一个化学反应，它在表面上进行的速度要比在固态物相内部进行的速度快几个数量级。几乎所有的电化学反应都是在固-液界面上进行的。巨大规模的石油化工中的催化反应也是在固-气界面上进行的。炼油、高分子聚合等化工过程是建立在多相催化反应的基础之上，所有反应都是按照一定的方向（选择性）和速度在固-气或固-液相间的界面上进行。不仅在化学工业生产中是如此，而且在生物体内部的反应也是这样，许多重要的生物化学反应是在生物膜的界面上进行的，例如，在细胞壁和液体间的界面上进行各种反应。整个生物体系组织大脑、骨骼、生物膜等是具有极大的表面积与体积之比的凝聚态物相。经过数百万年的进化过程，人脑组织中所包含的表面积要比猴脑的表面积大10倍，因此，人脑能进行高强度的极精细的与思维相关的生物化学过程。从另一方面看，固体表面又是固体材料防御化学腐蚀或机械损伤的第一道防线。为了使各种设备物件能经受住这种伤害，人们想方设法使固体的表面钝化，使表面上不容易发生化学反应。金属材料的防腐蚀镀膜或表面渗碳（氮）处理，可以提高材料的使用寿命和机械强度。另外，气体和溶液在固体表面上的吸附、解吸，染料、颜料、照相乳剂、胶体体系等都涉及到固体表面的性质。物质表面

性质是如此的重要，它吸引着许多科学技术专家的注意，对物质表面的物理化学研究构成了表面化学这一分支学科。

但是直到不久以前，人们对于固体表面物理化学性质的认识，远不及对体相的认识深入。人们在通常的实验中所能直接得到的有关表面的化学组成和结构的信息是很少的。这是因为表面上原子的密度要比体相中原子的密度小得多。例如，金属银的体相中原子密度 $= \rho N/M = 10.5(\text{g/cm}^3) \times 6.023 \times 10^{23}/108(\text{g/mol}) = 5.9 \times 10^{22}$ 原子/cm³；而金属银表面上原子密度为体相中原子密度的 2/3 次方，约 1.5×10^{15} 原子/cm²。在过去，缺少这样灵敏的实验手段，不能够从高密度的体相原子的背景上取出表面上每平方厘米上 10^{15} 个原子的信息。但是过去的表面化学家还是设计了一些很巧妙的实验方法，去研究具有表面积与体积比很高的细小颗粒的性质。例如，准确地测定微粒的尺寸大小，测定微粒表面上吸附的气体量，测定在微粒表面上进行的化学反应的速度，通过这些对于微粒分散体系性质的研究，积累并导出了许多有关固相表面的知识。由测定分散体系的物理化学性质（例如，固体对气体的吸附，固体表面上原子的蒸发或生长），可以推导出表面的热力学数据，这些热力学性质所反映的是固体表面的宏观性质，是表面上大量原子集合体的统计的平均性质，其中不可避免地一定程度上还包括有体相原子的性质。因此，这种认识有它的局限性。在这种情况下，固体表面上原子结构、被吸附分子与表面原子间的相互作用的本质，被吸附分子的电子组态等问题，依然是不清楚的。

从本世纪50年代中期开始，由于一些新的实验技术的发展，才使上述这些问题的研究成为可能，也促进了对固体表面研究的新发展。例如，半导体技术的发展，促使人们去研究洁净的半导体器件表面的结构和电学性质，人们也能够制得和应用超纯的单晶体。超高真空技术使人们能够获得 10^{-9} — 10^{-10} mmHg 的真空度。电子光学的发展可以造成聚焦极细的各种能量范围的带电粒

子束流，作为探测固体表面原子的探针；现代能谱学技术又提供了高分辨率、高灵敏度的电子能量分析器；从而为表面科学家装备了各种有效的实验研究手段，象电子显微镜、低能电子衍射仪、光电子能谱仪、电子探针微区分析仪等，使得人们可以直接观测和研究洁净的固体表面上几个原子厚度的表层原子结构、化学组成、缺陷、杂质成分，研究表面吸附分子层的本质、能量的传递，催化反应的机理等等。

可以补充说明一下，如果没有上述这些实验技术和设备，人们是不可能认识固体表面的本质的。举例来说，由于表面上的原子具有特殊的活性，曝露在大气中的固体表面上总是吸附着许多杂质分子的。即使是在 10^{-6} mmHg的高真空下，原来是洁净的表面上在1秒钟后，也将被覆盖上一层气体分子；而在 10^{-8} mmHg的超高真空中，表面上覆盖一层分子则需要 10^2 秒以上的时间。因此，只有在 10^{-9} — 10^{-10} mmHg的超高真空中，才能保持固体试样表面是纯净的，也才能取得固体表面上原子的真实的信息。

对固体表面的认识可以包括下列三个方面或三个层次：

(1) 表面的热力学。它反映的是表面原子集合的性质，包括表面自由能，表面的吸附、蒸发和生长过程，比表面，表面的浸渍等性质，这是经典的表面化学或界面化学的内容。

(2) 表面的原子结构。它研究的是表面原子的有序排布及其中的各种缺陷，以及它们与表面性质的关系。

(3) 表面的电子结构。由于晶体点阵在表面上突然被切断，造成了晶体表面上电子分布的特殊性。表面电子结构影响着以至规定了表面原子的电离、电子发射、电荷迁移、表面原子与吸附分子间的化学键，以及表面上化学反应等方面的性质。

§ 9-2 表面的热力学性质

晶体中原子的周期有序排列在表面处被突然切断，使得表面

上原子的配位状态与固体内部的原子迥然不同。将规则排列的原子点阵切断，造成固体表面所需要之能量称之为表面自由能。表面自由能是一正值，这就使得固体（或液体）具有一种“反抗”扩展其表面的力或具有使其表面趋向收缩的倾向。在恒定的温度和压力下，将表面积扩展 dA 所需之功 $dW_{T,p} = \gamma dA$ 。式中 γ 是一个类似压力的二维的参数，叫做表面张力。这个功 dW 也就等于表面积扩展 dA 之后，表面自由能的增值 dG 。因此，随着表面积的增长，自由能也增大，它们之间的相互关系可以表示为下式：

$$dG = dW = \gamma dA \quad (9-1)$$

因此，表面张力 γ 可以定义为扩大一个单位面积表面时所增加的表面自由能，或叫做单位面积的表面自由能，以 erg/cm^2 为量纲。也可以把表面张力 γ 看作是沿表面平面方向的一种反对表面扩张的压力。一般所说的压力是指作用于单位面积上的力，其量纲为 dyne/cm^2 。“表面压力”则是指作用于单位长度上的力，其量纲为 dyne/cm 。很明显，表面张力的这两个定义和相应的两种量纲 erg/cm^2 和 dyne/cm ，是一致的和等同的。

直接测量固体的表面张力，可以采取下列方法，将一系列完全等同的待测金属的细丝悬挂起来，每根细丝下端挂有不同质量的珐玛。在真空中或惰气中加热这些金属细丝，珐玛趋向拉长细丝，因为金属丝的体积保持不变，所以拉长细丝就等于增大其表面积。但是细丝又有反抗拉伸的表面张力，所以当某一个珐玛所悬挂着的细丝既不延伸又不缩短时，就可以根据这个珐玛的质量计算出这种金属的表面张力。这种测定方法只能在高温下使用，因为只有高温下金属原子才具有足够活动度，允许金属细丝发生形变。用这个方法测得的一些固体的表面张力，以及用其他方法测得的一些离子晶体和共价晶体的表面张力列于表9-1。

用于表征表面的热力学参数应该和表征均匀凝聚相的热力学参数分别加以规定。设一固体由 N 个原子组成，它的比表面能 E^* （即每个表面原子的能量）和凝聚相的总能量 E 之间的关系

表9-1 固体材料的表面张力

材 料	表面张力/ $10^3\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$
Au	1.40
Cu	1.43—1.70
Ag	1.14—1.20
Ni	1.90
NaCl	0.30
Al_2O_3	0.905
MgO	1.00—1.20
TiC	1.19
LiF	0.34
CaF_2	0.45
BaF_2	0.28
CaCO_3	0.23
Si	1.24

可以表示为:

$$E = NE^0 + AE^* \quad (9-2)$$

式中 A 为该固体的表面上的原子数, E^0 为凝聚相内每个原子的能量, 因此, 比表面能 E^* 是表面上原子多于凝聚相中原子所具有的那份能量. 其他的表面热力学函数也可以用相同的方法加以规定, 表面热力学函数之间的关系也和体相热力学函数之间的关系一样, 例如:

$$G^* = H^* - TS^* \quad (9-3)$$

固体的表面积与体积之比是决定固体表面活性的重要参量. 将固体粉细时, 其表面积增大, 其单位质量的表面能也相应地增大, 因而活性也增加. 这种情况可以用铜粉的例子加以阐明: 设金属铜的表面张力为 1500dyne/cm , 凝聚能为 81.2kcal/mol . 当金属铜粉的粒径分别为 $100\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 和 10nm 时, 其表面能分别是 $1.4 \times 10^{-2}\text{cal}$ 、 $1.4 \times 10\text{cal}$ 和 $1.4 \times 10^3\text{cal}$. 在粒径为 10nm 时,

金属铜粉的表面能与凝聚能之比为1.75%。这样大的表面能，对于粉粒上原子的扩散、蒸发、结晶以及粉粒的烧结等，都会有很大的影响。

但是上述的热力学函数应用在固体或应用在液体时，情况会有些不同。因为液体可以使其表面收缩为表面积最小的球形，从而保持其表面能为最小值；并且液体中原子的排列是各向同性的，而固体在各方向上具有特殊的晶面，各晶面上原子的排列各不相同，影响到各个晶面都是各向异性的。表面张力随晶面指数的不同而有差别，因而固体的不同晶面上的化学反应性能、催化活性等也不相同。一般说来具有最密堆积的晶面，其表面张力 γ 值最小；当晶面上存在有空位缺陷或原子偏离平衡位置时， γ 值也较大。

§ 9-3 比表面自由能的估算

如前所述，当增大凝聚相的表面时，需要能量以使一些原子间的价键断开。因此，比表面自由能可以与凝聚相的蒸发热或升华热相类比。只不过比表面自由能的含意指的是为了造成一个单位面积的表面所需要的能量，而蒸发热或升华热是使一摩尔凝聚相中原子的键合全部断开所需要的能量。为了使二者可以直接对比，就需要把比表面自由能转变为摩尔表面自由能。设有阿伏加德罗 (Avogadro) 数 N 个原子所占据的面积为 A ，原子体积为 $V_a = V_m/N = M/N\rho$ ，式中 V_m 为摩尔体积， ρ 为密度， M 为原子量。则每个原子的面积 A_a 就可以由下式求得：

$$A_a = f(V_a)^{2/3} = f(M/N\rho)^{2/3} \quad (9-4)$$

式中的 f 为一结构因数。假如表面为一简单立方晶格的(100)晶面， $f = 1$ ，则相应的每个原子的面积就是 $V_a^{2/3}$ 。对于面心立方晶体的熔体， $f = 1.09$ ；体心立方晶体的熔体， $f = 1.12$ ；而对于熔融的铋、锡和锑(它们的固相均为斜方晶系)，则 $f = 1.14$ 。据此，可以把液态的摩尔表面积和摩尔表面张力(或摩尔表面自

由能) 分别定义如下:

$$A = NA_s = fN^{1/3}(M/\rho)^{2/3} \quad (9-5)$$

$$\gamma_{lm} = A\gamma_s(T) \quad (9-6)$$

式中的 γ_{lm} 是固体在熔点时摩尔表面自由能, $\gamma_s(T)$ 是该温度时的比表面张力。因为已经用实验方法测得了22种液态金属的表面张力和蒸发热, 因此, 可以将二者加以直接对比。图9-1就画出了各种金属在其熔点时的摩尔表面自由能 γ_{lm} 和它们的蒸发热之间的关系, 用最小二乘法求得二者的直接关系式为:

$$\gamma_{lm} = 0.15\Delta H_{vap} \quad (9-7)$$

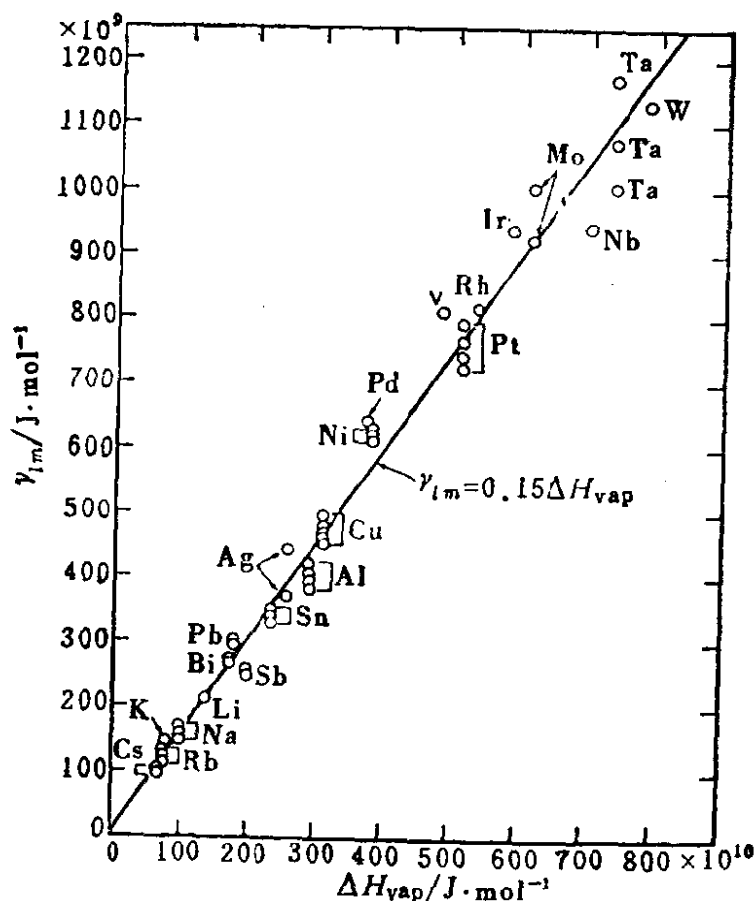


图9-1 金属的摩尔表面张力与蒸发热的关系

所有实验测定值都与此方程吻合, 标准偏差为8%。尽管此式看来非常适合于液态金属, 但是却不适用于各种有机液体。如果画

出20多种有机液体的 $\gamma-\Delta H_{v,p}$ 关系图 (假设 $f = 1$)，则所得坐标点非常分散，不能连成直线，这反映了这些有机液体中分子堆积和原子键合的情况比较复杂。

对于单原子的固体，测定它们的表面张力比较困难，可以查到的数据很少。但是当把这些少量数据换算成摩尔固态表面张力 γ_{sm} ，并把它们和相应的金属升华热 ΔH_{sub} 作图，则可以得到一根直线，如图9-2所示。用最小二乘法求得直线的方程为：

$$\gamma_{sm} = 0.16\Delta H_{sub} \quad (9-8)$$

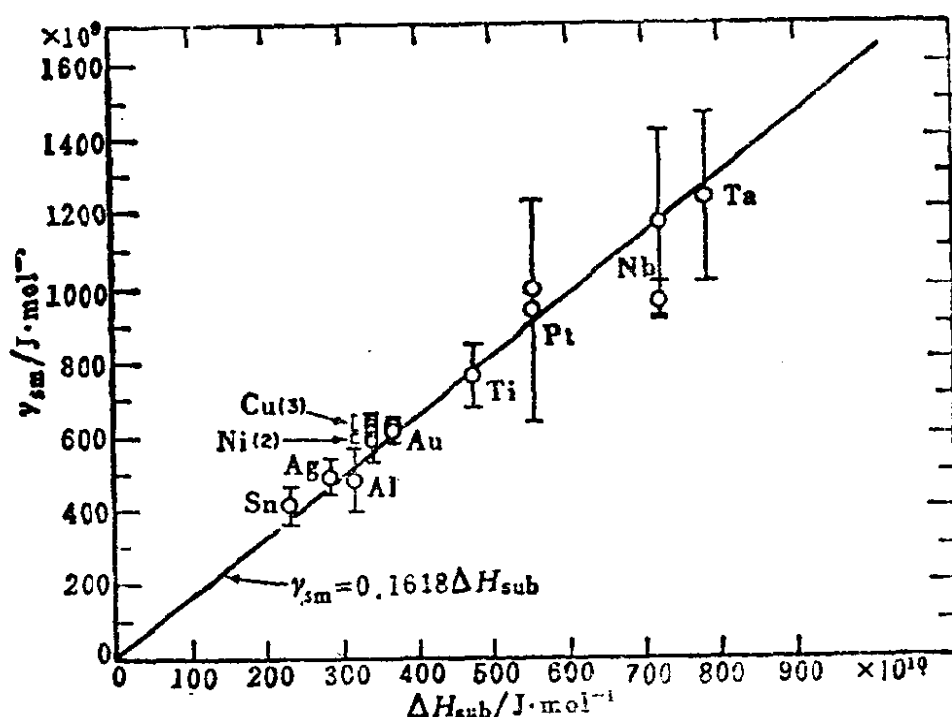


图9-2 金属的摩尔表面张力与升华热的关系

实验测定值和由 (9-8) 式计算得到的值之间也是非常吻合，标准偏差是 8%。这些表明，至少对于金属而言，当它们的表面张力实验测定有困难时，可以利用 (9-8) 式计算其表面张力。应该指出，在推导上述关系方程中，把温度的影响给忽略了，但是实际上不应忽略。考虑 $d\gamma/dT$ 的数值变化知道，在 $100^\circ C$ 温度范围内表面张力随温度的变化不超过 5%，这个数值的变动并不比多数表面张力测定实验的不准确性来得大，因此，在有限的实

验温度范围内，对多数金属而言，它们的表面张力可以看作是恒定的，不随温度改变的。文献上还报导过其他一些估算固体表面张力的模型。

金属的表面张力都比它们的氧化物的表面张力大，因此，金属表面氧化后将降低其表面张力，可以预料在热力学平衡的条件下，氧化物层将均匀地覆盖在金属的表面上。同理，当用气相外延法在一种表面张力较大的金属表面上生长另一种表面张力较小的金属薄膜时，有可能在基质金属的表面上均匀地沉积上一层外延膜。反之，如果想将表面张力较大的金属用气相外延法蒸镀在表面张力较小的基质金属上时，则只能得到“岛状”生长，最后生长成晶须，而不能形成均匀的薄膜镀层。例如，银 ($\gamma \sim 490 \text{ erg/mol}$) 可以均匀地蒸镀在镍 ($\gamma \sim 600 \text{ erg/mol}$) 的表面上，而镍则不能均匀地覆盖在银的表面上。

§ 9-4 表面上的扩散

表面上的原子可以通过扩散从一个格位迁移到另一个格位。如果我们有可能将表面的一个原子加以标记的话（例如，用一个放射性同位素取代格位上原来的原子），我们就会发现，在一定温度下这个原子迁移距离与扩散的关系可以表示为： $x^2 = 2Dt$ ，式中的 t 是扩散时间， D 是扩散系数。此式可以用一维的随机行走的理论推导出来。 $D = \frac{1}{2}pa^2\nu$ ， a 为原子间距， ν 为振动频率， p 是原子跃迁的几率。当 $p = 1$ 时，就相当于原子每一次振动都能跃迁至相邻的格位上，即每 10^{-13} 秒钟跃迁一次。但是实际上跃迁几率 p 是一个很小的数值，它是由下列一些因素所决定的：原子近邻可以跃入的空位格位数，原子由格位脱出所需要的能量，以及温度等。扩散系数和温度之间的关系呈指数形式：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (9-9)$$

式中 ΔE 是表面原子扩散的活化能； D_0 是扩散常数，它包括规定扩散系数 D 的各种与温度有关的各项因素在内，如跃迁几率 p 、振动频率 ν 等在内。扩散系数和扩散常数的量纲都是 cm^2/s 。如果 $D = 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ，那么按照 $x^2 = 2Dt$ 的公式，可以求得表面上一个标记原子在 1000 秒内约移动 1 mm 的距离。

如果固体表面是均一的，所有的表面上的原子均以相同的结合能固定在格位上，那么我们就可以根据原子扩散时所需要断裂的化学键能和键的数目，并根据扩散时原子所可能受到的长程键力的影响，计算出表面原子的扩散活化能。但是固体表面实际上是不均匀的，表面上各原子所处的位置不完全相同，如图(9-3)所示。原子可能分别位于表面层之中、表面的弯折处、表面的台阶边缘，或者被吸附在表面之上。位于不同处的原子，因其周围配位的原子数不等，所以其活化能数值各不相同。

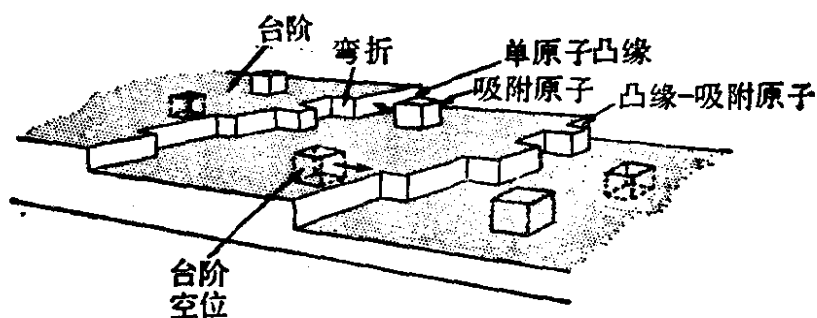


图 9-3 原子尺寸的固体表面模型

一般说来，固体表面的原子的扩散速度要比体相中的原子的小。面心立方晶体表面上原子的扩散活化能相当于升华热的一半 ($\sim 0.54 \Delta H_{\text{升华}}$)，这相当于原子从一个弯折处迁移到另一个弯折处的情况。表面上空位机制的扩散活化能则小得多 ($\sim 0.24 \Delta H_{\text{升华}}$)。利用场发射显微镜、低能电子衍射、放射性同位素技术，以及激光干涉仪等实验手段，可以区别各种扩散的机理。

§ 9-5 表面的蒸发和凝聚

研究并了解固体表面原子摆脱其近邻原子的束缚，而进入气

相这样的蒸发过程，使我们有可能增大或降低表面蒸发速度，从而控制蒸发过程。设想一种单原子固体A的晶面蒸发过程： $A_{(固)} \rightarrow A_{(气)}$ 。净蒸发速度 J ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) 可以表示为：

$$J = K(A)_{固} - K'(A)_{气} \quad (9-10)$$

式中 K 和 K' 分别是蒸发过程和凝聚过程的速度常数， $(A)_{固}$ 和 $(A)_{气}$ 分别代表固体表面上和蒸气中原子的密度。当凝聚速度 $K'(A)_{气}$ 稍小于蒸发速度 $K(A)_{固}$ 时，蒸发处于动态过程。而在真空中自由蒸发时，凝聚速度可以看作等于零，这时

$$J_{蒸发} = K(A)_{固} = K_0(A)_{固} \exp(-E^*/RT) \quad (9-11)$$

式中 K_0 是一个常数，它的数值和蒸气分子跃过表面势垒的运动频率有关。

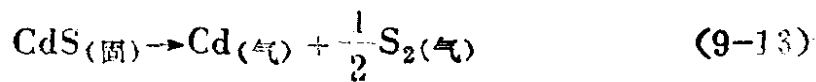
在某一给定温度下，如果固体的蒸发和蒸气的凝聚达到平衡，即 $K(A)_{固} = K'(A)_{气}$ ，这时就得到表面的最大理论蒸发速度 $J_{最大}$ ，这也是真空蒸发的最高极限速度。但是实际的真空蒸发速度 $J_{蒸发}(T)$ 总是小于最大理论蒸发速度。二者之比叫做蒸发系数 α ：

$$\alpha = \frac{J_{蒸发}(T)}{J_{最大}(T)} \quad (9-12)$$

对于多数金属而言，真空蒸发速度可以等于最大理论蒸发速度，它们的蒸发系数 $\alpha(T)$ 等于 1。而对于其他固体物质，如 As、GdS、GaN、 Al_2O_3 等，它们的真空蒸发速度一般要比最大理论蒸发速度小几个量级， $\alpha(T) \ll 1$ 。

在研究固体蒸发的动态过程时，是在各种不同的实验条件下，如在不同温度下，存在有杂质或吸附气体时，或在辐射线照射下。测定单晶体表面的蒸发速度，可以使用微量天平（灵敏度 10^{-8} — 10^{-9} g）或石英晶体振子（灵敏度 10^{-12} g）来测定试样的总失重和绝对蒸发速度。如果蒸气是多组分的话，蒸气的组成可以用质谱计来检测。由这种实验还可以求得固体表面的蒸发活化能。

硫化镉 CdS 在蒸发时发生下列分解反应：



人们发现,硫化镉晶体中所包含的自由载流子(电子或空穴)浓度对于蒸发速度有很大的影响。当我们用适当能量的光照射晶体的表面时,因为这样做可以增大自由载流子的浓度(光导电现象),从而也能够增大晶体表面蒸发的速度。

氯化钠蒸气主要是由单分子NaCl和双聚分子Na₂Cl₂组成。氯化钠晶体中的位错密度可以影响晶体表面的蒸发速度,位错密度愈大,蒸发速度也愈大。当位错密度约为10⁷/cm²时,蒸发速度可以增大到等于最大理论蒸发速度, $\alpha(T) = 1$ 。当氯化钠晶体中含有2+价离子的杂质时,其蒸发速度降低。这是因为杂质的存在,会使晶体中产生过量的Cl⁻或Na⁺离子空位,使晶体组成偏离化学整比。很明显,1+价离子杂质的存在不会影响氯化钠的蒸发速度。

当一种在T₂温度下处于平衡的固-气体系冷却到T₁温度时,将有一部分气态分子凝聚在固体表面上,凝聚的蒸气的量决定于两个温度下饱和蒸气压之差: $\Delta p = p(T_2) - p(T_1)$ 。由气相中生长晶体时,物质的蒸气必须达到过饱和状态,一种蒸气的过饱和度可以表示如下:

$$\sigma = \frac{p}{p_{\text{平衡}}} - 1 \quad (9-14)$$

p为蒸气压, p_{平衡}为固体的饱和蒸气压。如果p = p_{平衡}, 则σ = 0, 蒸气在晶体表面上的凝聚不会发生, 晶体生长就不能进行。当p > p_{平衡}时, σ > 0, 蒸气处于过饱和状态, 蒸气中的分子不断地沉积在晶体表面上, 晶体继续长大。当p < p_{平衡}, 蒸气处于不饱和状态, σ < 0, 晶体表面上分子继续蒸发。

如果反应体系中已有籽晶存在时, 蒸气的过饱和度不需要太大, 就可以在籽晶上凝聚, 使晶体生长。不过蒸气分子在一个完整均一的晶体表面上凝聚沉积的速度是很慢的, 因此, 要生长一块可以实用的或者用于物性测定的单晶体, 是一个很费时间的过

程，往往需要几十天。如果籽晶表面上有许多台阶、弯折或者位错线，甚至包含有许多微晶核，则蒸气分子在它上面的沉积速度就很快，不过这样生长成的晶体不是完善的单晶体，而是有缺陷的晶体，甚至是多晶体。例如，在有螺位错的晶体表面上生长时，则生长出螺旋状的晶体。

§ 9-6 气体在固体表面上的吸附

当分子撞击在固体表面上时，绝大多数的分子在碰撞中损失其能量，在表面上停留一个较长的时间 ($\sim 10^{-6} - 10^{-3}$ s)，这比原子振动时间 ($\sim 10^{-12}$ s) 要长得多，这样分子就将完全损失掉它们的动能，以致它们便不再能脱离固体表面，从而被表面所吸附。被吸附的分子叫做吸附质 (adsorbate)，固体叫做吸附剂 (adsorbent)。至于一个射在表面上的分子需要在表面上停留多长时间才能被吸附，这要由分子与表面原子之间相互作用的本质以及表面的温度来决定。表面上被吸附分子解吸的几率 \mathcal{P} 与结合能 E 之间呈指数关系， $\mathcal{P} \propto \exp[-\Delta E/RT]$ 。当吸附质分子与固体表面间的作用较弱时，要能被吸附，就需要较低的表面温度和较长的停留时间。弱相互作用是指分子与表面原子间的偶极-偶极、诱导偶极之间的范德华力以及其他短程作用力，这些作用力跟分子与表面的距离的三次方或六次方成反比。由这些弱相互作用所产生的吸附叫做物理吸附 (physical adsorption)。物理吸附可以是单分子层吸附，也可以是多层吸附，吸附层可以达几个分子厚度。一般说来，物理吸附没有选择性，任何气体在任何固体表面上都可以发生物理吸附。愈容易液化的气体愈容易被吸附。物理吸附的速度极快，并迅速达到平衡，通常是在几秒到几分钟内达到平衡。改变温度或压力可以移动平衡。降低压力，可以把吸附气体毫无变化地移走，这表明在物理吸附过程中，气体分子和固体表面的化学性质都保持不变。因此，这类物理吸附就好象被吸附气体凝

聚在固体表面上那样。所以物理吸附的热效应也和气体的凝聚热相近，物理吸附的热效应一般是1—10kcal/mol。

如果被吸附分子与固体表面原子之间有部分的或完全的电子转移，那么吸附分子被较强的静电力束缚在表面原子上，二者之间的作用能跟它们之间的距离的一次方成反比。这种吸附叫做化学吸附(chemisorption)。化学吸附的热效应约为15—150kcal/mol，相当于化学结合能。如果气体分子跟表面原子间具有这样强的相互作用，那么即使它在表面上停留时间很短、表面温度较高，也可能被表面所吸附。因为分子与表面结合时需要一定的活化能，所以升高温度还有利于化学吸附。此外，只靠减压也是不能使化学吸附的分子解吸的。

下面一些例子分别属于物理吸附和化学吸附。一些惰气分子的吸附是物理吸附，而一些较活泼气体(O_2 , F_2 , H_2)在金属(W, Ni)上的吸附是化学吸附。对于那些具有相当大的偶极矩或极化率的分子，它们在表面上的吸附介于两者之间。通过吸收光谱可以直接证实和区分气体分子在固体表面上的吸附状态。如果在光谱的紫外、可见或红外区出现有新的不同于原来气体分子的特征吸收带，这就是表明发生了化学吸附。而物理吸附的存在只能使被吸附分子的特征吸收带发生位移或改变强度，而不会产生新的吸收带。

物理吸附和化学吸附之间的本质差别在于吸附分子与固体表面的作用力性质的不同。物理吸附的作用力是范德华力，化学吸附的本质是固体表面与被吸附物之间形成了化学键。两种吸附体系作用力的特征可以通过吸附分子和固体表面之间的位能曲线来表征。我们以 H_2 在金属Ni表面上的两种吸附体系中的能量关系随吸附分子与固体表面原子之间距离的变化作图，如图9-4所示。

先考虑曲线I(apAa')物理吸附的情况。当 H_2 分子和固体表面相距很远时， H_2 分子和Ni原子之间没有相互作用，取远离表面的($Z = \infty$)分子的位能为零。当 H_2 分子逐渐靠近金属Ni表面时，范

德华力使体系的位能降低，位能曲线沿 ap 到达 p 点，体系的位能降至最低。如果再使 H_2 分子更靠近金属 Ni 表面，则由于二者的电子云发生重叠，就产生电子排斥作用，将使体系的能量有所升高。因此，分子在距表面的适当距离 $Z = Z_p$ 处发生物理吸附，曲线上的浅位能阱 Q_p 相当于物理吸附热。 Z_p 大约是 3.2 \AA ，这个距离正好是 Ni 的范德华半径 2.05 \AA 与 H_2 的范德华半径 1.15 \AA 之和。对于其他的分子-金属表面吸附体系的 Z_p 值，大约是 4 \AA 左右。曲线 II ($bACb'$) 代表氢原子在金属 Ni 表面上的化学吸附过程的位能变化。氢原子来自氢分子的离解，所需离解能为 E_{H-H} ($E_{H-H} = 103.4 \text{ kcal/mol}$ 或 $432.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。因此氢原子在远离 Ni 表面时的位能曲线远高于氢分子的位能曲线。当 H 原子逐渐靠近表面时，体系的位能降低。当 H 原子距表面距离为 $Z = Z_c$ 时，二者之间发生化学吸附，体系的能量降至极小值 Q_c 。 H 原子与表面处于化学吸附状态时的平衡距离 Z_c 相当于 H 原子与 Ni 原子半径之和 1.6 \AA 。对一般气体的化学吸附而言， Z_c 值大约是 $1-3 \text{ \AA}$ ， Q_c 相当于体系的化学吸附热。

将氢分子-表面体系位能曲线 apA 段与氢原子-表面体系位能曲线的 ACb' 段组合起来，所得到的 $apACb'$ 曲线可以看作代表氢分子在金属 Ni 表面上同时发生离解和化学吸附的过程。因为事实上氢在金属 Ni 表面上的化学吸附，也并非先要提供较大能量先使 H_2 分子离解为 H 原子，然后进行化学吸附的。常态下的 H_2 分子靠近表面时，发生物理吸附 $Ni-H_2$ ，体系位能沿 ap 降至 Q_p 。如果这时能够向体系提供适当能量（例如进行高温表面吸附），使体系的能量越过曲线 I 和曲线 II 的交点位置，即 $E \geq E_a$ ，这时 H_2 分子就可以离解为原子，体系的位能就可以继续沿 AC 到达 Z_c 处的深位能阱，形成 H 原子在表面上的化学吸附 ($Ni-H$)。A 点是物理吸附转变为化学吸附的过渡态， E_a 相当于这个转变的活化能。反之，当化学吸附转变为物理吸附，并最终脱附时，即发生由 C 经 A 和 p 到 a 的过程时，也要经过 A 点这个过渡态，要越过位垒 E_a ，

E_a 相当于脱附活化能。因此，在表面吸附的条件下，只需要提供一份比离解能 E_{H-H} 小得多的活化能 E_a ，就可把 H_2 分子离解为原子而发生化学吸附。这说明物理吸附以及随后的过渡态是化学吸附的预备阶段，它可以使氢分子中的共价键变得松弛拉长，当转变为化学吸附时， H_2 分子中的共价键完全断开并形成较强的 $H-Ni$ 之间的化学键。也有一些体系的 E_a 值非常小或接近等于零，它们的化学吸附速度很快，叫做非活化吸附或快化学吸附。

表面原子的对称性较低和具有剩余的键合力，这是表面吸附的动力。吸附时表面自由能降低，就吸附质而言，由于它的分子被束缚在表面上，体系的熵降低，因此，吸附的焓变为负，吸附是放热过程。当吸附质分子中的键合 ($X-X$) 和吸附质原子与表面原子间的作用 ($X-M$) 强度差不多，但比固体原子的内聚力 ($M-M$)

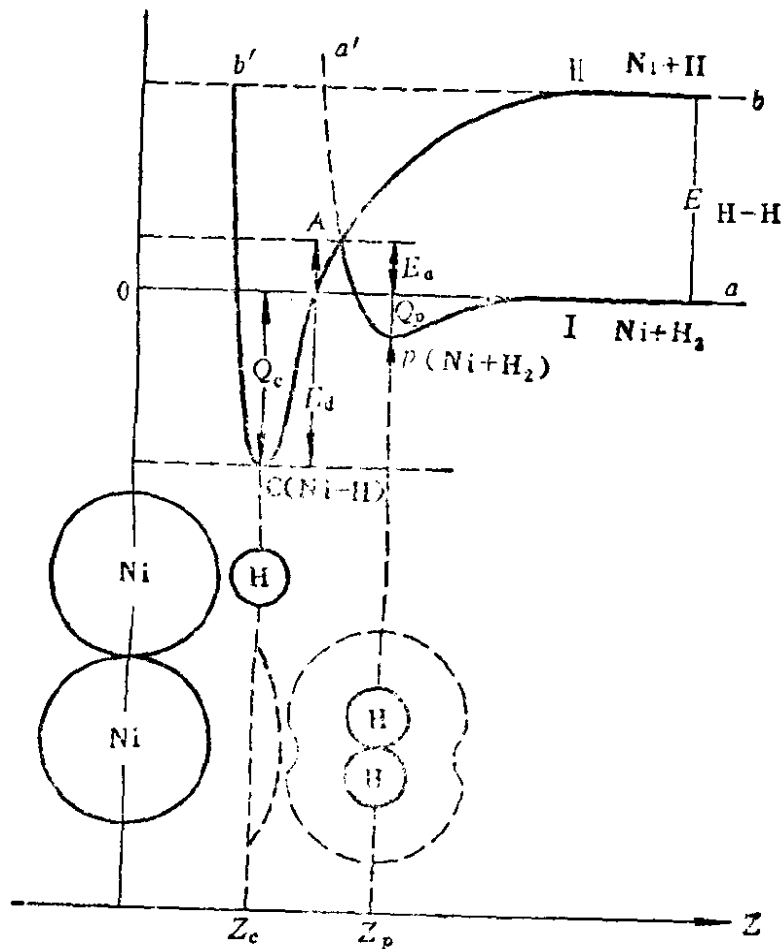


图 9-4 Ni-H₂体系吸附位能曲线

弱时，可能在固体表面上发生单层或多层吸附，在许多情况下，单层吸附和多层吸附之间的平衡是可逆的。当表面原子与吸附质原子间的作用(M—X)接近于固体的内聚力时，则不仅可以在表面上发生单层或多层吸附，而且还可能使固体表面结构发生改变，甚至生成表面化合物，许多金属表面和某些化学性质活泼的气体间的作用就属于这种情况。

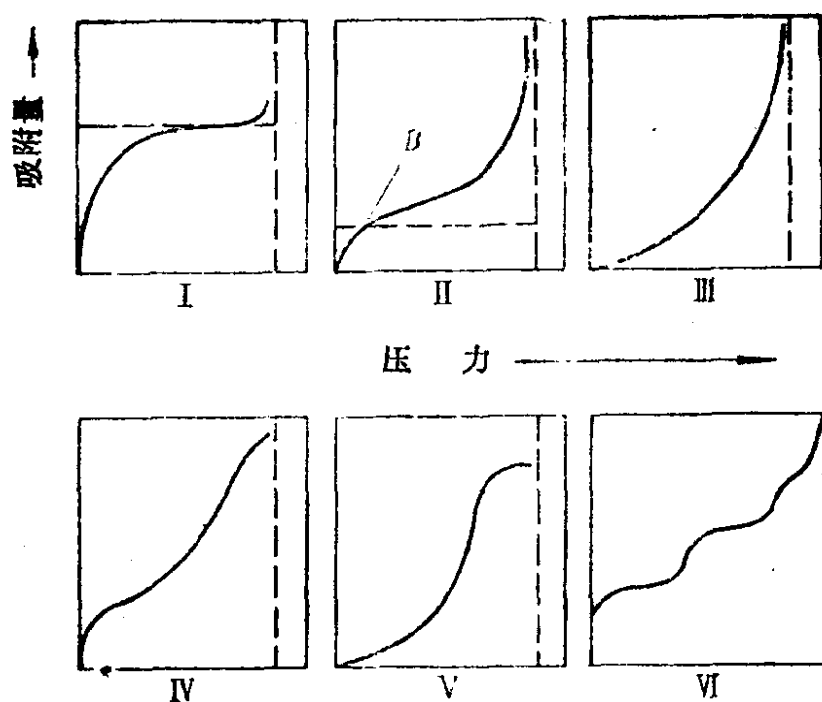


图 9-5 六种基本型式的吸附等温线

吸附等温线。

气体在固体表面上的吸附量和许多因素有关。对于一定重量的吸附剂，达到吸附平衡时，所吸附气体体积(即吸附量)是由体系的压力和温度决定的，即 $V = f(p, T)$ 。如果分别固定吸附量、压力或温度来确定这三者的关系，就可以从不同的角度来研究吸附现象的规律。保持温度不变，可得到吸附量和压力关系的吸附等温线。保持压力不变，可以得到吸附量和温度关系的吸附等压线。如果保持吸附量不变，得到的是反映压力和温度关系的吸附等量线。这三种吸附曲线是互相有联系的，由其中一种曲线可以

导出另外两种曲线。实验研究中最常用的是吸附等温线。可以将实验测得的吸附等温线划分为前五种基本型式，如图9-5所示。

I型等温线表明随着压力增大，吸附量迅速增大并达到一极限值。例如，273K下 NH_3 在木炭上的吸附就属于I型。这种吸附等温线又称为兰格谬尔(Langmuir)等温线，它代表单分子层吸附的情况，也是化学吸附的情况。某些具有细孔状结构固体上的物理吸附也往往呈现I型等温线。

II型等温线反映的是非孔性固体表面上的多层物理吸附，呈S型形状，在曲线的B点处已完成了吸附单层。当压力继续增大时，可以发生多层吸附。例如，77K下， N_2 在硅胶上的吸附就是属于这种类型。这种II型曲线又称为BET(Brunauer-Emmett-Teller)型吸附等温线。

IV型和II型等温线比较，低压条件下大致相同，不同的是在接近饱和蒸气压时出现吸附饱和现象。例如，320K下，苯在 Fe_2O_3 凝胶上的吸附就属于这一类。

III型(例如，352K下， Br_2 在硅胶上的吸附)和V型(373K下，水蒸气在木炭上的吸附)，它们的吸附等温线表明，在起始阶段吸附量不随压力而迅速增大的情况。这两种类型的吸附比较少见。

各种类型的吸附等温线反映了吸附剂的表面性质、孔隙分布以及吸附质和吸附剂之间的作用本质等。前五种类型概括了多数的情况，但还有一些其他类型的吸附等温线，例如，阶段型等温线，它反映的是90K时Kr在炭黑上的吸附，每一段表示形成了一个完整的单分子层吸附，如图9-5中的VI型。许多学者根据吸附等温线，从理论上和经验上推导出恒温下气体吸附质浓度与气体平衡压之间的函数方程，以推测吸附机理。例如兰格谬尔方程、弗罗因德利希(Freundlich)方程、BET方程等。

吸附层的结构。

吸附层中的分子是二维结构，但根据它们之间以及它们与吸

附剂表面原子间的作用力大小、它们排列的有序程度，也可以把它们的结构类比为三维体系的气态、液态和固态等三态。当吸附体系处于较高温度及表面覆盖率较低的情况下，吸附质分子之间横向作用力不大，可以认为是处于二维气态。当吸附质分子具有足够的能量以克服表面扩散活化能势垒，具有相当的流动性，它们就可以从二维气态转变为二维液态或固态，同时发生表面分子有序化过程。某些催化剂的表面含有掺杂成分，表面活化能降低，因此，在较低温度下，催化剂表面上的吸附气体就可以开始有序化过程。如果吸附质分子之间相互作用较强，可以放出大量有序化热，即使在覆盖率低的情况下也可以产生吸附质的有序岛。通常控制有序化过程的重要参数是覆盖率和温度。例如，在晶体表面气相外延生长中，适当地降低分压和提高淀积温度将有利于有序化过程，从而有利于单晶外延层的生长。根据低能电子衍射（LEED）强度随温度的变化，可以直接观察到吸附单层的无序 \longleftrightarrow 有序的转变。利用LEED还可以测定表面吸附层结构。这些结构具有密堆积的最小晶胞和转动对称性。在吸附质的作用下，晶体表面能也发生变化，某些取向的晶面变得不稳定，还会出现新的结晶学平面。

当吸附质分子与吸附剂表面之间有强作用时，例如，氧和硫在大多数金属上的吸附，最终导致形成真正的表面化合物，即二维的氧化物或硫化物，测得它们的键长等于金属原子半径与氧或硫的共价半径之和。

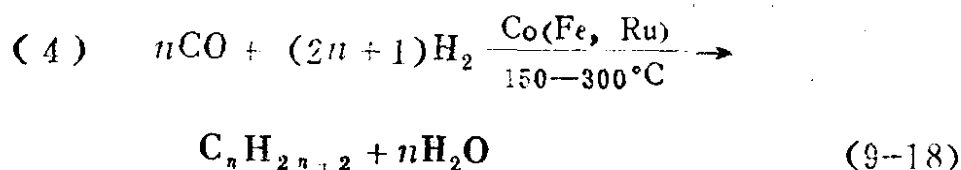
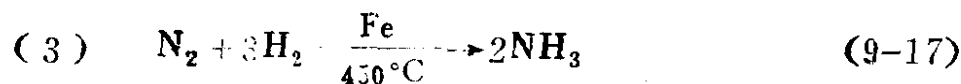
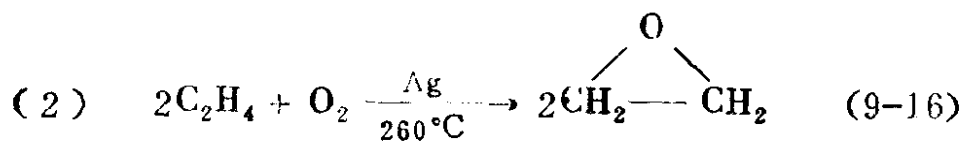
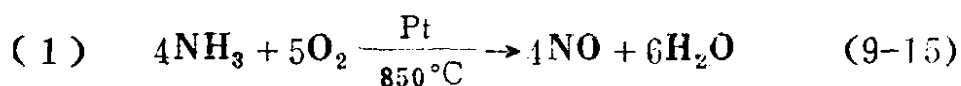
由于场发射显微镜和场离子显微镜的发明，以及低能电子衍射技术等应用于表面的研究，人们可以直接得到有关晶体表面原子结构与吸附现象之间关系的信息，例如，吸附分子在不同晶面上的分布、表面扩散的动态、吸附功函数和结合能量等。随着超高真空技术的发展，使得热脱附谱和电子轰击脱附谱的研究成为可能，低能电子衍射的应用，可以测定晶体表面的二维周期点阵结构以及表面吸附层的长程有序结构。最近十余年，由于各种电子

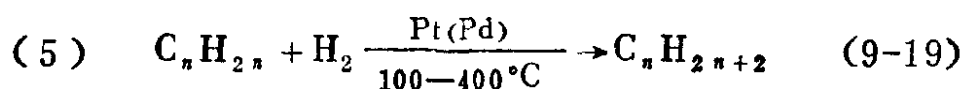
能谱技术的发展, 如俄歇电子能谱(AES)、紫外光电子能谱(UPS)、场发射能量分布(FEED)、离子中和能谱(Ion Neutralization Spectroscopy, INS)等, 给研究固体表面电子结构和表面化学键本质提供了很有效的实验方法。

§ 9-7 表面化学反应

上节已经讨论过, 化学吸附可看作是吸附质子和固体表面原子间的化学反应。在表面化学吸附过程中, 双原子分子在表面上先分解为原子, 与表面原子发生化学吸附以至化学反应, 并可能继续向体相中扩散。如果在固体表面上同时有两种吸附质分子存在, 并同时表面上发生化学吸附, 生成某些反应的中间产物, 它们之间随后就可能发生某种化学反应。因此, 化学吸附不是一个孤立的电荷迁移过程, 而往往是诱发其他化学反应的先兆。在这种情况下, 固体表面起着一种促进某个化学反应的催化剂的作用。在近些年来, 已经用实验方法直接证实了催化剂表面上确实存在有一些反应的中间产物。

下面我们列举一些工业上重要的催化反应, 在这些反应中只包括两种反应物:





反应(1)是由氨催化氧化制造硝酸的反应。反应(2)中的银的表面是有效的催化氧化乙烯的催化剂，生成的环氧乙烷是制备聚乙烯的中间产物。反应(3)是著名的合成氨反应。反应(4)是将水煤气合成为有机物的反应。反应(5)则是一个催化加氢反应，把植物油转变为人造黄油。

进行表面催化反应需具有下列几个主要的条件：(1)两种反应物都应该能被化学吸附在催化剂的表面上。如果反应物是双原子分子而且结合能较大，例如 O_2 ， N_2 ， CO ， H_2 ，它们应该能在表面上或者在体相内发生离解。催化剂使分子原子化的能力规定了它的反应活性。铁能够形成氮化铁，并能将氮以原子的形式化学吸附在它的表面上。钴能生成表面碳化物，碳化钴是菲舍尔(Fischer)-特罗珀施(Tropsch)由 CO 和 H_2 合成烃反应的中间产物。氧在银中的溶解度很大，并以原子氧的状态在银的体相中迅速扩散。钯和铂可以有效地溶解氢，是原子状态氢的吸收剂，可以作为向表面化学反应提供原子态氢的源。当然，另一反应物烯烃也可在钯和铂表面上很好地被化学吸附。(2)反应物和产物在催化剂表面上吸附得不能太牢固，产物应该很容易从表面上解吸，以使催化剂表面在连续的反应过程中总可以保持其催化活性。同样，反应物与金属表面的化学吸附也不应太强，例如，金属和被吸附的原子态之间的键能值，应该分别介于最强的和最弱的金属氧化物、氢化物和氮化物键能的数值之间，例如，氧化铂和氧化银在比较低的温度下蒸发时，能够分解出氧。(3)催化反应的温度和压力应该能够控制在使产物的分解降低到最低程度。

在表面化学吸附情况下，吸附物的电子结构发生变化，表面的电子结构和晶面也发生重排，从而决定了吸附物在表面上的有序化过程和吸附物之间的相互作用。显然，表面上的这种结构和能量上的变化又改变了表面的反应活性，因此一些专用催化剂就

可以有选择性地使得某一种反应活化能低的表面反应以最佳的速度发生和进行。催化反应是相当复杂的，目前还没有研究清楚每一步的反应机理，但是对表面反应中间产物的组成和结构的研究将使我们逐步的搞清楚可能的反应机理。

§ 9-8 表面的电子结构

由前面几节的讨论知道，固体表面的原子结构明显地不同于体相的原子结构，并且表面具有特有的热力学性质。这些变化都是由于表面原子的电子结构不同于体相所引起的。固体中每个原子都贡献出同样数目的电子，和周围的原子形成化学键，从而使固体中的原子结合在一起。但是固体表面上的原子由于其一面的化学键被切断，因而具有多余的未配对的价电子，它的波函数有可能和靠近表面的分子的原子轨道函数相重叠。表面上原子的这种未饱和的键合力叫做悬空键(dangling bonds)。表面上的原子也可能形成其他类型的电子态。这种表面局域的电子态叫做电子表面态。这种电子表面态在表面吸附和表面反应中极为重要。

电子表面态中的电荷密度分布依赖于表面结构和组成。金属、半导体和离子晶体的表面电子密度分布各不相同。金属体相内的自由电子密度很大，和体相原子密度一样多，即使把金属表面上的电子(相当于体相原子数的 $2/3$ 次方，约为 10^{15} 电子/ cm^2)全部移去，其表面电子仍可由邻近表面的原子给予补充。因此，金属表面的自由载流子密度很大。而半导体和绝缘体体相内自由电子的密度约为 10^4 — $10^{17}/\text{cm}^3$ ，表面上的更少，如果要从表面上移走 $10^{15}/\text{cm}^2$ 电子，就需要从表面下方大约 10^5 原子层里输出电子予以补偿，也就是说，会由此影响到表面约 $1\mu\text{m}$ 厚度层里的电荷分布，从而改变了表面空间电荷层的结构。这对于表面吸附和表面化学反应起着重要的作用。前面已经提到，半导体表面态的发现和研究表明推动了现代表面实验技术和表面电子理论的发展，其道理也在

于此。

利用紫外光辐射或低能电子 ($\leq 100\text{eV}$) 激发固体表面时, 可以测定电子表面态中的电子结合能、电子密度和表面等离子体共振频率等。用紫外光照射时, 电子带着一定的能量从表面态以及从费米能级以下的能级被激发出来。对这些发射出来的电子进行能量分析, 可以得到表面各种状态中电子的能量分布和密度值。当用低能电子束激发表面时, 要把表面上不同结合状态中的电子激发发射出来, 入射电子束就必然损失相应的能量, 对入射电子经过散射后的电子束进行能量分析(即所谓电子能量损失谱), 也可以获得表面各种状态中电子的各种信息。上述这种紫外光电子能谱及电子能量损失谱, 特别适用于测定固体表面态电子的密度和能量分布。

电子能量损失谱还能反映出表面原子的化学状态, 如无序、有序、氧化膜、吸附某种气体等。紫外光电子能谱和电子能量损失谱的一个最重要的应用, 就是用于监测固体表面吸附过程中电子表面态的能量和密度的变化。例如, 图 9-6 所表示的金属钛表面和钛表面上吸附气体的紫外光电子能谱。在费米能级以下 5eV 处有一个明显的电子发射峰, 这是钛中经常含有的氢杂质所引起的。当钛表面上吸附了氢气、一氧化碳和氧气时, 钛表面的紫外光电子能谱(图9-6)发生明显不同的改变, 因为这时这些处于化学吸附态的组分的电子结构和钛表面的电子态均发生了变化和重排, 吸附质与表面原子间的化学键本质也各不相同。

除了上述外层电子的发射能谱外, 还可以由内层电子的发射和复合来研究表面的电子结构。当用高能电子束($1000-10000\text{eV}$) 或高能电磁辐射(X射线)去撞击固体表面时, 除了能引起价电子发射, 还可以将内层电子激发出来。内层电子发射叫做光电子发射。根据入射的电子束或X射线的能量和发射电子的能量分析, 可以得到各个原子能级的电子的结合能。此处还有另一种二次电子发射过程, 例如俄歇(Auger)电子跃迁, 它是指的当一

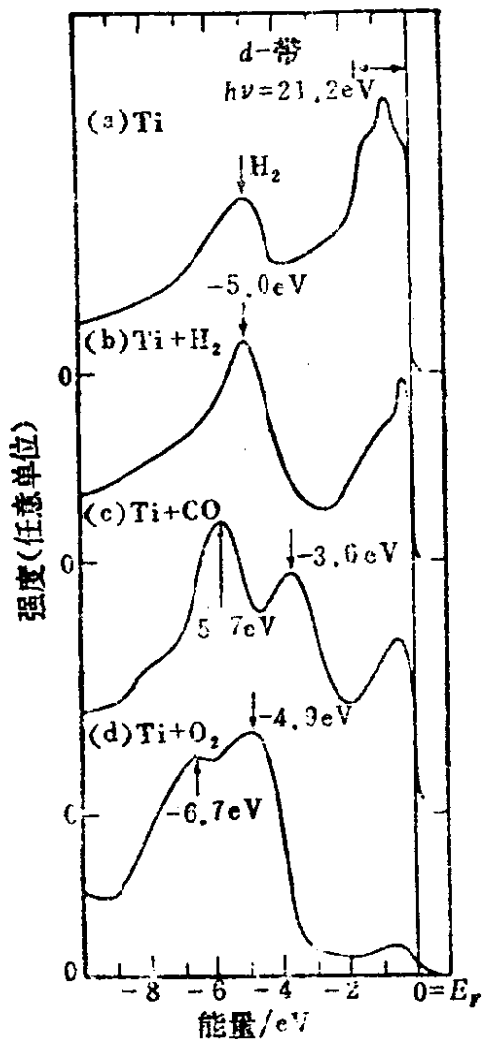


图 9-6 金属钛表面及吸附物的光电子能谱

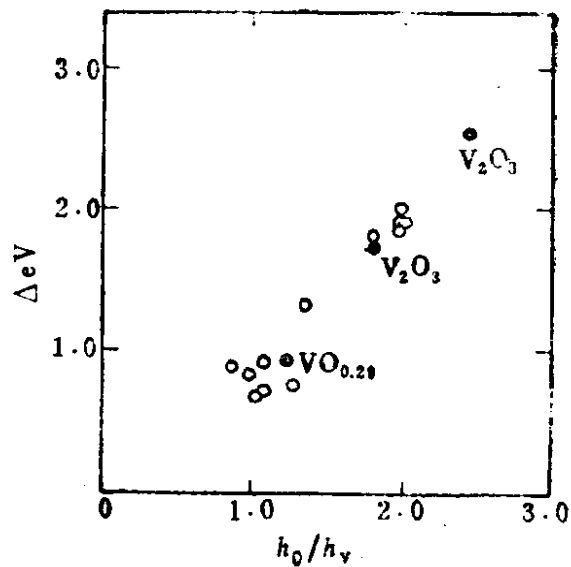


图 9-7 钒的 $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ 俄歇跃迁的化学位移随氧 KVV 和钒 $L_2M_{2,3}V$ 跃迁峰的高度比的变化 (小白圆), 用已知的氧化钒作参考点 (小黑点)。

个内层电子被入射电子所激发除去以后, 所留下的空穴又立即被较外层电子所填补, 这个填空电子跃迁所释放出的能量传递给某一层上的另一个电子, 并将它激发到真空中, 对这个被激发出来的电子进行能量分析, 便可以求出参与俄歇跃迁过程的各个能级的电子结合能之差。近年来, 俄歇电子能谱和光电子能谱, 在测定表面的化学组成和表面原子的氧化态方面起着重要的作用, 也可以用来测定表面吸附质上的电荷迁移(图 9-7) 以及表面上原子价态的变化。

在各种不同的化学结合状态中，相关原子的价电子态固然发生变化，而相应原子的内层电子的结合能变化也很大，这就是所谓“化学位移”(chemical shift)。例如，当硫的氧化数从-2改变到+6时，硫的1s电子能量将移动约6eV。当钒被氧化时，它的1s电子的结合能约增大或位移3eV。这是因为金属氧化时，它的外层电子被移去，从而降低了电子-电子间的排斥作用，导致电子态的弛豫并显著地改变了电子的结合能。对化学位移的计算表明：表面上原子的氧化数的改变或表面原子发生吸附时，电子的结合能可以发生2—10eV的位移。例如(图9-7)，对钒的氧化物 $\text{VO}_{0.92}$ 、 V_2O_3 和 VO_2 等所作的俄歇电子能谱分析表明：钒的氧化数的每次改变，可以使得钒原子内层电子结合能位移约0.6eV。各种氧化态的钒原子中的 $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ 跃迁俄歇电子能谱的化学位移如下：

化合物	V_2O_4	V_2O_3	$\text{VO}_{0.92}$
位移 $\Delta(d^2I/dV^2)$	-2.30eV	-1.45eV	-0.65eV

利用电子能谱的位移，以及氧和钒的峰的高度之比 h_o/h_v ，可以监测在各种温度下和不同氧分压中金属钒表面的氧化过程，如图9-7所示，它表示的是钒的 $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ 跃迁的电子能谱化学位移随氧KVV和钒 $L_2M_{2,3}V$ 跃迁峰高之比的变化。图中的黑点代表的是已知氧化物，作为参考点；白点则是钒氧化过程中，实际测定的值。实验结果表明：在室温下金属钒表面所生成的氧化物和VO相似；而在升高温度和加大氧压时，钒表面生成的氧化物的组成则相当于 V_3O_5 。

习 题

- 9.1 你是否认为具有最密排列的晶面，它的表面能最低？试说明原因。
- 9.2 NaCl的表面能为 $0.3 \times 10^3 \text{ erg/m}^2$ 。试计算，当NaCl的颗粒为多大时，它的表面张力相当于NaCl结合能的10%？试解释，为什么精制

的食盐受潮时会结块而难以流动？

- 9.3 从热力学观点看，表面能实际上就是一种自由能， $\gamma = H - TS$ ，式中 H 和 S 分别是表面焓和表面熵。如果已经知道表面能随温度的变化的关系数据，你如何确定表面焓和表面熵？

第十章 固体的光学性质

在本章中，我们将要讨论晶体与电磁辐射的关系，涉及到晶体对光辐射的反射和吸收，晶体在光作用下的发光、光导电、光生电动势等现象。由于固体中原子核和电子的质量不同，它们的振动频率彼此差别很大，这里所说的光与晶体中原子的作用，主要是指的光与晶体中原子的外层价电子间的相互作用。通过光与晶体相互作用的研究，可以认识固体中的本征能级，研究由于缺陷的存在所造成的局域能级的结构和性质，以及了解可能发生的电子跃迁过程。例如，测量晶体对光辐射的吸收和发射，可以直接获得晶体能带结构的信息。但是直接测定晶体对光的吸收并不容易。由于不容易制得不散射的单晶体，而粉末试样又不透光，其反射光谱也不清楚，难以分辨。因此，在这方面的实验课题，只是那些容易制成薄膜或单晶体试样的碱金属卤化物和卤化银等，已经被详细地研究过了。

§ 10-1 无机绝缘体的光吸收

无机绝缘体的能带结构如图10-1所示：其中价带相当于阴离子的价电子壳层，完全为电子所填满；导带相当于阳离子的价电子壳层，完全空着；导带与价带之间

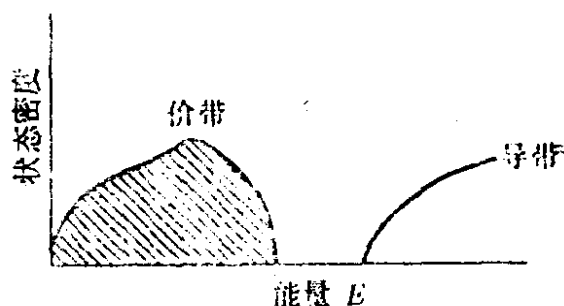


图10-1 绝缘体的价带与导带示意图

存在着相当宽的能隙（或叫禁带）。对于纯净的理想离子晶体来说，在能隙中不存在有电子的能级。因此，若辐射光子的能

量不足以使电子越过能隙由价带跃迁至导带时，则晶体不会产生激发，也不会发生光的吸收。离子晶体的能隙宽约为几个电子伏，相当于紫外光区的能量，因此，纯净的理想离子晶体对可见光区以至红外区的辐射，都不会发生吸收，都是透明的。例如，碱金属卤化物晶体对电磁辐射透明的波长范围，可以由 $\sim 25\mu\text{m}$ 到 250nm ，相当于 $0.05\text{--}5\text{eV}$ (分子能级和光谱波长的共同计量单位: $1\text{eV} = 8065\text{cm}^{-1} = 1240\text{nm} = 23\text{kcal/mol}$)。

当更高能量的辐射 (如紫外光) 照射离子晶体时，价带中的电子也可能被激发跨过能隙，进入导带，即发生光的吸收，离子晶体在紫外区是不透明的。这种与电子由价带到导带的跃迁相关的光吸收，叫做基础吸收或固有吸收。例如， CaF_2 的基础吸收带在 200nm 附近 ($\sim 6\text{eV}$)； NaCl ， $\sim 8\text{eV}$ ； Al_2O_3 ， $\sim 9\text{eV}$ 。

如果对碱金属卤化物薄膜的吸收光谱进行仔细的观察，会发现在稍低于能隙能量的地方，也就是邻近基础吸收带长波一边，还存在着一系列很强的吸收谱带，这种吸收跟电子由价带向稍低于导带底处的能级跃迁有关，如图10-2所示。这些能级可以认为是一些电子-空穴对 (或叫激子 exciton) 的激发能级。处于这种能级上的电子，不同于被激发到导带中的电子，它并不显示光导电现象。它们是和价带中的空穴偶合成电子-空穴对，电子-空穴对作为一个整体在晶体中存在着或运动着，可以在晶体中运动一段距离 ($\sim 1\mu\text{m}$) 后再复合湮灭。

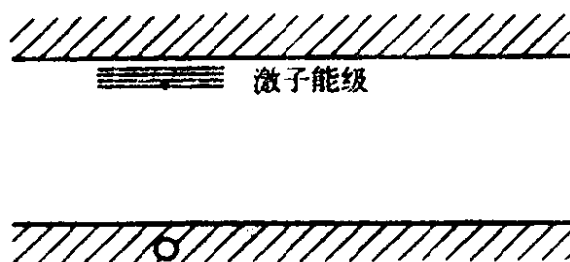


图10-2 离子晶体中的激子能级

除了上述的基础吸收和激子吸收之外，绝缘体在可见光和红外光范围内还可能发生杂质或缺陷的吸收光谱，以及由于离子晶格振动而产生的残留吸收光谱。如图10-3所示。

离子晶体在红外区域的吸收不是基于电子的吸收，而是基于离子振动的吸收。阳离子与阴离子的离子对形成强的偶极子，偶极子的振动可以被红外辐射所激发而相应地产生对辐射的吸收。例如，NaCl晶体在40—70 μm 范围内的吸收(图10-4)。这种吸收开始的波长位置，随晶体中离子的原子核质量的增大而向长波方向移动(图10-5)。晶格的红外吸收还不仅限于离子晶体，其他绝缘体也显示这种现象。例如，金刚石在2—13 μm 的红外吸收，水晶在7—30 μm 区域的吸收。

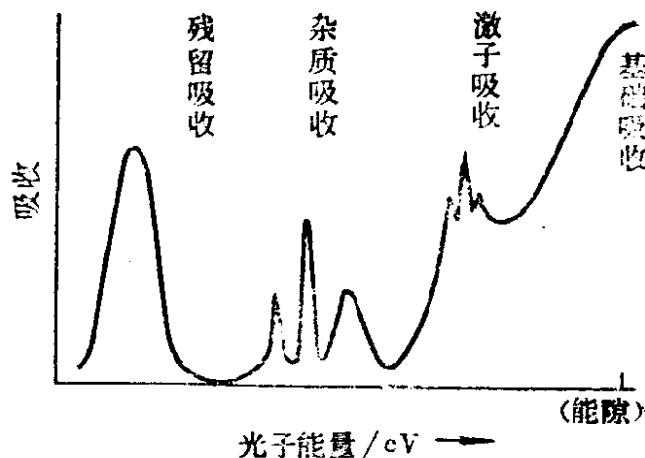


图10-3 离子晶体的吸收光谱示意图

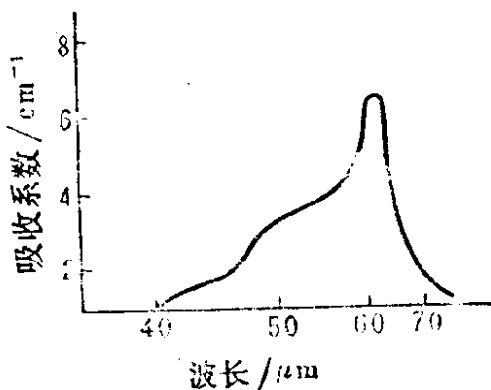


图10-4 NaCl晶体的红外吸收光谱

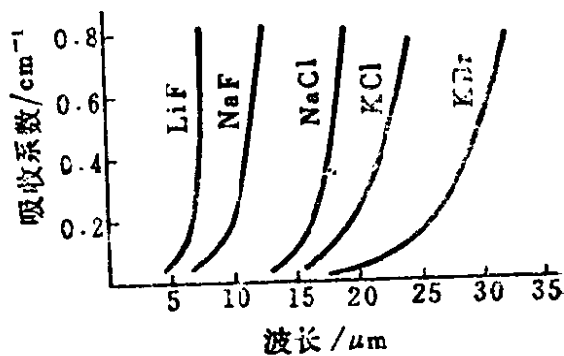


图10-5 碱金属卤化物晶体的红外吸收光谱

§ 10-1-1 绝缘体中杂质的光吸收

人们最感兴趣的是离子晶体在可见光范围内的吸收，这种吸收是由于晶体中的杂质缺陷或本征缺陷所产生的。例如，一个亲

合能较小的负离子代位杂质原子，一个电离势较大的正离子代位原子，一个束缚着电子的负离子空位，一个俘获空穴的正离子空位，这些缺陷都可产生可见光区域内的辐射吸收。晶体的这种对可见光的吸收就成为很多宝石具有漂亮色彩的原因。例如， Al_2O_3 晶体的光学性质：晶体中 Al^{3+} 和 O^{2-} 离子以静电力相互作用，按照六方密堆积的方式结合在一起， Al^{3+} 和 O^{2-} 的基态电子能级是填满的封闭的，能隙为 9eV ，它不可能吸收可见光，因此是透明的。但是如果在 Al_2O_3 晶体中掺杂 0.1% 的 Cr^{3+} 时，晶体呈现粉红色；掺 1% 的 Cr^{3+} 则呈现深红色，此即红宝石。这是由于 Cr^{3+} 具有未充满的电子组态，在 Al_2O_3 晶体中造成了一部分较低的激发态能级，可以吸收可见光的光子能量并发出荧光。在粉红色的宝石中， Cr^{3+} 可以看作是镶嵌在一种惰性介质中的一个个孤立的 Cr^{3+} 离子，我们把计算得到的 Al_2O_3 中 Cr^{3+} 的能级和实际测得的红宝石的吸收光谱及荧光光谱进行对照加以讨论(见图10-6)。

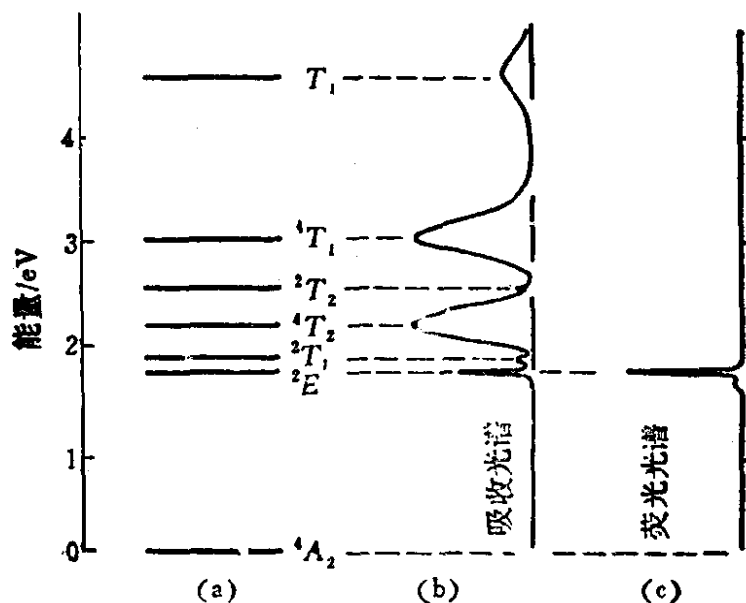


图10-6 (a) Al_2O_3 中 Cr^{3+} 的较低的电子能级；(b) 红宝石的吸收光谱(77K)；(c) 红宝石的荧光光谱(77K)。

图10-6中能级旁的符号表示固体中 Cr^{3+} 离子的电子组态，符

号 A_2 、 E 、 T_1 、 T_2 代表固体中离子轨道的对称性,左上角的数字2、4代表自旋多重性。由 4A_2 基态到 4T_2 和 4T_1 激发态的吸收跃迁很强,这是因为这两个跃迁是自旋允许的,而由 4A_2 到 2T_1 和 2T_2 的吸收跃迁则是自旋禁戒的,这是由选择定则所规定的。由于周围基质离子对 Cr^{3+} 离子的作用,使得吸收谱线展宽成带状。红宝石的两个强吸收带位于黄绿色和蓝色,因此,当普通白光照射在宝石上时,黄绿光和蓝色光被强烈地吸收,只有红光透过,因而赋予宝石以绚丽的红色。如果用蓝光辐照晶体, Cr^{3+} 被激发到 4T_1 状态,电子从 4T_1 无辐射跃迁到 2E 态,和基态 4A_2 之间的能隙较大($\sim 14000\text{cm}^{-1}$ 或 1.7eV),电子跃迁到基态,相应地发射波长为 725nm 的荧光。

如果用氙闪光灯之类的宽带光源去辐照红宝石晶体,使电子激发到 2E 态以上的 4T_1 和 4T_2 两个宽能带上,这样的激发态原子通过发射声子这类无辐射过程,在 10^{-7} 秒内又衰变到 2E 态。由 2E 态到基态的光子发射进行得较慢,大约需 5×10^{-3} 秒,因此在 2E 态里可以积累大量激发态的离子。这相当于一种光泵把基态电子抽运到较高的激发态,最后大量地集中在 2E 态,其集居数(population)可以达到 10^{20}cm^{-3} ,则相当于红宝石中储藏的能量是 $10^8\text{erg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。如果将储存的这些能量在一次短促的猝发中全部放出,就会成为激光发射。红宝石是用于激光器的第一个晶体物质。

杂质原子在无机绝缘体中光学性质的研究范围是很广泛的,作为基质材料的化合物有:碱金属卤化物、碱土金属卤化物(如 CaF_2)、II—IV族化合物(如 ZnS)、氧化物(如 Al_2O_3 、 MgO 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 即YAG)、钨酸盐、钼酸盐、硅酸盐、金刚石、玻璃等。许多过渡元素离子(如 Cr^{3+} 、 Ni^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 等)掺入上述基质,都能形成具有光学活性的中心。

以上讨论的是绝缘体中掺入的杂质离子所产生的光学性质,这种晶体的光学性质基本上是与杂质离子本身的电子跃迁有关,

其周围基质原子的影响仅限于对于光学活性离子的能级的影响，如能级的分裂、跃迁的选择等。还有另一类光学活性中心，是离子晶体中的一些本征缺陷或杂质缺陷，其电子轨道延伸到周围基质离子中去了，因此，可以把这些缺陷及其周围离子的缔合体看作是这类晶体的光吸收或发射的中心。例如，碱金属卤化物晶体中的色中心就是属于这一类情况。下一节我们就专门讨论色中心问题。

§ 10-2 碱金属卤化物晶体的色中心

前一节已经谈到，纯净的完善的碱金属卤化物晶体在光谱的可见波段中是透明的。但是有好几种方法可以赋予晶体以颜色，例如，在晶体中掺入杂质离子，引入过量的碱金属原子，用X射线或 γ 射线辐照晶体，用电子或中子轰击晶体等，都可以使晶体中产生可以吸收可见光的晶体缺陷，即产生色中心。

将碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气中加热一段时间后，将其迅速地冷却，这样，晶体中的碱金属的含量超过化学整比量，晶体呈现各种颜色。这样处理过的NaCl晶体呈褐色，KCl晶体呈紫藤色。这样处理后的晶体中存在着什么样的缺陷呢？它们是怎样与光相互作用的？可以认为：一个原来符合化学整比的离子晶体，在温度为 T 时的热平衡状态下，包含有一些空格位，即肖特基缺陷，当这样的晶体在碱金属蒸气中加热并迅速冷却后，一些碱金属原子被吸附在晶体表面上，随后电离为离子，电离化的电子扩散到晶体中并被肖特基缺陷所俘获，占有阴离子空位。这个电子可以看作是被空位周围近邻的六个阳离子所共有，或者说以 s 型或 p 型轨道延伸到空位周围六个金属离子的范围内。曾经用电子自旋共振波谱的方法，证实这种色中心是由一个阴离子空位

束缚着一个电子构成的，如图10-7所示。这个被束缚的电子由1s态跃迁到2p态，相应地产生一个特征的光吸收谱带。我们称这种能引起光吸收的缺陷为F色中心 (Farbzentren, 德文)。表10-1列出了各种碱金属卤化物的F色中心的吸收光谱带峰的波长值和能量值，并表示如图10-8。

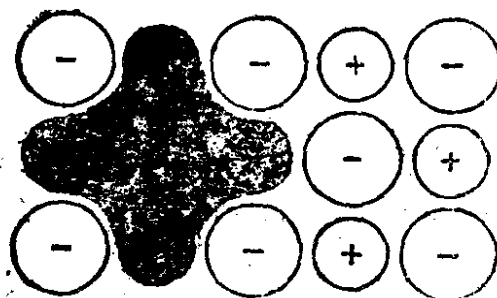


图10-7 一个F色中心是一个阴离子点阵空位和一个束缚于空位上的额外电子。这个电子主要分布在紧邻点阵空位的诸金属阳离子上。

表10-1 碱金属氯化物F色中心的吸收

化合物	吸收光谱的峰值		晶体颜色
	波长/nm	能量/eV	
LiCl	385	3.1	黄色
NaCl	465	2.7	橙色
KCl	568	2.2	紫蓝色
RbCl	624	2.0	蓝色
CsCl	603	2.0	蓝色

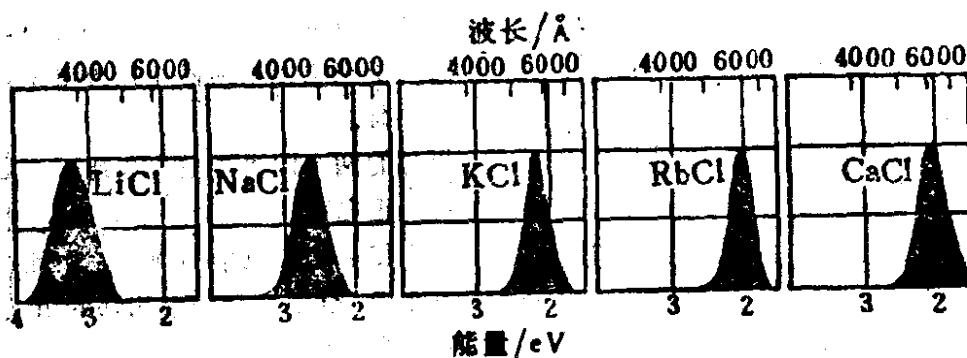


图10-8 几种碱金属氯化物的F色中心的吸收带对波长的关系

F色中心的吸收表现为晶体的特征，并不表现所用碱金属蒸气的特征，其证明是：KCl晶体不论是在钾蒸气中还是在钠蒸气

中加热，经过处理后的晶体的吸收谱带的波长几乎完全相同。

除了以上所说的 F 色中心以外，离子晶体中还可能形成其他类型的色中心，它们都是由存在于晶体中的某些缺陷或缺陷的缔合所构成的。当入射光与这些色中心发生作用时，可能产生光的吸收和发射。晶体中各种色中心的名称、符号、本质和说明如表 10-2 和图 10-9 所示。

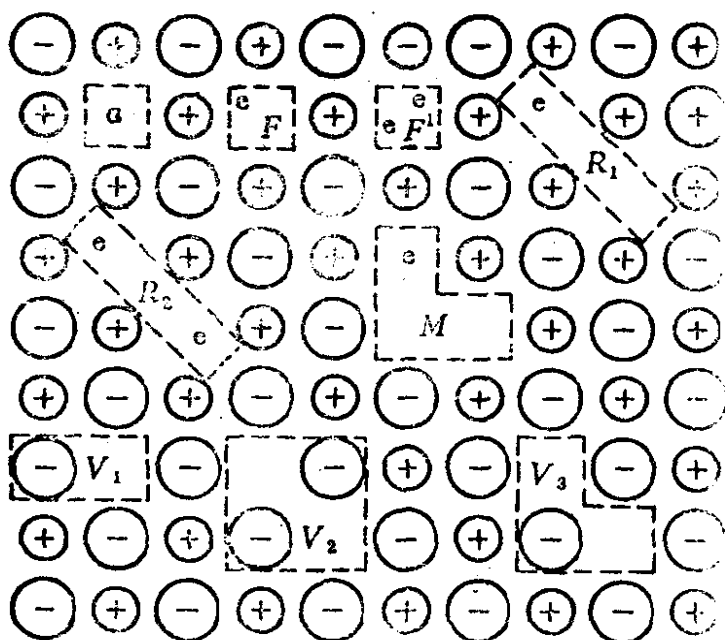


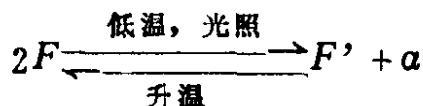
图10-9 各种色中心的示意图

各种色中心在一定条件下也可以互相转

表10-2 离子晶体中的各种色中心

名称	符号	本质	说明
α	V_X^\cdot	\square_-	阴离子空位，带一正电荷。
F	V_X^\times	$(\square_- + e^-)$	阴离子空位上束缚一个额外电子，中性。
F'	$V_X^{\prime\prime}$	$(\square_- + 2e^-)$	阴离子空位上束缚两个额外电子，带一负电荷。
R_1	$(V_X V_X)^\cdot$	$(2\square_- + e^-)$	相邻的两个阴离子空位束缚一个电子，带一正电荷。
R_2	$V_X V_X$	$(2\square_- + 2e^-)$	两个相邻的 F 色中心缔合，中性。
M	$V_X V_M V_X$	$(2\square_- + \square_+ + e^-)$	一个 R_1 色中心与一个相邻的阳离子空位缔合，中性。
V_1	V_M	$(\square_+ + h^+)$	一个阳离子空位束缚一个空穴，中性。
V_2	$V_M V_M$	$(2\square_+ + 2h^+)$	相邻的两个 V_1 色中心缔合，中性。
V_3	V_M'	$(2\square_+ + h^+)$	V_1 色中心和一个阳离子空位缔合，带一负电荷。

化。例如，用相当于 F 色中心吸收波长的光照射晶体，晶体显示光电导。但当降低温度时， F 带吸收变弱，而可以观察到 F' 色中心和 α 色中心的吸收。这是由于原来束缚在 F 色中心的电子通过导带，被别的 F 色中心所捕获，形成了 F' 色中心，而原来的 F 色中心变成了一个无电子的负离子空位（即 α 色中心）。这样，消失了两个 F 色中心，生成了一个 F' 色中心和一个 α 色中心。



§ 10-3 半导体的光学性质

半导体材料的特点在于固体中原子之间以共价键结合，各原子外层电子的波函数互相重叠，不再能把某个特定的电子规定是属于某个特定的原子，而是把电子看作是属于整个晶体的所有原子，从而近似地求解电子在所有原子的电场中的波函数。

在极低的温度时，半导体材料和绝缘体相似，所有的电子充满在价带，而导带中没有电子，是空的。在价带顶和导带底之间存在着能量间隔约为 $\sim 1\text{eV}$ 的能隙。因为价带中的能级处于充满状态，价带中的电子不会沿任何方向运动。这时施加一个弱的外电场，也不可能改变价带中电子的分布，价带中的电子对电导没有贡献。因此，极低温度时的半导体是绝缘体，它的光学性质也和绝缘体一样。

当温度升高时，一些电子可能获得充分的能量而升高并跨过禁带，进到原来是空的导带里。这时价带中也出现空的能级，即空穴。如果施加一外电场在半导体的上面，那么就会导致价带中空穴和导带中电子的重新分布和移动，产生电导现象。在室温下，一种半导体材料电导率的大小，决定于其能隙的宽度，以及导带中和价带中分别各有多少电子和空穴。除了热能可以把电子从价带中激发到导带里之外，因为半导体的能隙比较小，可见光和近红外光

也可能把电子激发到导带里。例如，GaAs的能隙为1.5eV，相当于波长为0.82 μm 的光子的能量，因此，以波长为0.82 μm 的光照射GaAs时，它显示出光的基础吸收，产生光导电现象。

在半导体中的光吸收和发光，一般地说都是由于电子跨越能隙的跃迁。价带中的一些电子吸收一定波长的可见或近红外光子，可以被激发到导带中。这时导带中的电子和价带中的空穴可以互相脱离而自行漂移，并都参与导电，即产生所谓光导电现象。当导带中的一个电子和价带中的一个空穴复合时，就发射出可见光光子，其辐射能恰好稍大于材料的能隙，这就是所谓光致发光现象。吸收光谱和发光光谱的谱带波长决定于能隙宽，几种纯的半导体材料的能隙(eV)如表10-3所示。

表10-3 几种半导体材料的能隙

材 料	能隙跃迁方式	能隙/eV
锗Ge		0.70
硅Si	间 接	1.16
磷化铟InP	直 接	1.42
砷化镓GaAs	直 接	1.52
磷化镓GaP	间 接	2.3
磷化铝AlP	间 接	2.5
碳化硅SiC	间 接	3.0

半导体材料的能隙可以随化合物的组成而改变。例如，化学式为 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 的磷砷化镓这种材料，其能隙可以由1.52(当 $x=0$)连续地变化到2.3eV(当 $x=1$)。图10-10表示这种材料的能隙(eV)以及相应的光子波长(μm)随材料组成 x 的变化。图中的转折点相当于能隙跃迁方式由直接跃迁转变为间接跃迁。现在正在进行大量的研究工作，希望能够制得具有指定能隙宽度的半导体材料，这对于半导体器件的生产十分重要。

实际上实验测得的纯半导体材料的光的吸收和发射的能量都

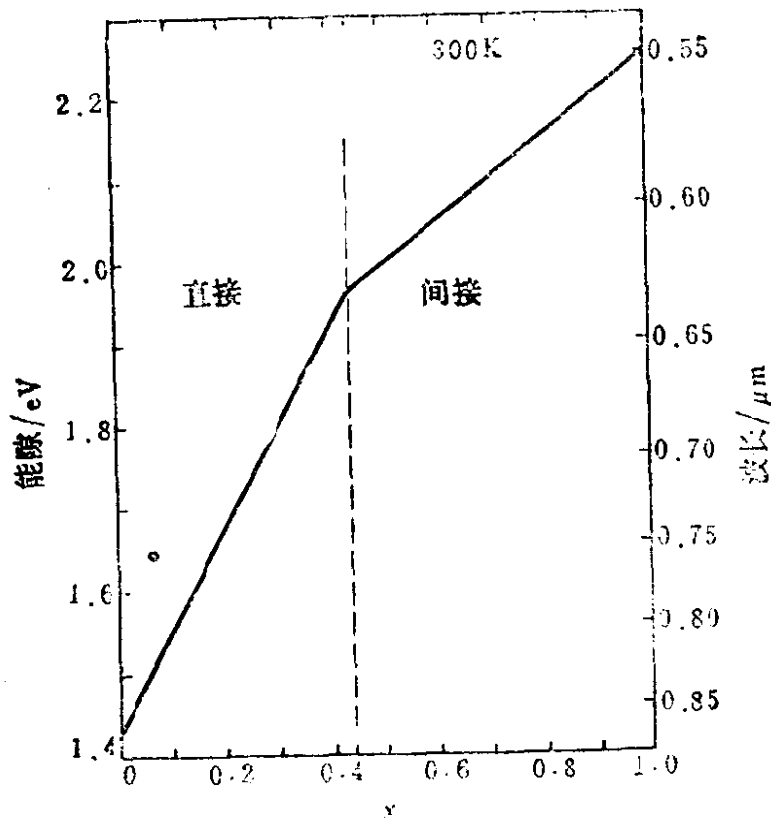


图10-10 能隙和能隙跃迁的波长随 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 中磷的浓度的变化 (300K)；当 $x < 0.43$ 时，材料为直接能隙半导体；当 $x > 0.43$ 时，为间接能隙半导体。

要低于该材料的能隙值。例如，高纯 GaAs 在低温下的吸收光谱和光致发光光谱如图10-11所示。这是由于不论多么高纯的材料，其中总是存在有痕量的杂质和缺陷，在低于导带底的地方形成能级，激发态的电子和空穴可以在这些能级上发生复合。

当半导体材料中掺有某种杂质时，晶体的能级发生变化，这时材料对光的吸收和发射可以很不同于基质材料的本身。实际上掺杂半导体的吸收和发光在很大程度上是以杂质元素为其特征的，因此，同一半导体材料当掺杂有不同的元素时，它们的光学性质可能差别很大。下面我们将讨论掺杂半导体的发光。

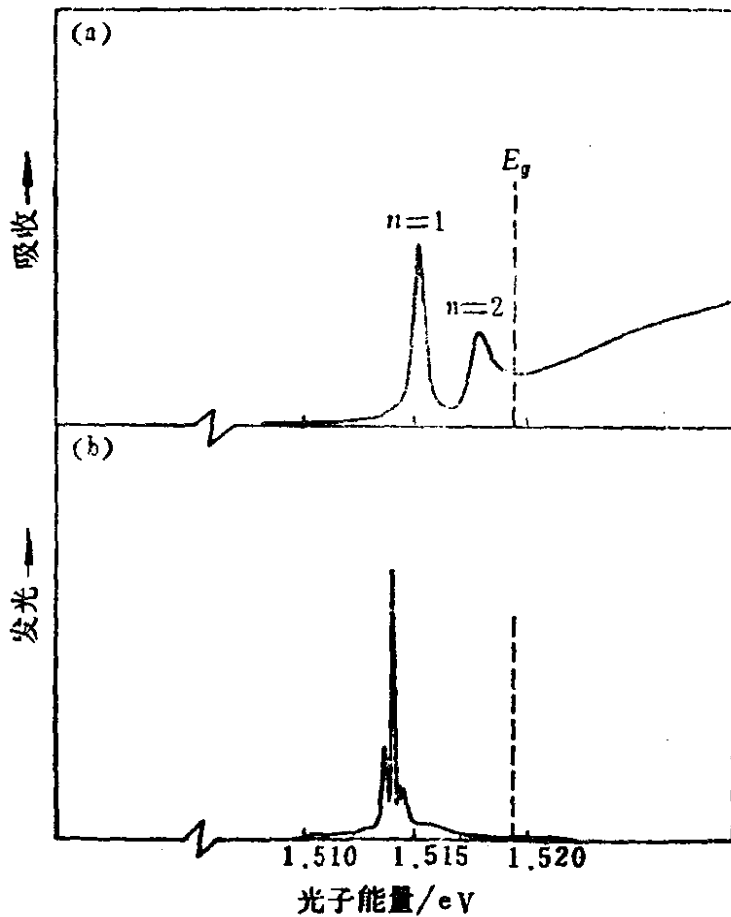


图10-11 低温下(2K)高纯 GaAs : (a) 吸收光谱, (b) 发光光谱。

§ 10-4 掺杂半导体的光学性质

掺入半导体中的杂质可以分为三类：施主杂质、受主杂质，和等电子杂质。施主杂质受激发时，可以给出电子到导带中。受主杂质受激发时，可以把一个空穴给予价带，或者说从价带中接受一个电子。单独的施主或受主杂质不会影响到光学性质。等电子杂质的存在可能成为电子和空穴复合的中心，会对材料的发光产生影响。

表10-4中列出在 GaAs 中可能作为施主和受主杂质的元素以及它们的电离能 E_D 和 E_A ，可以看出有相当多的施主具有相同的 E_D (都约为 0.006eV)，也有许多受主杂质具有相同的 E_A (都

接近 0.030eV)。Si 取代 Ga 时，是一个施主杂质；Si 取代 As 时，它则是一个受主杂质。O、Cu、Fe、Ni 等元素在 GaAs 中形成很深的能级。

半导体材料中电子跨越能隙的辐射跃迁，会受到所含有的各类杂质的强烈影响。下面我们将列举含有各类杂质的半导体的各种辐射跃迁。

表10-4 GaAs 中各种杂质的电离能 E_D 和 E_A

施 主 杂 质		受 主 杂 质	
元 素	E_D/eV	元 素	E_A/eV
S	0.006	Zn	0.029
Se	0.006	Cd	0.030
Te	0.006	Si	0.030
Si	0.006	Be	0.030
Sn	0.006	Mg	0.030
O	0.75, 0.40	Cu	0.15, 0.47
		Fe	0.52
		Ni	0.21

我们用图10-12来表示各种电子-空穴复合过程，并分别加以说明。

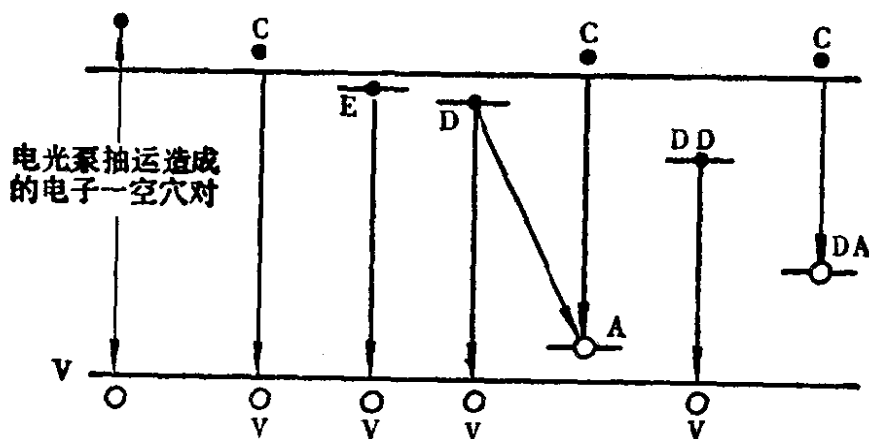


图10-12 跨越能带隙的电子-空穴对的复合过程： $C \rightarrow V$ 是由导带到价带的跃迁， $E \rightarrow V$ 是激子(自由的或束缚的)的衰变， $D \rightarrow V$ 是中性施主杂质-自由空穴跃迁， $C \rightarrow A$ 是自由电子-中性受主杂质跃迁。深施主杂质(DD)和深受主杂质(DA)引起的跃迁，其相应辐射光子的能量远低于能隙($DD \rightarrow V$ 和 $C \rightarrow DA$)。

$C \rightarrow V$ 过程。在高温下发生的由导带向价带的跃迁。

$E \rightarrow V$ 过程。这是激子衰变过程，这种过程只发生 在高纯半导体中和低温下，这时 kT 不大于激子的结合能。可能 有两种明确的激子衰变过程。(1)自由激子的衰变和(2)束缚在杂质上的激子的衰变。

$D \rightarrow V$ 过程。松弛地束缚在中性施主杂质上的电子和一个价带中的空穴复合。这种跃迁过程的能量是 $E_g - E_D$ 。在 GaAs 中，低温下的 $E_g = 1.5192\text{eV}$ ，许多施主杂质的 $E_D = 0.006\text{eV}$ ，因此， $D \rightarrow V$ 跃迁应发生在 1.5132eV 处。发光光谱中在 1.5133eV 处出现的谱线应该归属于这种跃迁。具有较大的离化能的施主杂质所发生的 $D - V$ 跃迁应该低于能隙很多，这是深施主杂质跃迁 $DD \rightarrow V$ 。

$C \rightarrow A$ 过程。本征半导体导带中的一个电子落在受主杂质原子上，并使受主杂质电离化，这个过程 的能量为 $E_g - E_A$ 。在 GaAs 中，许多受主杂质的 $E_A = 0.03\text{eV}$ ，所以 $C \rightarrow A$ 过程应发生在大约 1.49eV 处。在 GaAs 的发光光谱中，已经观察到 1.49eV 处的弱发光谱线，它应归属于自由电子-中性受主杂质跃迁。导带电子向深受主杂质上的跃迁 $C \rightarrow DA$ ，其能量小于能隙很多。

$D \rightarrow A$ 过程。如果在同一个半导体材料中，施主和受主杂质都同时存在，那么可能发生一个中性施主杂质给出一个电子跃迁到一个受主杂质上的过程 $D \rightarrow A$ 。在跃迁后，施主和受主杂质都电离了，它们之间的结合能为 $E_b = -e^2/4\pi\epsilon k r$ ，这个过程 的能量为 $E_g - E_D - E_A - E_b$ 。

§ 10-4-1 $p-n$ 结的辐射过程

当激发态电子越过能隙与空穴结合时，就发生半导体的发光。在 n 型半导体中可以供给导带以足够的电子，但是价带中却没有空穴，因此不会发光。同样，在 p 型半导体中，价带中有空穴，但导带中没有电子，因此也不会发光。如果把 n 型和 p 型半导体结合在一起形成一个 $p-n$ 结，那么在 $p-n$ 结处就可以促使激

发态电子(来自 n 型半导体)和空穴(来自 p 型半导体)复合。我们可以在 $p-n$ 结处施加一正向偏压,将 n 区的导带电子注入到 p 区的导带中,在那里和空穴发生复合,从而产生光子辐射。这种发光只发生在 $p-n$ 结上,这个过程叫做注入结型发光,是发光二极管(LED)和注入式结型激光器中的基本过程。将电子由 n 区注入到 p 区所需的能量是由一个偏压电池所提供的,因此,这是一种将电能转变为光能的电致发光。这种 $p-n$ 结的辐射可以用图 10-13 来表示。

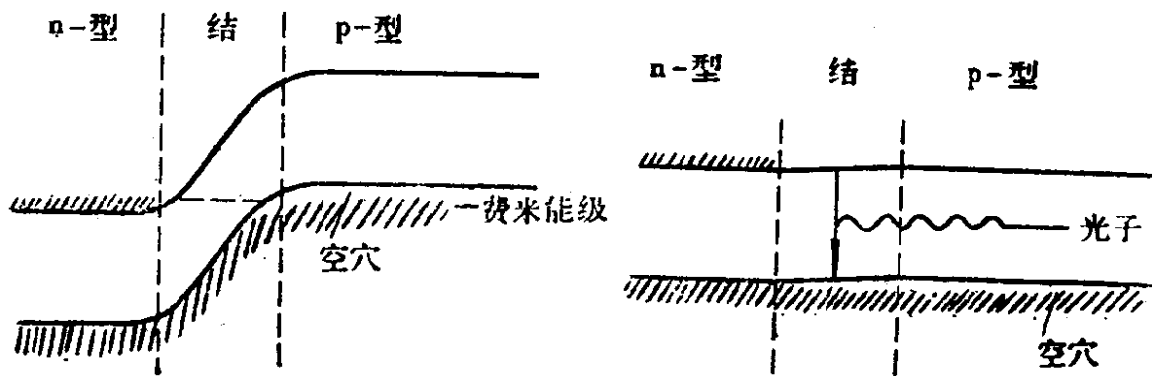


图 10-13 $p-n$ 结注入发光过程
(a) 未加正偏压的 $p-n$ 结; (b) 加上正偏压的 $p-n$ 结。

这种把低压电能转变为光的方法是很方便的,已经用于制作发光二极管和结型激光器。利用 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 这种材料,可以改变其能隙,从而可以制作出从发红光到发绿光的各种颜色的发光二极管。

§ 10-5 光导电现象

与绝缘体或半导体的光吸收有关的另一种现象是光导电现象。按照图 10-14 所表示的实验装置,将晶体安置在两个电极之间,经过电路的电流可以用一个检流计测量;而对短时光照的情况,则可用一个静电计进行测量。初级电流是直接光电流,

它反映的是导带中的电子和价带中的空穴在外加电场作用下的移动。

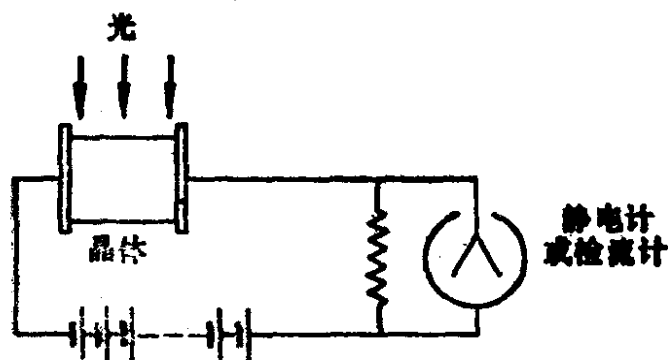


图10-14 初级光电流的测定装置

前面已经讨论过光激发晶体时产生自由电子和空穴的各种过程。在晶体对光的基础吸收中，同时产生的电子和空穴都可以成

为载流子，它们都可以对晶体的电导作出贡献。在晶体的杂质吸收中，激发到导带中的电子可以参与导电，但留下的空穴被束缚在杂质中心，不能参与导电，这样的空穴俘获附近导带中的电子而复合。当价带电子受光激发到杂质中心时，价带中产生的空穴可以参与导电。图10-15表示光导电晶体中，载流子的生成和消失。图10-15(c)表示晶体的禁带中存在的陷阱及其对载流子的俘获。浅能级的杂质中心，在不高的温度下容易受热激发而电离生成载流子，其本身作为空的能级而存在，成为陷阱，能够俘获经过它附近的载流子。被俘获的载流子可能再次吸收能量而激发，从而对导电作出贡献。这样，由于光辐照激发产生的载流子，一方面在复合中心消失掉；另一方面在电场作用下可以移动一段距离后，再被陷阱俘获。如果外加电场强度大，则载流子在被陷阱所俘获之前在晶体中漂移的距离长，光电流也强。假若用于激发晶

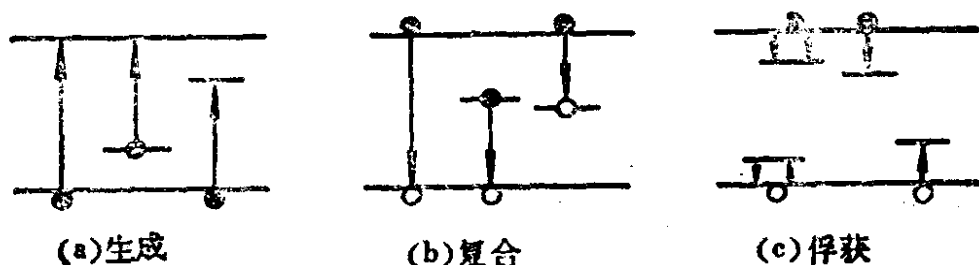


图10-15 光导电晶体中载流子的生成和消失

体的光的能量和强度固定，则增加电场强度，光电流也将随之增大，一直达到一个饱和值（即初级光电流的最大值），如图 10-16 所示的 AgBr 的光导电流随电场强度的变化。闪锌矿、金刚石等的光导电流也显示相似的情况。

其次，我们观察一下当电场强度保持一定时，改变辐照晶体的光的强度会对光导电流产生怎样的影响。如上所述，光导体中，一方面由于热激发经常地产生着载流子，另一方面载流子又经常地发生复合而消失掉。以 τ 表示载流子的寿命，以 n 表示载流子的数目，则在单位时间里将有 n/τ 个载流子

消失掉。在平衡状态下，在单位时间里产生的载流子数和消失的载流子数必相等。现在用 A 表示在单位体积里和单位时间里由于热能而产生的载流子数，则

$$A = n_0/\tau \quad (10-1)$$

n_0 是由于热能产生的载流子密度，是当没有光辐照时对电导作出贡献的那一部分载流子。

当有光辐照时，由于光能的激发，载流子密度增加的那一部分以 Δn 表示，这一部分载流子产生的速度为

$$B = \Delta n/\tau \quad (10-2)$$

则
$$A + B = (n_0 + \Delta n)/\tau \quad (10-3)$$

载流子的寿命跟复合中心的密度 N 、复合中心的俘获截面 S 、以及载流子的漂移速度 V 成反比，所以

$$\tau = \frac{1}{VSN} \quad (10-4)$$

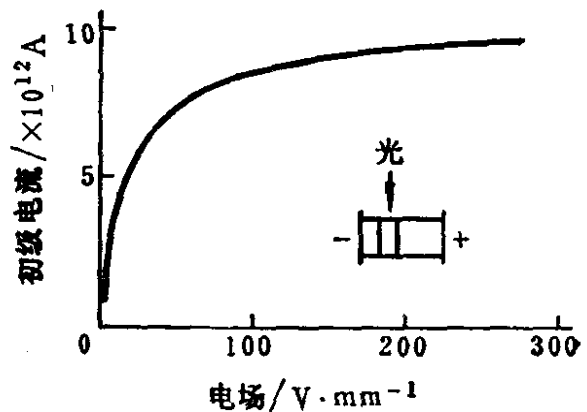


图10-16 AgBr 的光导电流随电压的变化 (-185°C , 照射光波长 546nm , 强度 6.5×10^{10} 个光子/秒)。

$$A + B = (n_0 + \Delta n) V S N \quad (10-5)$$

因为 $N = n_0 + \Delta n$, 所以

$$(n_0 + \Delta n) = [(A + B) / V S]^{1/2} \quad (10-6)$$

在绝缘体中或者接近绝缘体的光导体中, $n_0 \ll \Delta n$, $A \ll B$, 因此

$$\Delta n = (B / V S)^{1/2} \quad (10-7)$$

由于 B 跟光的强度成正比, 所以 Δn 与光照强度的 $\frac{1}{2}$ 方成正比, 因为固体的导电率 $\Delta \sigma = \Delta n e \mu$, 所以在一定电场作用下, 绝缘体的光导电流跟光强的 $\frac{1}{2}$ 方成正比。

在半导体的情况下, $n_0 \gg \Delta n$, $A \gg B$, 则

$$\Delta n = B / (2 n_0 V S)$$

即光导电流跟光强成正比而变化。随着材料的不同以及其中所含杂质的性质不同, 光导电的情况可能有所差别。

半导体的光导电效应, 把光的信息转变为电的信息, 这在现代技术中和日常生活中已得到广泛的应用。例如, 利用 CdS 对可见光很敏感的光导电特性, 制成了照相机上使用的自动调节光阑和规定曝光时间的自动装置。又如静电复印机 (xerography), 也是利用半导体材料硒 (Se) 的光导电特性而设计制造出来的。这种复印机的主要部件是一块蒸镀上一层硒的铝板, 无定形硒在无光照时具有高达 $10^{12} - 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率。因此, 用高压放电的办法可以使硒板带上正电荷。当用光把要复制的画片或文字的图像投照在带正电的硒板上时, 那些受光部分硒的阻抗减少, 贮存的电荷发生放电而消失。这时将带负电的碳粉 (或其他带色树脂) 吹附在硒板上, 未被光照射到的地方便吸附上碳粉。随后将特制的白纸压在上面, 经过放电碳粉就从硒板转移到纸面上, 经烘烤而沉渍在纸纤维里, 结果就形成了一幅与原件完全相同的正

像。目前还有一种更为方便的静电复印技术，是将光导电材料（如 ZnO 等）直接填充加在纸张中，以代替硒板，直接在纸上成像，从而省掉转印的步骤。

利用 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等材料对红外线很敏感的光导电性质，可以制成各种红外线探测器、传感器。例如 PbSe 的感光特性可以直到约 $5\mu\text{m}$ 的长波范围。

§ 10-6 晶体的发光

前面几节我们讨论了一个晶体中原子或离子由于吸收了一个光子而电离时所产生的现象，本节将讨论晶体中的一个原子或离子由于电磁辐射（包括可见光、X射线和 γ 射线）的照射，或由于电子、 α 粒子的撞击，或由于其他作用的激发，跃迁到了激发状态或被电离时可能发生的现象。这种情况下，除非晶体发生了光化学反应而产生了一个永久性的变化，否则这个晶体终究要回到它原先的能量状态，同时把从激发源所吸收到的能量以某种方式耗散掉。在绝大多数的情况下，晶体所吸收的能量都是或大部是转化为热能而耗散掉，但是在某些特定的条件下，也可能将一部分的能量以光辐射的形式而放射出来，这时晶体表现出发光现象。我们要讨论的问题是：晶体是怎样吸收激发能，并如何将所吸收的能量转变为光辐射的？发光过程的物理本质是什么？

§ 10-6-1 发光中心

绝大多数发光晶体都具有发光中心。发光中心可以是某种杂质离子，即激活剂离子，例如彩色电视荧光屏中的发红光的材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 中的 Eu^{3+} 离子。发光中心也可以是晶体中的某种原子集团，如 X射线发光材料 CaWO_4 中的 WO_4^{2-} 。共价晶体中

的施主-受主对也可以构成发光中心。发光中心中的电子在不同能量状态间的跃迁，就导致光的吸收和发射。

发光中心在晶体中并不是孤立的，它受着周围基质晶体点阵离子的作用，它也对周围离子产生影响。这种作用和影响的强弱由于离子的种类和结构的对称性不同而有所差别。有些发光中心的离子受到晶体场的影响较小，它们的能级结构基本上保留着自由离子时的情况，电子的激发和跃迁并不离开发光中心离子，也不和基质离子所共有，也不参与晶体的光导电。在这些发光中心的能谱中，仍能找到和自由离子相对应的能级关系，周围晶体离子对发光中心离子的电子只起着微扰的作用。这种发光中心叫做分立发光中心。多数离子晶体的发光属于这一类。例如，以稀土离子为激活剂的发光晶体就是这一类。三价稀土离子(除 Ce^{3+} 外)无论在什么晶体中，它们的发光光谱都是线谱，能级结构基本和稀土自由离子相同，甚至从发光光谱的谱线分布就可以较快地辨认出是哪一种稀土离子在晶体中发光。例如， $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的发光就是由于 Eu^{3+} 的 ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ 能级跃迁所产生的辐射。随着 Eu^{3+} 含量的增加， $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)/({}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1)$ 跃迁几率比值增大，晶体的发光颜色从橙黄逐渐变为红色。

另一种情况是：激活剂离子的外层电子受晶体场的作用较强，以至在被激发后就会进入导带，参与晶体的光导电作用。电子与空穴通过发光中心复合而发光，发光的光谱并不反映激活剂离子的能级结构，而是决定于整个晶体的性质，激活剂离子对晶体起着微扰的作用，这类发光叫做复合发光。例如，有一类通过杂质中心的复合发光：微量杂质掺入基质晶体后，在禁带中可以产生一些杂质中心能级，按照薛恩(Schön)-克拉森斯(Klasens)模型，其能带图如图10-17所示。掺入的杂质可分为两类：一类是受主杂质A，是负电中心，相应于发光中心能级；另一类是施主杂质D，是正电中心，相应于陷阱能级。晶体在基础吸收谱带

吸收激发光，从而在导带和价带中产生自由电子和空穴，即过程1。这些自由电子和空穴可以在能带中自由运动形成光电导。由于热平衡，导带电子很快降到导带底，空穴也很快到达价带顶。导带电

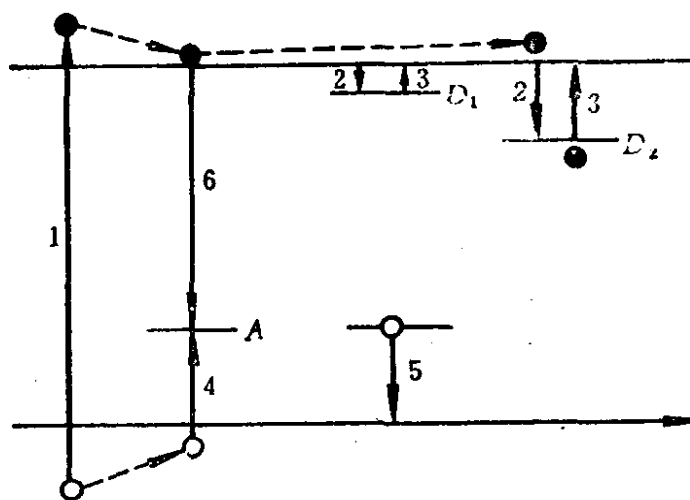


图10-17 通过杂质中心的复合(薛恩-克拉森斯模型)

子在导带中扩散时，可以被陷阱 D 所俘获(过程2)，落入陷阱中的电子也可以由于热扰动而返回导带(过程3)。价带空穴在价带中扩散，可以被未电离的发光中心 A 所俘获(过程4)，俘获在 A 上的空穴也可以由于热扰动而再跃回到价带(过程5)。导带电子和发光中心 A 上的空穴复合而产生发光(过程6)。这样一个复合发光的能带模型可以用于解释许多发光现象。例如，它可以解释晶体发光的余辉现象和热释发光现象。从上述能带图可以理解：若导带电子直接和发光中心复合，这种发光就是短余辉过程；若电子被俘获在陷阱 D 中，只有靠热扰动才能被释放出来，电子在陷阱中的寿命为： $\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}}$ 。式中， ΔE 为陷阱深度(如 $\Delta E_{D_2} > \Delta E_{D_1}$)， T 是温度。当 $\Delta E \gg kT$ 时， τ 可以很长，这就是长余辉发光过程；而改变 T 时也可以改变 τ ，这就是热释发光过程，常应用于放射性剂量测量。用这个模型还可以说明一些材料的光导电现象。

这个模型可以解释典型的晶态发光体 $ZnS:Cu, Cl$ 的发光，如图10-18所示。

若把 ZnS 晶体看作是纯离子型晶体，图10-18上的导带就是由 Zn^{2+} 晶格位形成的，而价带的上部则相当于晶格位 S^{2-} 的外层

电子能级。当激活剂 Cu^+ 置换晶格中的 Zn^{2+} 离子时，形成负电中心，它使 Cu^+ 周围的 S^{2-} 价带受到微扰，从而使价带中的电子

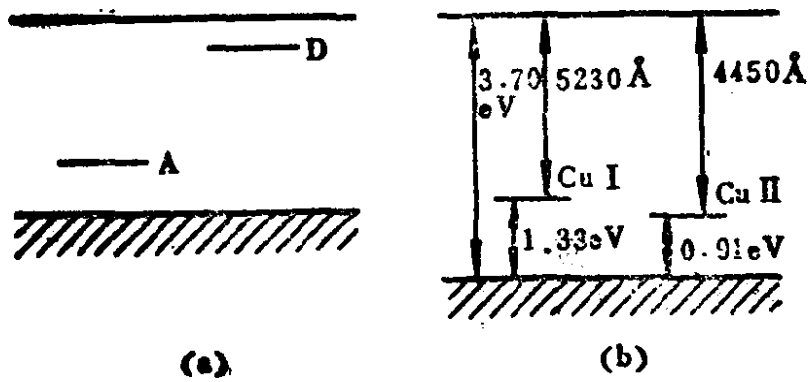


图10-18 (a) $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 的能带图。

(b) Cu 激活的 ZnS I、II 类发光中心级能图。

受到的束缚减少。在能带图上表现为 Cu^+ 离子周围局部区域能级高于一般的 S^{2-} 价带的能级，亦即出现定域受主能级 A。这个能级就是发光中心的基态能级。其他一价离子杂质 Ag^+ 和 Au^+ 的掺入也在 ZnS 中生成类似的定域受主能级，只是各种杂质激活剂所产生的定域能级距离导带的距离（能量）不同，复合发光时的光谱峰值波长各不相同。共激活剂 Cl^- 置换晶格中的 S^{2-} ，在导带底的下边形成正电中心，即形成定域陷阱能级（或施主能级 D）。 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Cl}$ 的发光过程相当于电子从导带底向发光中心能级 Cu I 或 Cu II 的跃迁，可能产生两种颜色的发光。当 Cu^+ 的浓度较低时，主要为由导带向 Cu I 能级的跃迁，发绿色光谱；当 Cu^+ 的浓度大于 10^{-3}g/g 基质时，主要产生由导带向 Cu II 能级的跃迁，发蓝色光谱。如前所述，不同的激活剂 Ag^+ 和 Au^+ 所构成的发光中心定域能级也不同，复合发光时所产生的光谱峰值波长也各不相同。很明显，这里所指的激活剂的能级不是激活剂离子本身的电子能级（如晶体中的稀土离子那样），而是激活剂离子使基质晶体价带受到微扰而在价带顶的上面的禁带中产生的定域受主能级。同样，陷阱（施主）能级的深浅虽然也和共激活剂离子（如

Cl⁻, Br⁻, Al³⁺, Ga³⁺等) 的种类有关, 但这个能级 D 也并不是共激活剂离子本身的能级, 而是受到杂质离子微扰的 ZnS 晶体导带所产生的定域能级。因此, 这种复合发光材料的发光光谱, 固然与激活剂和共激活剂的种类有关, 但是与基质晶体的种类关系更大。在 ZnS 中掺入 CdS 而使材料的发光光谱带的峰值波长连续改变的情况, 可以很清楚地说明这一点。

我们知道, ZnS 和 CdS 之间可以生成无限互溶的连续的固溶体, 而这种固溶体的几乎所有的性质都随组分的组成而呈现连续的线性变化。如图10-19所示, ZnS-CdS 体系的禁带宽度和自激活发光光谱的峰值波长均随掺入 ZnS 中的 CdS 量的增加而连续地改变。ZnS 和 ZnSe 之间的情况也是这样, 体系的晶格参数, 体系的自激活发光光谱的峰值和铜激活的发光光谱的峰值, 均随体系的组成而连续的变化, 如图10-20所示。

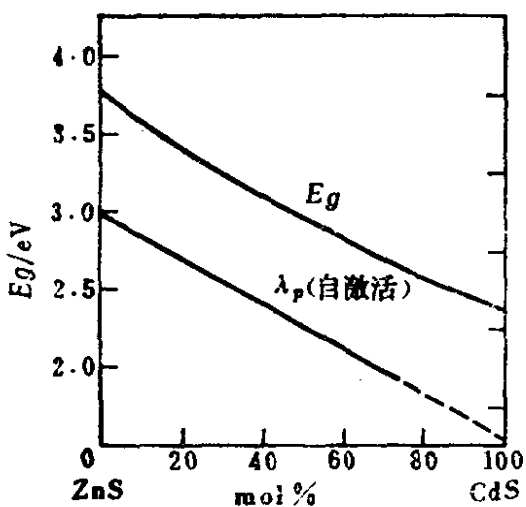


图10-19 ZnS-CdS 体系的能隙和自激活发射光光谱峰值与组成的关系

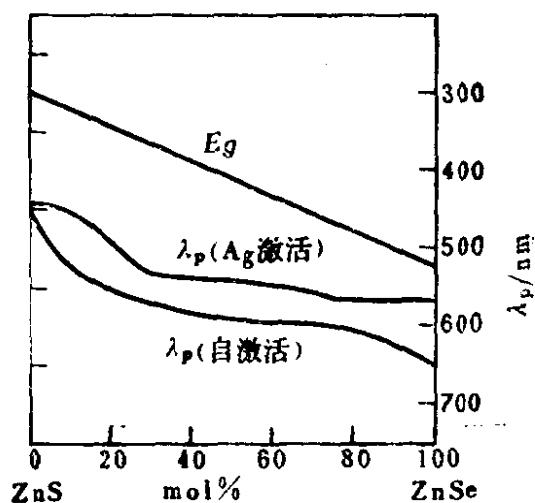


图10-20 ZnS-ZnSe 体系的能隙和自激活、Ag⁺激活发射光光谱峰值与组成的关系

§ 10-6-2 位形坐标图

晶体中的离子, 其吸收光谱与发射光谱跟自由离子不同。自

由离子的吸收光谱与发射光谱的能量相同，并且都是窄带谱或锐线谱 (0.01cm^{-1})。而晶体中的离子的发射光谱的能量均低于吸收光谱的能量，并且多是宽带谱 (1000cm^{-1})，这是由于晶格振动对离子的影响所致。与发光中心离子相联系的电子跃迁可以和基质晶体原子（离子）交换能量，发光中心离子与周围晶格离子之间的相对位置、振动频率、以及中心离子的能级都要受到晶体势场的影响，因此，应该把激活剂离子和其周围晶格离子看作一个整体来考虑。相对地说由于原子的质量比电子大得多，运动也慢得多，因此，在电子的迅速跃迁过程中，晶体中原子间的相对位置和运动速度可以近似地认为恒定不变 [弗兰克 (Frank)-康登 (Condon) 原理]。这样我们就可采用位形坐标来表示这样一个体系：纵坐标表示晶体中发光中心的势能，它是包括电子和离子的

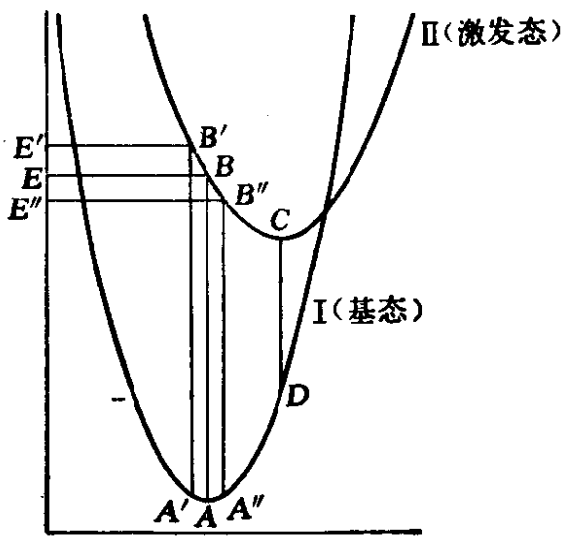


图10-21 位形坐标图

的势能和相互作用能在内的整个体系的能量；横坐标表示中心离子和周围离子的“位形” (configuration)，它是包括离子之间相对位置等因素在内的一个笼统的位置概念。如图10-21所示，图下部的那条曲线 I 表示系统处于基态时的能量与位形的关

系，曲线的最低点 A 表示离子处于平衡位置时的能量。以 A 点为中心，离子在振动中，其振幅为 $A'A''$ 。图上部的那条曲线 II 表示系统处于激发态时的情况。根据弗兰克-康登原理，当发光中心吸收了激发能时，系统的能量垂直地从 A 升高到 B，而离子的位形基本未变。因为基态的振动是按高斯分布的，所以激发态的能量也按高斯分布在 $E' - E''$ 之间。但是激发态电子的能量变化

和中心离子电子云的变化反过来又会影响到其周围晶格离子的平衡位置，在 10^{-12} s之内，使其改变到一个新的平衡位置C点。在这个过程中，电子将一部分能量传递给周围离子，转化为晶格的热振动，同时体系的能量从B下降到C。电子在激发态停留约 10^{-8} — 10^{-3} s，然后从C跃迁回到基态的D点，这时发光中心相应地发射出一个光子 $\Delta E_{CD} = h\nu_1$ 。然后电子从D弛豫回到A点，从而完成一个跃迁周期。激发能 ΔE_{AB} 大于发射能 ΔE_{CD} 。

这种位形坐标可以定性解释晶体发光中的一些问题：

(1)解释斯托克位移。从位形坐标图上看，发射的光子能量总是要低于激发光子的能量， $\Delta E_{CD} < \Delta E_{AB}$ ，即发射光谱带峰值波长总是要大于激发光谱带的峰值波长。

(2)解释吸收光谱在高温时展宽为带谱。因为离子在晶格中是在其平衡点附近振动，在吸收激发光子时，离子可以处在A'A''之间的任何位置上，因此，吸收光谱就包括许多频率（或波长）而形成宽带。温度愈高，A'A''振幅愈宽，谱带也愈宽，即： $\Delta E_{A'B'} - \Delta E_{A''B'} = h(\nu' - \nu'') \propto A'A''$ 。

(3)解释晶体发光的温度猝灭。任何发光材料，当温度升高到一定程度时，发光强度会明显降低。位形图中代表基态和激发态的两条曲线在T处相交，如图10-22所示。当发光中心被激发到B点时，如果温度较高，则体系在B点可能不是失去振动能下降到C点，然后再向下跃迁回到基态，而是可能得到更多的振动能，体系的能量升高到T点。因为T点同时也是基态曲线上的一个点，因此，体系就有可能沿着T→D→A这段弛豫到A点。在这个过程中，体系从激发态无辐射地降低到基态的平衡点A，即发生了发光猝灭的现象。

在表示发光体系的位形坐标图中，如果代表基态和激发态的两条曲线左右错开得愈远，即 Δr 愈大，则交点T和激发态的最低点C相距愈近，则上述温度猝灭现象在不太高的温度下就能发生。因此，可以知道离子间的相对位置和材料发光的猝灭温度有

直接关系。布拉斯 (Blasse) 根据发光材料的晶格尺寸、激活剂离子的半径，曾总结出一些材料的发光猝灭温度的规律性。图10-22表示的是 Δr 为正值的情况，即发光中心在受激发后膨胀的情况。阴离子发光中心被激发时就是这种情况，电子云变得弥散，阴离子电负性变得小一些，它对阳离子的吸引也就相对地变弱一些，从而位形的平衡距离就变得大一些，即 Δr 为正值。而阳离子发光中心被激发时的情况与此恰恰相反，例如 $\text{KCl}:\text{Tl}^+$ 中的发光中心 Tl^+ 就是属于这种情况。基态 Tl^+ 的电子构型为 $6s^2$ ，受激发射时，电子由 $6s \rightarrow 6p$ ，它的电子分布更加弥散和离核更远。 Tl^+ 变得更电正性一些，它吸引周围阴离子更强烈些，因而发光中心在受激发时的位形坐标中的平衡距离就变得小一些（约小 0.2 \AA ），即 Δr 为负值。

如果激发态的位形曲线和基态的位形曲线彼此相错开较远，激发态曲线上的平衡点处在基态曲线的范围之外，如图10-23所示。在这样的体系中，当发光中心离子被激发时，在体系尚未达到激发态的平衡点之前，就会先到了两条曲线的交点，然后激发态便沿着基态的曲线无辐射地弛豫到基态平衡点，因此，这种材料就根本不会发光，或者说在室温下它的发光就被猝灭了。

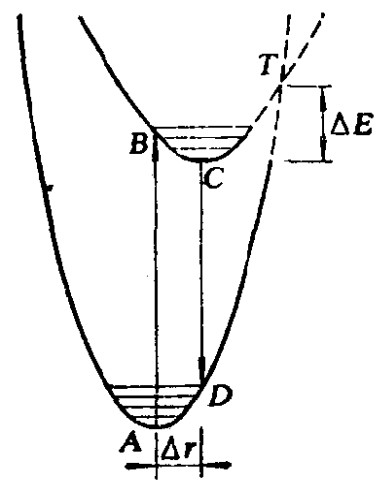


图10-22 发光的温度猝灭

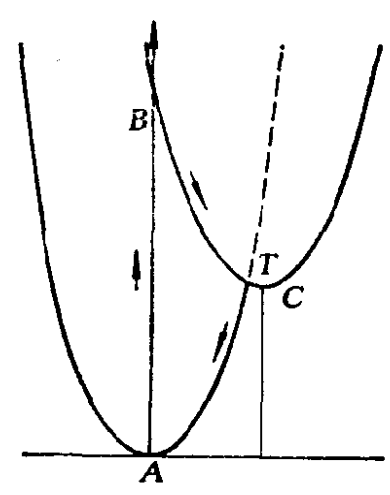


图10-23 不发光材料的位形图

习 题

- 10.1 有一个 n 型半导体，它的基础吸收边波长为 505nm ，另外在 $20\mu\text{m}$ 处有一个小的吸收峰。试计算这个半导体的能带隙 E_g 和施主能级 E_D ($E_g = 2.45\text{eV}$, $E_D = 6.2 \times 10^{-2}\text{eV}$)。
- 10.2 如果把 NaCl 晶体在金属钠蒸气中加热后，晶体呈现黄色，如用金属钾蒸气代替金属钠蒸气，可在相同的波长处观察到光的吸收。试讨论这种晶体的显色机理。
- 10.3 (1) 利用能带图解释一种半导体是怎样变成光导电体的。
(2) 金刚石的能带隙是 5.33eV ，需要使用什么类型的电磁辐射才能使它成为光导电的？(3) 为什么金刚石对可见光是透明的？
- 10.4 纯 Al_2O_3 是无色的，它和绿色的 Cr_2O_3 形成完全互溶的固溶体，当固溶体中 Cr_2O_3 的含量 $< 8\text{mol}\%$ 时，固溶体呈红色（其中也包括红宝石的组成），它的摩尔体积仍保持接近于 Al_2O_3 ($25.58\text{cm}^3/\text{mol}$)。当其中 Cr_2O_3 含量增多时，固溶体逐渐变为绿色，摩尔体积逐渐增大到接近 Cr_2O_3 的摩尔体积 ($29.09\text{cm}^3/\text{mol}$)。当红宝石受热时，它可以变为绿色，但冷却时又恢复为红色。试对上述现象作出定性的说明。
- 10.5 当用 γ 射线照射某些透明的材料时，可以使它呈显颜色，如果放置一段时间，颜色又消失。为什么？
- 10.6 室温下铜和钠的功函数分别是 4.46eV 和 2.28eV ，问什么频率的电磁辐射将会引起这两种金属的光电效应？
- 10.7 光电阈是能够使材料产生光子发射的激发光的最大波长，下列金属的光光阈分别为： $\text{Al } 0.34\mu\text{m}$, $\text{Na } 0.544\mu\text{m}$, $\text{Ni } 0.247\mu\text{m}$, $\text{W } 0.274\mu\text{m}$ 。确定上述各金属的功函数 (eV)。

第十一章 相平衡和晶体制备

固体物质的制备和提纯，单晶的生长以及固体物质之间的反应，都涉及到包括固体在内的两种以上共存物相的平衡。相平衡和热平衡以及化学平衡一起构成了化学热力学的主要内容。相平衡所研究的是单组分或多组分的多相平衡体系，研究体系中的组成、温度、压力等因素以及其他性质之间的关系。

晶体生长是指用人工合成的方法，生长出配比成分准确而又很少杂质或缺陷的单晶体，供作为固体物性的基础研究之用，或作为各种新技术中的功能材料。在晶体制备中与晶体生长有关的因素是很多的，既有热力学因素，也有动力学因素，还有结晶学因素。相平衡是热力学因素中的重要部分，掌握相平衡方面的知识，对于指导晶体制备是很需要的。本章将讨论相律、各种典型的相图。然后结合相图说明与晶体生长有关的问题，最后介绍各种单晶制备方法。

§ 11-1 相 律

首先要说明几个概念。

什么是相？什么是相平衡？相是体系中具有相同物理性质和化学性质的物质的集合体。不同相之间有明显的分界面，越过物相的界面，性质就有突变。但是有明显界面的各个部分不一定是不同的相，例如，一块氯化钠单晶或一撮氯化钠的粉末就都仅仅构成一个物相。一个多相体系，例如，冰和水共存的两相体系，如果各相之间彼此互相转化的速度都相等，也就是各物质在每个相的化学势都相等，我们说这个体系处于相平衡。在相平衡时，

同一相内成分必须是恒定的、均匀的；温度必须是恒定的；如有气相存在，则压力也必须是均匀的、恒定的；其他能影响相平衡的外界条件，如电场、磁场……都必须是不变的。

什么叫组分数？组分是指构成平衡体系独立的纯物质种类。体系中组分数是指能够表示体系各相的组成的最少的物质种类数。例如，一种纯的单质（如Ge）是一组分体系；含有一种杂质的纯物质是二组分体系；一种化合物（如CaF₂）也是二组分体系；而掺有杂质的一种化合物（如掺Cr³⁺的Al₂O₃）是三组分体系等等。例如，水的固、液、气三态共同的体系是一个一分三三相体系，NaCl饱和溶液是一个二组分的二相体系。

如果体系中存在有化学反应或是其他组分之间关系的限制条件（如浓度），那么组分数就要少于组分的个数。例如，NaCl和KNO₃的水溶液中，存在有下列反应： $\text{NaCl} + \text{KNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{KCl}$ 。虽然共有五个组分，但是由于有一个化学反应，而且NaNO₃和KCl是反应产物，其浓度比必定是1:1，所以减去这两个限制条件，体系的组分数是三。

什么是自由度？要确定一个体系的状态，或者说确定体系的物理和化学性质，就需要规定一系列的热力学变量。但是这许多热力学变量并不都是互相独立的，因此，描述平衡体系不需要列出所有的热力学变量，只要抓住几个独立可变的热力学变量就可以了。体系的自由度就是指在保持体系的相数不变的条件下，可以在一定范围内独立变动的热力学变量的数目。例如，单组分的液态水体系，在一定范围内压力和温度可以任意改变，而不至于产生水汽或冰，这样的体系我们称它的自由度为2。又如，有水和水汽共存的单组分体系，由于温度和压力之间存在有一定的关系，两者中只有一个可以自由地变动，否则就会导至某一相的消失，因此，这个体系的自由度为1。又如，水、冰、水汽三相共存的平衡体系，只有当温度和压力处于某一恒定值时才能存在，所以这个体系的自由度为零，是一个无变体系。自由度也可以定义

为：要完全确定一个体系的状态，所必须规定的热力学变量数。这里说的热力学变量是指体系的强度变量，如温度、压力、缺陷的浓度、组分的化学势、密度等等，它们规定着体系的状态，它们的数值与体系内所包括的物质的量的多少无关。

相律就是讨论体系中的物相数、组分数和自由度之间的关系的一个很基本的规律。设某一体系有 P 个物相、 C 个组分和 n 个对平衡有影响的外界条件，那么体系的自由度 f 可以表示为

$$f = C - P + n \quad (11-1)$$

这是相律的数学表示式。若只考虑温度、压力这两个影响体系的条件，那么上式可以简化为：

$$f = C - P + 2 \quad (11-2)$$

相律是一个很基本的规律。不论体系的化学性质如何，也不论你在实验中是在研究一个什么体系，相律都是适用的。例如，加盐使冰熔融；在分析操作中沉淀一种不溶性硫酸盐；从熔体中或溶液中生长一颗单晶；蒸汽蒸馏一种有机化合物；或者用银汞齐填充龋齿等等，都是受相律制约的。如果有一个一组分分配在二相的体系（如液体和固体铜的体系），它的自由度是 1，是一个单变体系；那么同样地，一个二组分分配在三相的体系也是一个单变体系；一个二十组分分配在二十一相的体系也是单变体系。在以上这些单变体系中，如果我们规定了它的温度，那么它的其它所有的性质便都固定了，压力、组成、密度、热膨胀系数、缺陷等等一切性质都固定不变，即使我们尚不知道这些性质的数值或者需要用实验方法或计算方法来确定它们。我们通常选择各种热力学变量中的温度、压力、组成等作为独立变量。

相律告诉我们，如果相数比组分数大 2 的话，该体系就不具有自由度了，成为无变体系。如果我们在进行实验时，是在固定的压力，固定的温度，或者在固定的组成下进行的话，可以把自由度相应地减少 1、2 或 3，但是不能把自由度降低到小于零。

根据相律，可以知道：一组分体系不会存在于三种以上的物

相中，十组分体系不会存在于十二种以上的物相中。

研究物质的组成、物相和物相平衡时，我们常常把它们随温度、压力以及其他外界条件改变而变化的关系，绘成一系列状态图，这些状态图，就叫做相图。原则上，相图可以用成分和任何外界条件作为变量来绘制，但是因为除温度和压力之外，其他外界条件，如电场、磁场等，一般情况下对多相平衡的影响很小，所以相平衡图通常是以组成、温度和压力为变量而绘制的。

对于一组分体系，我们可以用二维的图解来表示温度 T 、压力 p （或体积 V ）之间的关系；对于二组分体系，就需要用三维的图形来表示它的组成 x 、温度和压力（或体积）之间的关系。对于多组分体系则需要三维以上的图解，因此，不可能画出，但是可以画出它的投影图或截面图。

下面我们将分别地讨论各种体系的相图。

§ 11-2 一组分体系的相图

因为一组分体系中的组成是不变的，因此，根据它的压力-温度关系来描绘它的相图。一个一组分体系的压力-温度图，如图11-1所示。当有两相共存时，体系是单变的，如图上 ab 、 bc 和 bd 各线所示。如果指定线上的温度值也就确定了相应的压力值，反之亦然。也就是说温度和压力只有一个独立的，只要确定其中一个变量，体系的性质也就规定了。当有一相存在时，体系是双变的，如图上各条曲线之间的面上的情况就是这样。在这些双变区内，压力和温度可以同时改变，而不至于引起体系物理状态的改变，但是如果规定体系的性质，也就必须同时规定温度和压力这两个变量。当三相共存时，体系就成为无变的，如图中 b 点所示。 b 点即所谓三相点，在三相点上，压力和温度均不可能变动，如果稍有变动，就会引起体系相数的减少。

沿图11-1的一组分体系的相图各条曲线，体系压力随温度单

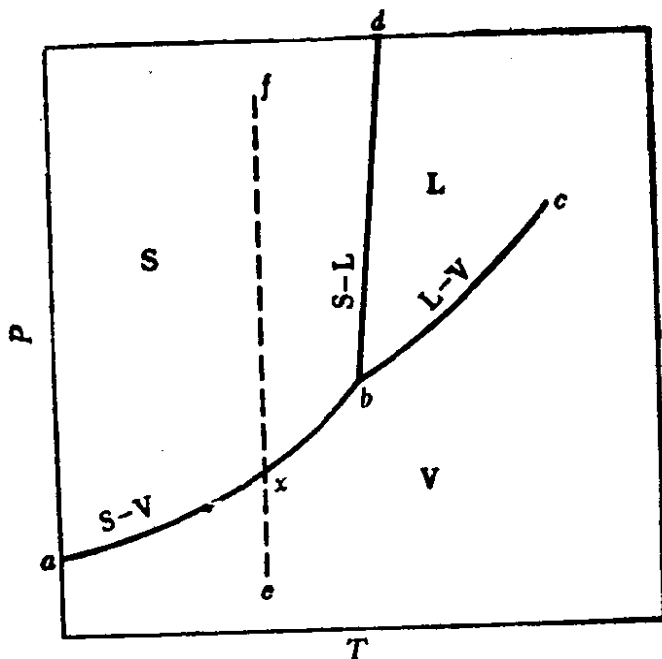


图11-1 一组分体系的相图
L-液相, S-固相, V-气相.

变的性质可以用克拉佩龙 (Clapeyron) 方程来表示:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_p}{T\Delta V} \quad (11-3)$$

式中 ΔH_p 是物质的相变热, 分别代表摩尔汽化热 ΔH_v (沿 bc 线)、升华热 ΔH_s (沿 ab 线)、和熔化热 ΔH_f (沿 bd 线)。 ΔV 表示该物质共存两相之间的摩尔体积之差。因为 ΔH_v 和 ΔH_s 为正值, 蒸汽的摩尔体积总是要大于液体和固体, 所以 $L-V$ 曲线 bc 和 $S-V$ 曲线 ab 的斜率总是正值。 $\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v > 0$, 但是液体的摩尔体积不一定大于固体的, 所以 $S-L$ 曲线 bd 的斜率可能是正值, 也可能是负值。例如, 在水的相图中, 因为 $\Delta V = V_l - V_s < 0$, 所以 $S-L$ 曲线 bd 的斜率为负值, 应该向左倾斜。

因为 $V_{气} \gg V_{凝聚态}$, $\Delta V = V_{气} - V_{凝} \cong V_{气} = \frac{RT^2}{p}$; 代入

(11-3) 式, 可得到:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot dT \quad (11-4)$$

根据一组分体系相图,我们讨论几个与固体制备有关的问题。

(1)图11-1的L-V线 bc 是液体的蒸发曲线,线的终点为 c 点。 c 点叫做临界点,表示在 c 点以上的温度下,不论施加多大的压力都不能使气相转变为液相,不能产生气液界面。或者说在临界点以上的高温和高压下时,蒸气的密度变得较重,而液体的密度变得较轻,最后达到气液两相密度相等,界面消失,两相的性质变为完全一样。这时体系是一种类液体(quasiliquid)或流体(fluid)。许多固体在这种临界的流体中的溶解度相当大。石英在压热下溶解于水中就组成这样一种超临界的二组分一相的类液体,可以利用来生长 α 石英的单晶(见后)。

(2)图11-1的 db 线叫做固体的升华线,如果在三相点 b 的温度以下,固体的蒸气压可达到1大气压或与环境的压力相等,那么固体不经熔融便可直接完全气化(升华)。这个升华过程在等压恒温下或等温恒压下进行,一直到固相完全消失为止。例如干冰(固体 CO_2)的升华。利用升华过程可以提纯和掺杂固体,以及生长单晶。升华过程可以在敞开或减压密闭的容器中进行。

(3)为了更好地理解图11-1的含意,我们可以观察一定量的气体的等温压缩过程,如 ef 线所示。这一定量蒸气的温度-压力-体积关系,可以近似地表示为:

$$pV = nRT \quad (11-5)$$

此式表示因变量 V 对 p 和 T 的依赖关系。如果温度 T 和压力 p 也是一定的,那么这一定量的(即摩尔数 n 一定)的气体所占有体积 V 便固定了。我们也可以分别选取 p 和 V 或 T 和 V 作为自变量,而相应地把第三个变量 T 或 p 作为因变量。让我们考虑一定量气体物质($n = \text{常数}$)的沿 $e-f$ 线的等温变化过程。当沿着图11-1上的 $e-f$ 等温线加压达到 x 点时,蒸气对固体饱和而凝聚为固体。在 x 点体系处于等温无变状态,一直到所有蒸气都转变为固体之后,体系才转变为单变。当继续加压时,体系的状态沿着单变线 $x-f$ 变化,固体密度增大。

§ 11-2-1 有晶形转变的一组分体系

许多一组分体系包含有固-固相转变。如图 11-2 所示， T_1 是两个固相与蒸气共存的三相点，在温度高于 T_1 时，低温稳定的固

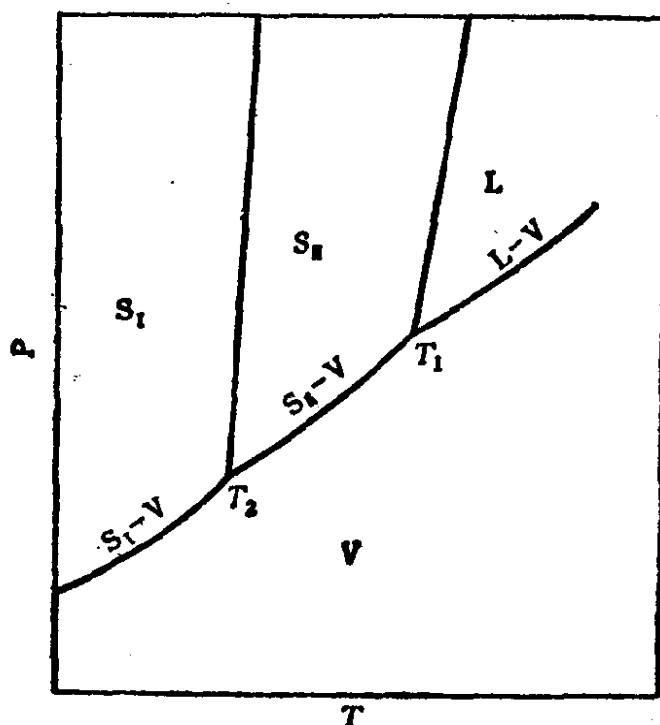


图 11-2 有多晶相固相的一组分体系的相图

相 I (S_I) 受热转变为高温稳定的固相 II (S_{II})；在 T_1 附近，固相 I 的升华热等于固相转变热和固相 II 的升华热之和：

$$\Delta H_I^{\ddagger} = \Delta H_I^{\ddagger-II} + \Delta H_{II}^{\ddagger} \quad (11-6)$$

同理，在 T_2 附近 S_{II} 的升华热等于 S_{II} 的熔化热与蒸发热之和：

$$\Delta H_{II}^{\ddagger} = \Delta H_{II}^{\ddagger} + \Delta H_V^{\ddagger} \quad (11-7)$$

由于 S_I 和 S_{II} 以及 S_{II} 和 L 彼此之间的摩尔体积之差可能是正值也可能是负值，因此， S_I - S_{II} 线或 S_{II} -L 线的斜率可正可负。因而可能出现有图 11-3 那样的相图；也可能存在有另一相图，其中包含着由于压力引起的晶体转变，如图 11-4。它表明某些物质有一种固相只能在高压下生成，但这种高压固相一旦生成，则在常压下也是相当稳定的。例如，高压下使碳转变为金刚石，在常压下金刚石仍然很稳定。

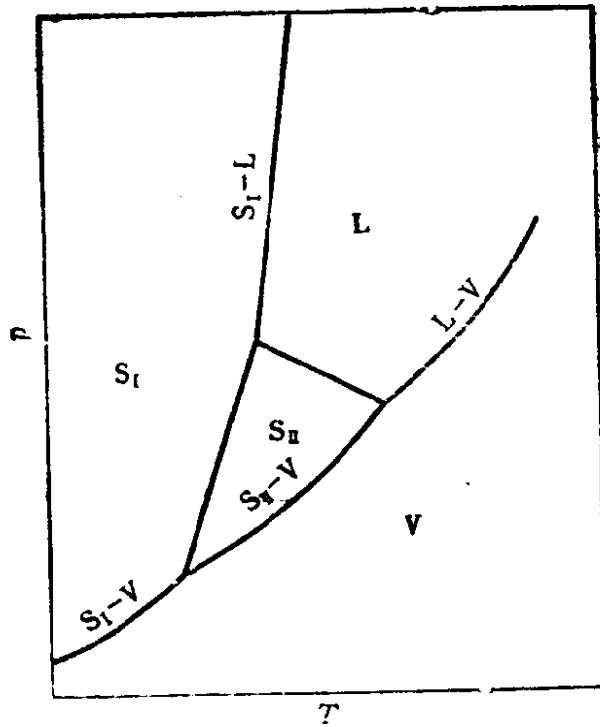


图11-3 一组分体系中晶体稳定存在的压力范围

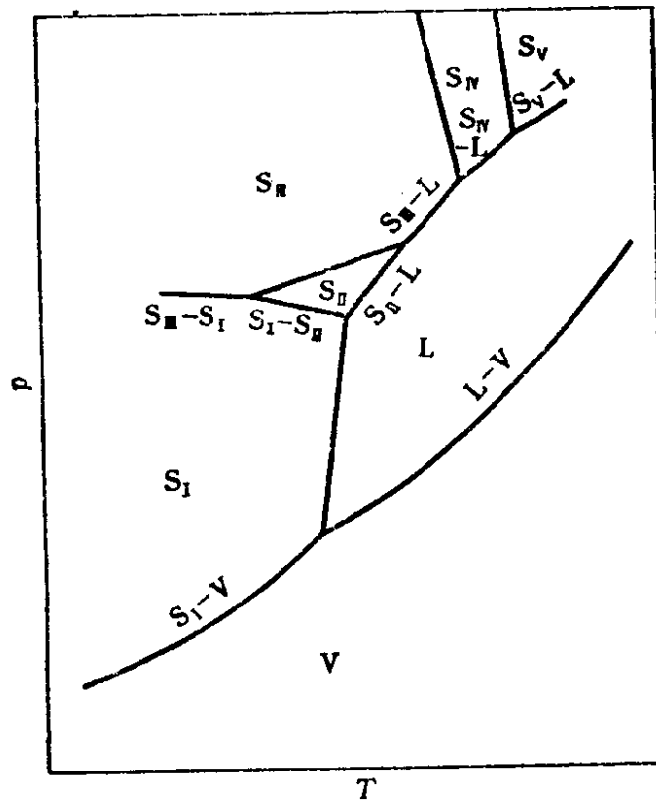
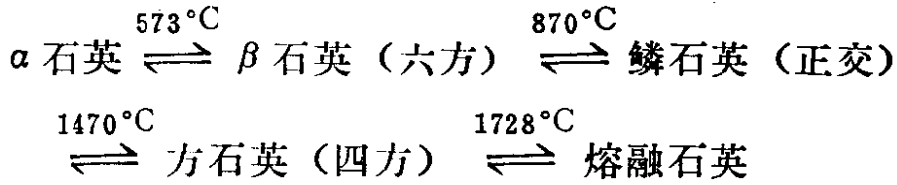


图11-4 由压力引起多晶形转变的一组分体系相图

很多化合物的固态有多种晶体构型。例如，石英存在以下各种构型：



各种构型的SiO₂的稳定性和温度的关系如图11-5所示。图中的○点表示急速转变的相变点，·表示慢速转变的相变点，虚线表示亚稳态物相区域。因此可以看出，高温稳定的物相，当冷却至室温时，也可以以亚稳态物相而继续存在。如果我们采用提拉

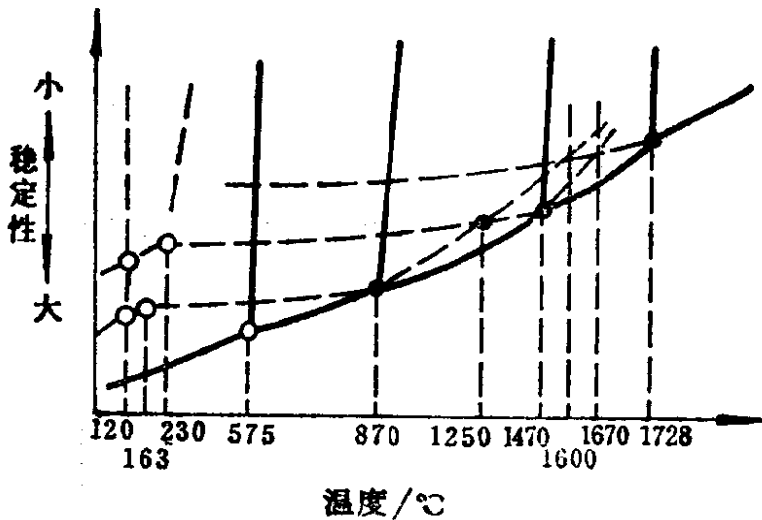


图11-5 SiO₂多晶构型的稳定性

法从熔融态石英中生长晶体时，只能得到方石英晶体，冷却时，经过多次相变，晶体必然碎裂，根本得不到完整的 α 石英晶体。所以要制备具有压电性质的 α 石英，只能采用水热法在较低的温度下来合成。

又如， α -LiIO₃是一种良好的倍频晶体，但是LiIO₃也和石英一样，也存在有多种结晶构型的转变。已知有 α, β, γ 和 δ 四种物相，从熔融态中生长晶体是得不到 α -LiIO₃的。也必须采用低温下的水溶液生长法，才能制得质量很好的LiIO₃单晶。

§ 11-2-2 有介稳物相的一组分体系

有些一组分体系，当温度冷却到三相点以下时，液相到固相

的转变并不发生，而存在着一个介稳定的过冷液体。如图11-6所示，L-V曲线介稳地延伸到三相点以下。从热力学观点看，介稳液相的自由能大于稳定固相，因此，容易发生由液相向固相的转变，同时伴随有一个负的自由能改变。如果用下式近似地表示这个转变过程：

$$\Delta G = RT \ln(p_2/p_1) \quad (11-8)$$

则 p_2 必然小于 p_1 ，即在同一温度下介稳液体的蒸气

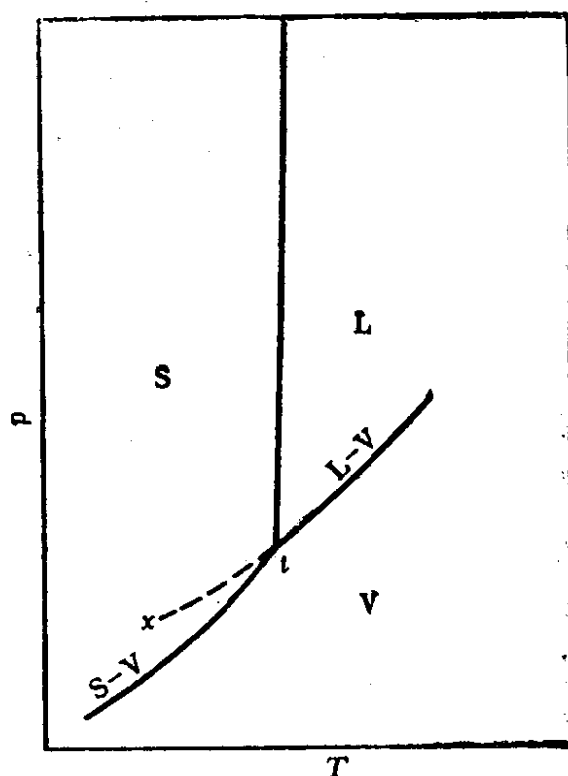


图11-6 有过冷液相的一组分体系的相图

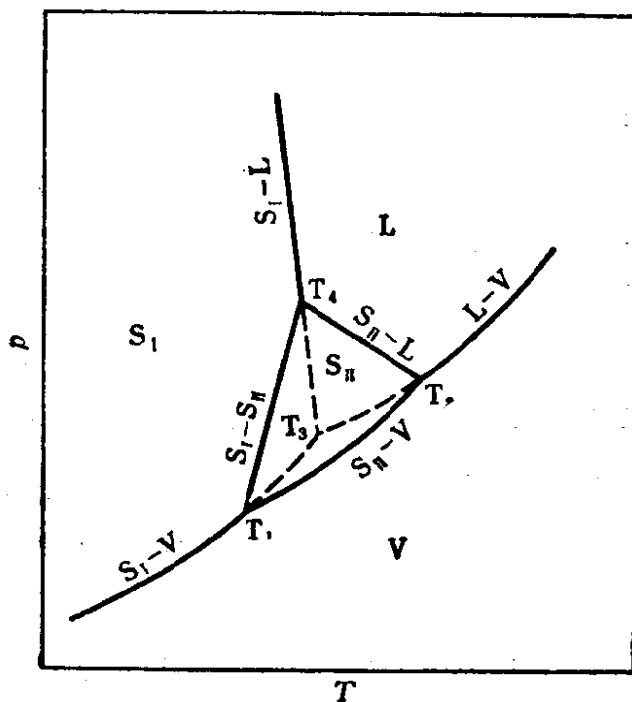


图11-7 有介稳液相的固相的一组分体系

压一定是大于稳定固相的蒸气压。

在前面提到的有固体多晶转变的体系中，在三相点上面或下面，都可能存在有介稳的两相共存的延长线，如图11-7所示。

§ 11-3 二组分体系的相图

二组分体系可能三个物相，也可能三个独立的热力学变数：温度、压力和组成，需要用三维空间才能表示三个变量的相互关系。画出立体的模型，通过投影或切割中间的剖面，可以在二维的平面表现出来，这种方法不方便。但是我们可以采取简化的方法来研究二组分体系。例如，当研究凝聚态固液平衡时，如果蒸气压不大，凝聚相的组成不会因自由蒸发而变化，我们就可以在一个敞开的容器中或者在恒压的惰气中进行实验，研究这个体系。这时压力是一常数，体系只包含温度和组成这两个变量，画出 $t-x$ 相图就可以了。下面我们简单地讨论几种类型的二组分体系。

§ 11-3-1 完全互溶的二组分体系

当两组分的化学性质相似，具有同样的结晶构型，而且离子半径相差在10%以内时，它们不仅在熔融的液态中完全互溶，而且在固态中也无限互溶，形成组成可变的连续固溶体，其相图如图11-8所示。 T_A 和 T_B 分别是A组分和B组分的熔点。 T_AeaT_B 为液相线， T_AbdT_B 为固相线。液相线以上为液相区L，固相线以下为固相区S，两线之间为固、液两相共存的两相区，用L+S表示。设有组成为c的熔体，自高温冷却下来，当温度降至 t_1 时，开始析出固相，其组成为d。当温度由 t_1 继续下降至 t_2 ，液相的组成沿ae曲线变化，固相的组成沿db曲线改变。在温度为 t_2 时，液体全部凝固。生长激光用的红宝石的 $Al_2O_3-Ox_2O_3$ 体系属于这一类，CdS-ZnS和 $KNbO_3-KTaO_3$ 等体系也是这一类。由图11-9

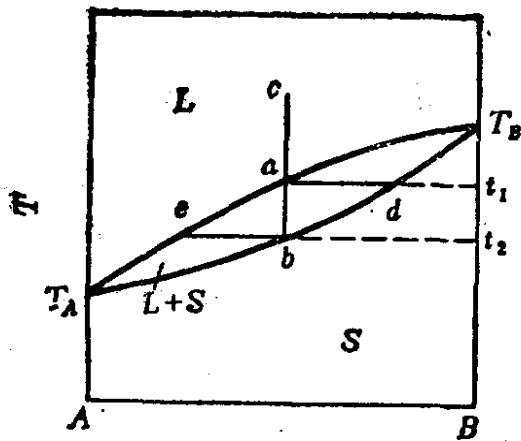


图11-8 完全互溶生成连续固溶体的二组分体系

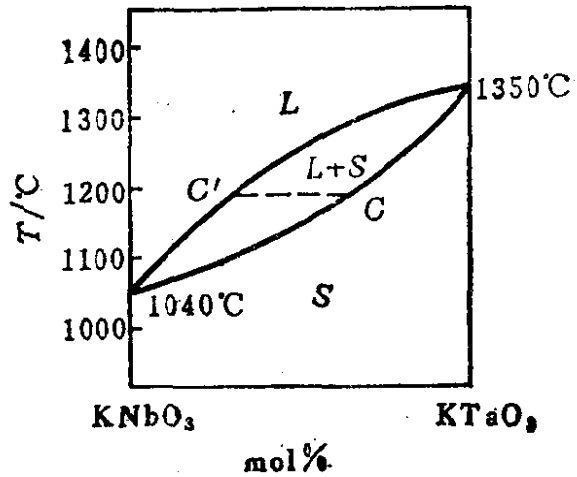


图11-9 $\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ 体系

$\text{KNbO}_3\text{-KTaO}_3$ 体系的相图可以知道，如要自熔体中生长出组成为C的均匀的晶体，熔体的配料组成应保证在C'—C之间，而且熔体的温度要保持恒定在1200°C。

这类二组分体系还有两种特殊情况，一种是液相线与固相线相切于一个最高点的最高熔点的无限互溶的固溶体体系（见图11-10）；另一种是液相线与固相线相切于一个最低点的最低熔点的无限互溶的固溶体体系（图11-11）。例如，各种碱金属卤化物之间的体系（如KCl-NaCl、KBr-NaBr和KI-NaI等），铜-金体系、钛-锆体系等都是属于具有最低熔点的无限互溶的二元

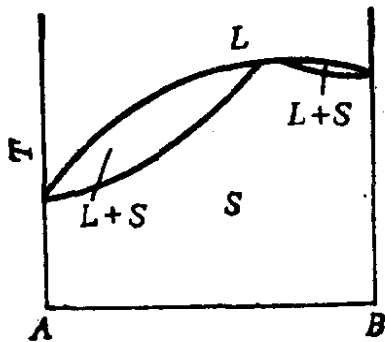


图11-10 有一最高熔点的完全互溶的二元体系

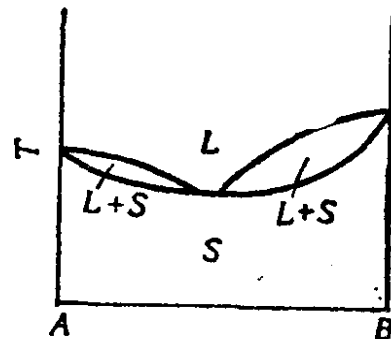


图11-11 有一最低熔点的完全互溶的二组分体系

固溶体体系。

§ 11-3-2 有低共熔点的完全不互溶的二组分体系

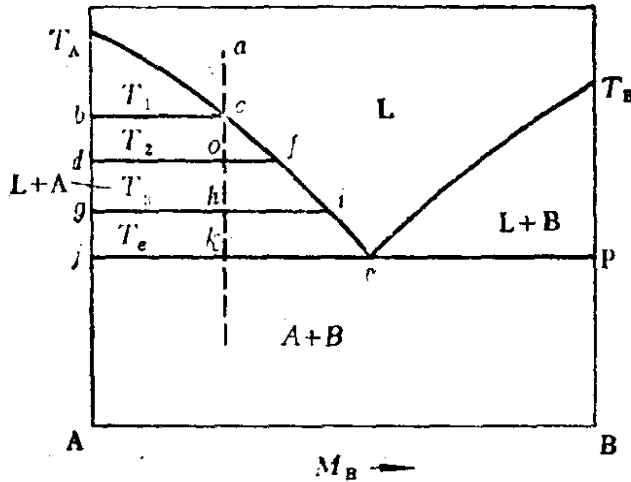


图11-12 低共熔型完全不互溶的二组分体系

这是有限互溶的二组分体系中的一种极限情况。如图11-12所示， T_Ae 和 T_Be 两根液相线，分别表示纯A和纯B在熔体中的溶解度曲线，是固相与液相共存的单变的温度与组成的关系线。在e点，两条液相线共同相交于固

相线jep，e点是一个无变点（恒压下），是纯A和纯B与液相共存的三相点。让我们讨论一个组成为a的熔体的冷却过程，当熔体冷却至 T_1 时，液体对纯A饱和，开始有固相A析出。当继续冷却至 T_2 时，体系组成为o，对纯A已变得过饱和，因此，将有较多的纯A固相析出。这时液相的组成为f，体系中固相和液相含量之比为fo/do。继续冷却至 T_3 ，因为有更多的A析出，所以液相变得更富B了，液相组成相当于i。当冷却至 T_e 时，液相变得对B也饱和了，开始有纯B析出，这时体系是一个三相（纯A、纯B和液体）共存的无变体系（恒压下）。直到熔体中的B完全析出之后，温度才会再继续下降。固相中A和B的含量之比为ek/jk。低共熔线jep以下是纯A和纯B共存的两相区。在这个体系中，不论从什么组成的液相开始冷却，最后都将得到纯A和纯B的混合物，只是固相中A和B的含量有所不同罢了。

§ 11-3-3 有低共熔点的部分互溶的二组分体系

这种体系的相图如图11-13所示。 $T_A e$ 是液相与B溶在A中的固溶体 α 呈平衡的液相线； $T_B e$ 则是液相与A溶在B中的固溶体 β 呈平衡的液相线。 $T_A a$ 和 $T_B b$ 为相应的固相线。 $a e b$ 是共晶线。 $T_A a$ 线左下方是 α 固溶体区， $T_B b$ 线右下方是 β 固溶体区，在 $a e b$ 共晶线以下则是 α 和 β 两种固溶体的共存区。生长蓝宝石的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_2\text{O}_3$ 体系就是这类体系。

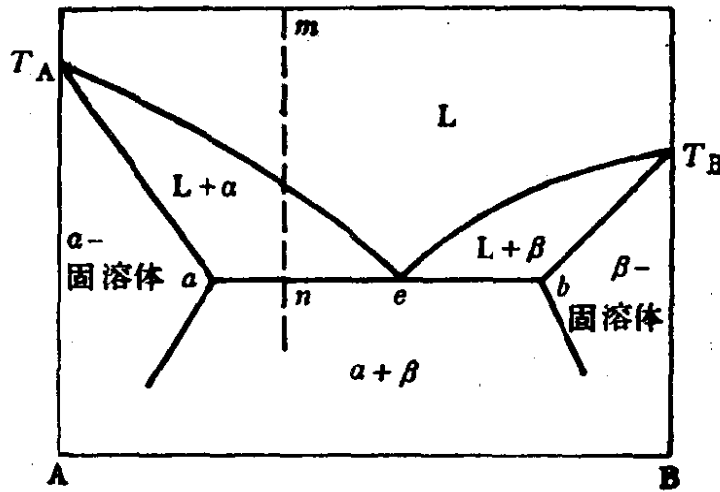


图11-13 有低共熔点的部分互溶的二组分体系

现在我们讨论一下从这类体系的熔体中析出晶体的过程：当组分为 m 的熔体冷却至 n 点，出现组成为 e 的液相和组成为 a 的固溶体 α ，液相和固相的数量之比为 $\frac{an}{en}$ 。如继续凝固，析出 α ，结果将使液相组成向右移动，则发生液相同时析出两种固相， $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ ，又出现组成为 b 的 β 相。 L 逐渐减少， β 逐渐增多，最后达到 L 消失，只剩下 $\alpha + \beta$ 两固体相，这叫做共晶转变。共晶转变可以形成特别细密的晶粒结构，有重要的技术意义。与简单低共熔型不同之处是：在两边与液体共处于平衡状态的固相不是纯物质A或B，而是固溶体 α 和 β 。

§ 11-3-4 有转熔（包晶）反应的部分互溶的二组分体系

如图11-14所示，在这类体系中生成的两种固溶体 α 和 β 没有低共熔点，在温度 T_p 恒温时，发生一种固溶体 α 与液相 L 作用，转熔为另一种固溶体 β 。因为在这种转熔反应中是一种新固相 β 包在原来的固相 α 上面，所以又叫做包晶反应。让我们讨论一下两种组成不同的熔体冷却时所发生的变化过程。

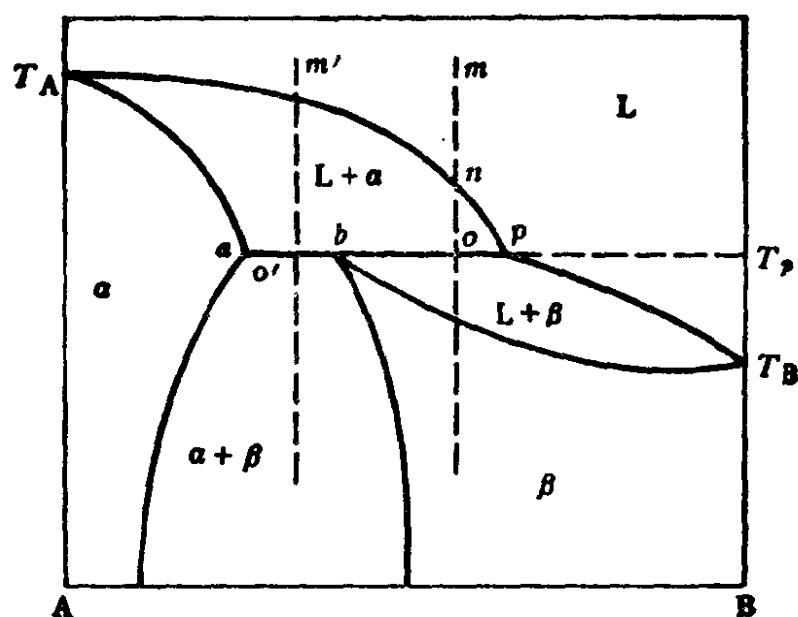
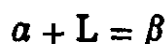


图11-14 有转熔反应的部分互溶的二组分体系

当熔体 m 冷却至 n 点，开始出现固溶体 α ；到 o 点时又出现组成为 b 的 β 固溶体，它们的含量比是 bo/ao ，同时还有组成为 p 的熔体。 $a b p$ 线是两固相和一液相的三相共存线。如果体系继续散热，则三相间发生下列转熔过程：



α 相逐步消失，最后剩下 $L + \beta$ 两相。如果再继续冷却，体系完全转变为单一的 β 型固溶体。

如果最初的熔体组成为 m' ，当温度冷却到转熔温度 T_p 时，

出现固溶体 α 、 β 与熔体 p 共存的情况，这时体系是自由度为零的无变体系。如果继续散热，则发生下列转熔反应： $\beta + L \rightleftharpoons \alpha$ 。最后当 L 完全消失，生成固溶体 α 和 β 的共晶体，然后温度才再继续下降。

§ 11-3-5 生成同成分熔融合化合物的二组分体系

在一个二组分体系中，如果组分之间生成一个同成分熔化的化合物，这种体系的相图(图11-15)可以看作是所生成的化合物分别与两个组分形成的两个简单的低共熔二组分体系组合而成的。我们在这里讨论一个与单晶生长有关的体系的情况，如图11-15所示：(1) 生成的化合物 AB ，其固液同组成的熔点 m_{AB} 往往可能偏离整比的组成 AB 。(2) 而且我们知道，固体之间总是有部分互溶，因此，中间化合物 AB 分别与 A 及 B 形成固溶体。此外，(3) 还应考虑到化合物 AB 会发生异组成的蒸发，即蒸气组成不同于凝聚相组成。这三个因素对体系的性质有显著影响。了解这些对从熔体中制取单晶非常重要。

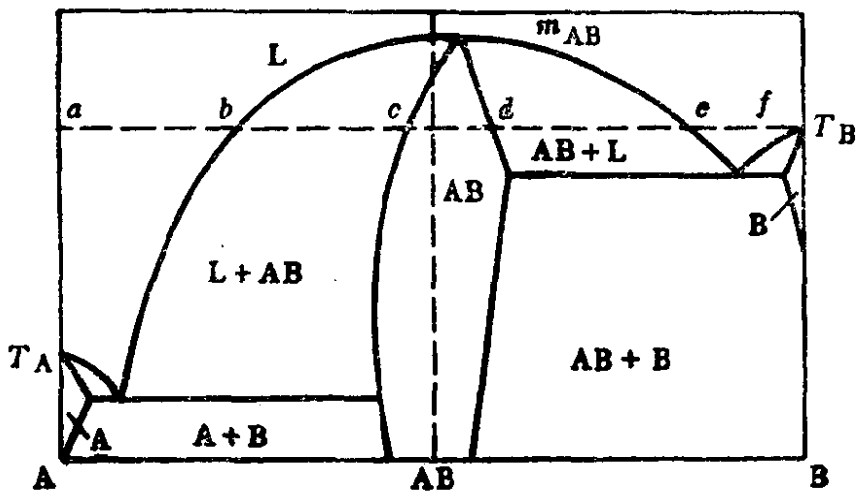


图11-15 包含有同组成熔融合化合物的二组分体系

首先看与第一点有关的实例。铌酸锂 LiNbO_3 单晶是具有优

良电光性能和电声性能的晶体，早在1958年就有 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图发表，但是当时错误地把体系中生成的化合物 LiNbO_3 的组成看作是符合简单整比1:1的，其同成分熔点也在1:1处。但按这种成分比配料用提拉法生长的单晶，光电性能总是不好。而如果从含 Nb_2O_5 大于50mol%的熔体中生长，就容易制得质量良好的单晶。1968年以后用各种方法重新测定了 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图(图11-16)，才发现 LiNbO_3 的同成分熔点位于 Li_2O 48.6mol%处，与同成分熔点相应的化合物分子式不是 LiNbO_3 ，而是 $\text{Li}_{0.945}\text{NbO}_{2.973}$ 。在 LiNbO_3 附近存在着一个固溶区，其固液相线是倾斜的曲线。因此，根据体系的相图，可以采取合适的熔体配料比($\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 0.486:0.514$)和适当的退火温度，就可以制得性能良好的 LiNbO_3 单晶。

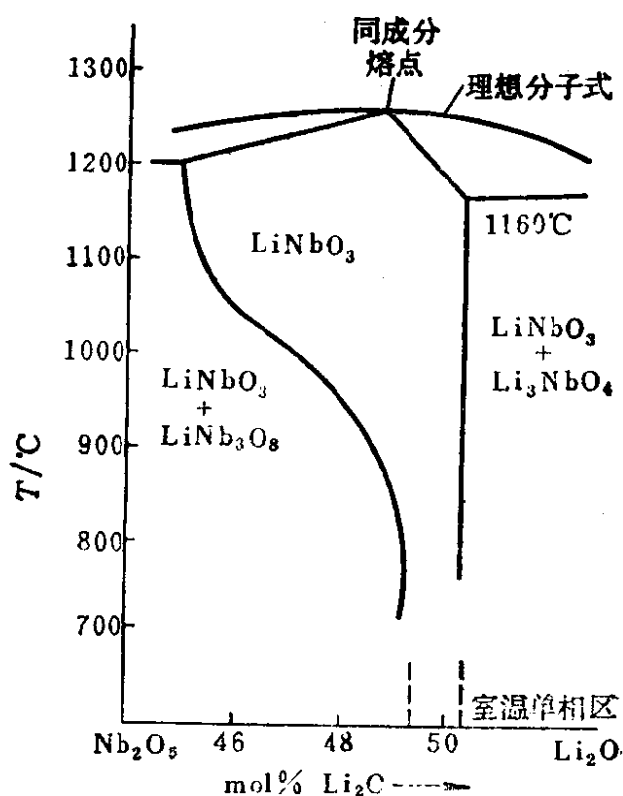


图11-16 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 体系的相图

其他一些技术单晶的制备，如铌酸锶钡、钽酸锂等，都是在精确地测出相图中的同成分点的组成后才能制得均匀、透明、物理性能好的单晶。

其次，在这类体系中，固液同组成熔化的化合物，可能发生异组成蒸发的问题。也就是不仅考虑到体系的固-液两相平衡的问题，而且还要考虑到体系内的固-液-气三相平衡的问题。我们看到图11-15所表示的体系的特点在于：一个组分的熔点相当高，

另一个组分的熔点又很低，而生成的化合物的熔点又高于两个纯组分的熔点，化合物的液相线显著地偏向于两侧。而与此有关的还有 $p_B \gg p_A$ ，因而导致在生长单晶 AB 的条件下，AB 会发生异组成蒸发现象。例如，Ga-As、In-P 等体系就属于这一类。虽然在图11-15所表示的凝聚态相图中并没有表示出蒸气相的组成和压力，但是我们可以想象出各种组成的凝聚相沿 abcdef 等温线蒸发时气相中的情况。在 a 点，蒸气压低到接近于零，在 a 和 b 之间是液相和蒸气共存的两相区，蒸气压随凝聚相中 B 组分的摩尔分数增加而增大（Raoult 定律），但是由于 a-b 间熔体中 B 的含量不多，所以 p_B 仍很小。

$$p_B = m_B p_B^0 \quad (11-9)$$

在 b 点开始出现新固相 AB，因此在 b-c 之间，存在有 L、V、S 三相区，它是一个等温无变区，所以 p_B 恒定不变。d-e 之间的情况也是如此。在 e-f 之间， M_B 接近于 1，所以 p_B 接近于 p_B^0 。现

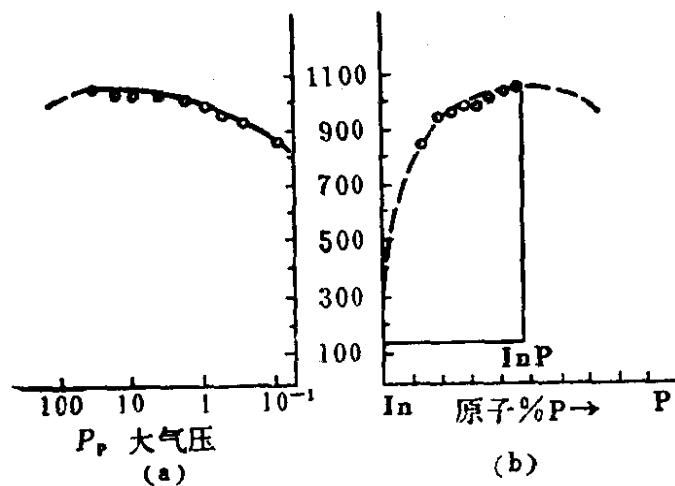


图11-17 In-P体系：(a) 温度-蒸气压图，
(b) 温度-熔点图。

在看 c-d 这个窄的组成区间中 p_B 的数值：我们知道在 b 处 p_B 很小，b-c 之间 p_B 不变；而在 e 处， p_B 很大，d-e 之间 p_B 也不变。因此，在 c-d 这个组成变化很小的范围内 p_B 有突跃的变化，变化之大可以达到几个数量级。例如 In-P 体系就是这样的情况（如图11-17）。如果在相当于最高熔点从组成为 InP 的熔体中拉制 InP 单晶，熔体的蒸气压可高达60大气压。这样就必须在高压单晶炉里生长。而且在高温下，磷的挥发将使熔体的组分

偏离所需要的组成，而过剩的铟将成为晶体中有害的杂质缺陷。如果配料的组成是在富铟区，熔体的蒸气压就低得多，（例如，含 In 70%，1000℃ 时为15大气压；含 In 90%，则 $p < 0.01$ 大气压），就可以很方便地用普通提拉法制备单晶了。同理，我们可以从富镓的 GaAs-Ga 熔体中生长 GaAs。

§ 11-3-6 生成异成分熔融合化合物的二组分体系

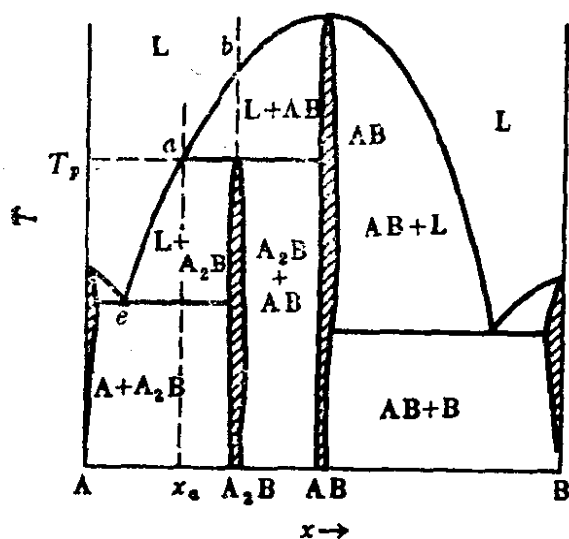


图11-18 包含有一个固液同组成化合物和一个固液异组成化合物的二组分体系

所谓异成分熔融合合物，即指当某种化合物被加热到一定温度时，一般是低于其液相线的某一温度时，就分解为一个新的固相和一个组成与化合物不一致的熔体。许多化合物熔融时都是固液异组成的，例如，富铝红柱石 (mullite, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、钇铁石榴石

($Y_3Fe_5O_{12}$) 和 Tl_2Te_3 等。图11-18表示在A和B两组分之间既生成一个固液同组成化合物 AB，又生成一个固液异组成化合物 A_2B 。当把 A_2B 加热到 T_p 时，它就发生一个转熔反应，生成固体 AB 和一个组成为 x_0 的熔体：



要想从熔体中生长出这种化合物，根据相图可以采用两种方法：

(1) 从组成介于 e 和 x_0 之间的熔体中生长，如果不断地往熔体中添加这种组成的物质，那么就可以连续地生长出这种化合物的晶体。例如，用火熔法制备 $Y_3Fe_5O_{12}$ (§ 11-4-1-4 熔法制备单晶)，用区熔法制备 $CdIn_2Te_4$ 和 $ZnSb$ ，用无坩埚区熔法制备

备 Tl_2Te_3 。(2) 从组成为 b 的熔体中生长单晶。如果慢慢地冷却这种熔体, 首先析出的是 AB ; 当温度降至 T_p 时, AB 和熔体 a 作用, 生成 A_2B 。如果添加一个 A_2B 籽晶, 并使熔体快速冷却, 则可以避免生成 AB , 而直接得到 A_2B 。

我们介绍一个实际的含有转熔化合物的体系, $K_2O-Nb_2O_5$ 体系。如图11-19所示, 在这个体系中有一个异组成熔融化合物 $KNbO_3$ 。如果想从熔体中制取它的晶体, 熔体的配料的组成不应该是相当于 $KNbO_3$, 而应该比 $KNbO_3$ 还要多含

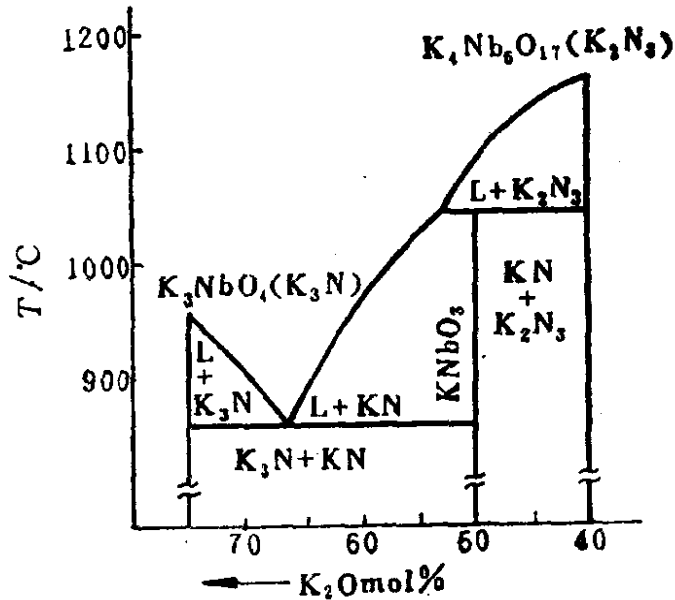


图11-19 $K_2O-Nb_2O_5$ 体系

一些 K_2O , 即 K_2O 含量为 52.5—66mol% 之间。例如, 富库达 (Fukuda) 等人用提拉法生长 $KNbO_3$, 在 K_2O 含量为 52.5—55mol% 的范围内配料, 获得了质量较好的大块 $KNbO_3$ 单晶体 ($30 \times 30 \times 15mm$)。

以上我们介绍了各种典型的二组分体系的相图, 并且同时讨论了一些如何利用相图来指导晶体制备的工作。综上所述, 晶体生长运用相平衡的方面很多。例如, 选择晶体生长的方法, 熔体配料的组成, 生长速度的确定, 以及热处理的条件的规定, 都需要参考相图。也可以说, 生长一种晶体离开相图是不行的。长出了单晶, 要提高其完整性, 离开相图也是不行的。为此, 在制备晶体时, 首先要查找有关体系的相图, 辨别它的主要反应类型, 了解所要制备的晶体化合物在熔融时或蒸发时组成有无改变, 在

固态时有无相变，以及相区的分布情况；然后综合其他各种因素（动力学的、晶体学的等等），来确定生长晶体的实验条件和设计实验设备。

§ 11-4 单晶的制备

固体材料最终是要制作成具有特定性能的固体元件，以应用到各个技术领域中去。固体材料可以以粉晶、单晶、薄膜、烧结陶瓷体等形式使用，但是最需要的还是单晶材料。在对固体进行基础的理论研究和物性测定时，也要用单晶体作试样。因此，合成和制备结构完善的单晶体是一个很重要的课题，多年来一直受到物理、化学、矿物学、电子学各领域的工作者的重视和研究。

制备单晶的方法可以分为三类：（1）由纯物质制备；（2）由溶液或熔体中制备；（3）由气相制备。每一类方法中又包含有各种技术，选择制备方法时要考虑制得的单晶是做什么用的。例如，用于X射线结构鉴定的需要毫米大小的完善的单晶，而用于光学性质研究则需要厘米大小的单晶。有的方法适合于制备大个儿高纯晶体，有的方法则适宜于制备小个儿的结构完善的晶体。

采取任何一种制备的技术，要想制备出足够大的完善晶体，都必须具备下列条件：（1）反应体系的温度要控制得均匀一致；（2）结晶过程要尽量可能地慢，以防止自发晶核的出现，因为一旦出现自发的晶核，就会生成许多细小晶体，阻碍晶体长大；（3）要使晶体生长得均匀，晶体中没有浓度梯度，组成不偏离化学整比性。

要防止自发晶核的出现，通常可以采取籽晶诱发生长。由于大晶体的表面能较低，比较稳定，因而在存在籽晶的条件下，大晶体的生长速度比小晶体快，从而抑制了小晶体的自发生长。为

了加强这种抑制作用，在提拉法 (Czochralski 法) 制备单晶时，在开始拉晶时，把生长中的晶体的直径故意弄小，一般叫做收颈 (necking down)，以抑制多晶的生长和防止籽晶中原有位错线的延伸；又如坩埚移动法 (Bridgman-Stockbarger 法) 中，把坩埚的底部做成锥尖形，以淘汰掉可能出现的多个结晶中心，只让一个晶体继续生长成单晶体。总之，目前晶体生长在很大程度上仍然是经验式的，每一种晶体生成技术都有其独特的工艺。

§ 11-4-1 由纯物质生长单晶

如果一种纯物质具有很明确的熔点，象各种元素单质以及固液同组成化合物那样，就可以先合成它们的多晶体，然后将多晶体熔融，再利用固液平衡，从熔体中生长晶体。常用方法有三种。

§ 11-4-1-1 提拉法 (Czochralski 法)

这个方法在1950年成功地用于生长单晶锗之后，就普遍地被应用了。方法的原理是将要生长晶体的材料放在适当的坩埚中加热熔融，熔体的温度保持在稍高于熔点之上。将一颗固定在拉杆上的籽晶与熔体表面接触，然后拉杆在不停地旋转中缓缓地向上提升。拉杆还起着散热的作用，使晶体上产生温度梯度，促使熔体在晶体下端继续地析出晶体。装置如图11-20所示。缓慢的提升速度 (0.1—2.0mm/h) 和适当的旋转速度 (5—100rpm)，可以保证晶体生长的均一性；准确地控制熔体的温度 ($\pm 1—5^{\circ}\text{C}$)，可以防止自发晶核的出现。也可以采用一种用水冷却的拉杆 (Kyropoulos 法)。用这种直拉法生长单晶，可以直接观察生长过程中的情况，生长速度可以调节，也比较快。这种方法也可以用于从助熔剂中生长晶体。用此法可以生长二元氧化物、氟化物、碘化钠等晶体。

例如，将 CaWO_4 粉末放在铍坩埚中，用一个450千周的10瓦的高频炉加热，熔体温度保持在 $1620 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (CaWO_4 熔点为

1575℃)。用一籽晶直拉，拉速为12.7—76.2cm/h，转速为25—100rpm，可以得到直径为25.4cm、长457cm的 CaWO_4 单晶。又如，用直拉法生长钇铝石榴石（YAG），使用铌坩埚，在氩气氛中熔融组成相当于 $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ 的熔体，拉速为1.5—2.0mm/h，转速为80—90rpm，可以得到组成为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、熔点为 $1930 \pm 20^\circ\text{C}$ 的单晶。

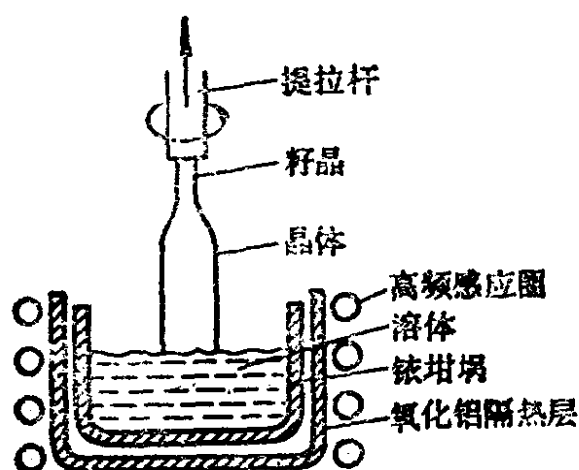


图11-20 提拉法生长单晶

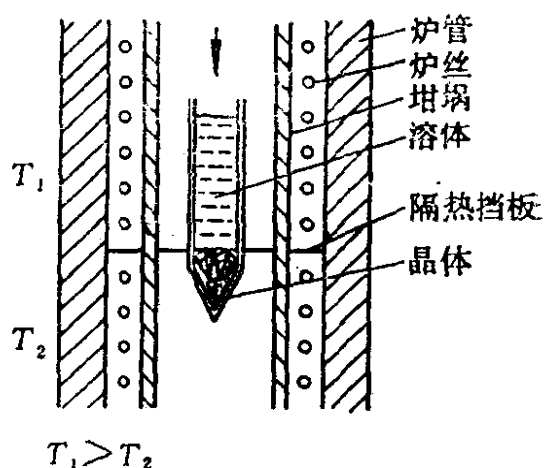


图11-21 坩埚下降法生长晶体

§ 11-4-1-2 坩埚下降法 (Bridgman-Stockbarger 法)

这种方法是将生长用材料装在圆柱形坩埚中，加热至稍高于熔点，使坩埚垂直地（或水平地）下降而通过一个温度梯度区（温度上面高下面低），使晶体从坩埚下端开始生长，继续将坩埚缓慢地由高温区向低温区下降，晶体连续生长。两个温区之间置有隔热挡板，使温差很明显，可以避免熔体过冷。如图11-21所示。

这种方法可应用于制备半导体材料的碱金属和碱土金属卤化物单晶，以及碱土金属和过渡金属的络氟化物。因为熔融和结晶在密闭的坩埚中进行，因此可以用于在高压下制备晶体。

例如，将高纯 CaF_2 粉末放在一支尖底的圆柱形石墨坩埚中，然后将坩埚置于双温区电炉的高温区，将反应容器抽成真空，以

20°C/h 的速度升温至1067°C (CaF₂ 熔点为1047°C)。当温度升至900°C时就把纯 N₂通入电炉内,以防止熔体的蒸发。在加热12小时之后,以1.2mm/h的速度使坩埚由高温区向低温区(温度低于CaF₂的熔点)下降。当完全下降到低温区以后,再以20°C/h的速度把炉温冷却至室温。这样可以制得直径1.5cm、长12cm的CdF₂单晶。

§ 11-4-1-3 无坩埚区熔法 (Crucibleless zone melting)

区熔法是提纯材料常用的方法,它是根据杂质在固相和液相中溶解度的差别,将棒状材料上的一段窄的熔区,由一端缓缓地推向另一端,并重复多次,使固体中的杂质集中在棒的一端(或两端)。

无坩埚区熔制备单晶的技术和无坩埚区熔提纯的技术相似,是将用于制备单晶的粉末材料先烧结成棒状,让它垂直地由上向下移动通过一段很窄的加热区(温度高于材料的熔点),从而在棒中形成一段窄的熔区,如图11-22所示。当棒由上向下移动时,这段熔区就由下向上移动,这样就把多晶材料的棒转变为一根单晶棒。因为材料棒是架空的,它不和容器接触,所以可以避免晶体被容器污染,可以保证晶体高纯度。用这种方法可以制备高熔点金属(如钨单晶,熔点3400°C)及其氧化物的单晶。熔棒的最大直径决定于材料的比重和熔体的表面张力以及熔区的宽度。例如,将钇铁石榴石(Y₃Fe₅O₁₂)多晶体压制烧结成一根直径为0.05—0.40吋的棒。将烧结棒垂直地装置如图11-22表示,因为Y₃Fe₅O₁₂具有高电

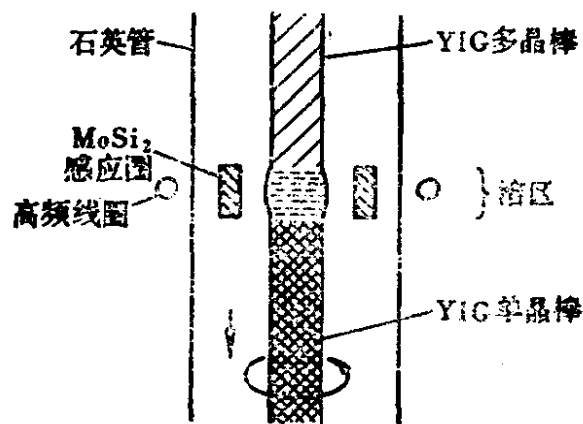


图11-22 无坩埚区熔法生长晶体

阻，所以需要有一个 MoS_2 的感应圈以在高频感应下产生一个加热区。容器内保持 $1.73 \times 10^5 - 6.9 \times 10^5 \text{Pa}$ (帕) 的 O_2 气氛，以防止 Fe^{3+} 在高温下还原成为 Fe^{2+} 。将烧结棒由上向下地以 $1.39 - 8.90 \text{mm/h}$ 的速度通过加热区，可以制得 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 单晶体。

§ 11-4-1-4 焰熔法 (Verneuil 法)

这个方法可以应用来制备某些难熔的氧化物的单晶。焰熔法的装置示意图如图11-23。将

极细的粉末材料 (粒度约为 $1\mu\text{m}$) 以均匀的细流慢慢地添加到一支特制的氢氧火炬中去，火炬的火焰喷向一个陶瓷基座的上面，基座上可先放一颗籽晶。细粉材料经过火焰熔融后连续地结晶沉积在基座上。随着晶体的逐渐长大，将基座逐步降低。

如果将导入气体与一个高频感应器配合以产生氩等离子

体，则可获得更高的温度 (4000°C) 和一个惰性的反应气氛。

虽然这种方法可以快速地生长晶体，但是因为生长中的晶体存在着较大的温度梯度，而且火焰是还原性气氛，因而限制了它的应用范围。所用的粉末材料必须是颗粒细，比重小，一般是用复盐 (如铝铵矾类) 或草酸盐类热分解而制得。粉末也必须是十分干燥。此法适于制备宝石类、 CaWO_4 、金红石等物质的单晶。例如，制备钛酸钙单晶：先用摩尔比为 $1.0:1.4:4.0$ 的 TiCl_4 、 CaCl_2 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 互相反应生成草酸钛氧基钙的复盐，经过干燥和在 1000°C 焙烧，制成符合整比组成的钛酸钙粉末。过100目筛，经测定其粒度介于 $0.5 - 2.0\mu\text{m}$ 。利用图11-23 的装置熔融和生长单

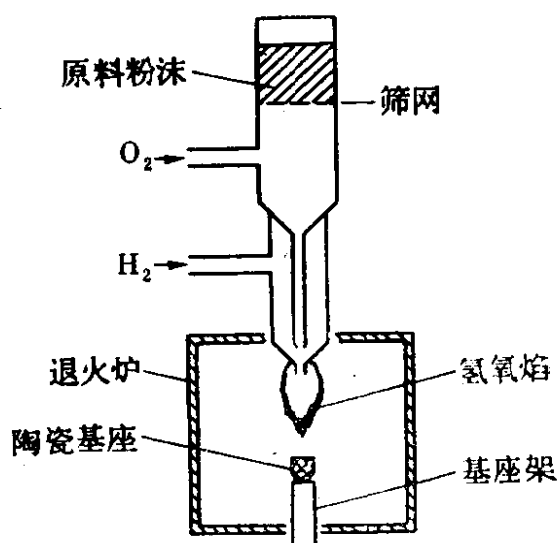


图11-23 焰熔法生长晶体的装置示意图

晶。在晶体生长过程中，基座需要保持在1400℃的电炉中，防止晶体碎裂。生长完毕后，将炉温升到1550℃，关闭火焰，然后以每小时30℃的速度将晶体冷至室温。晶体中因为有少量被还原至低价的钛，而呈淡蓝色。为了消除蓝色，可以将单晶在空气中1700℃下加热6小时，然后以每小时50℃的速度冷至室温。这样制得的钛酸钙单晶直径12mm，长25mm。

§ 11-4-2 由溶液中生长单晶

从常温水溶液中生长晶体，是最常使用的制备单晶的方法。这种方法的原理是将原料(溶质)溶解在水中或其他非水溶剂中，采取适当措施造成溶液的过饱和状态，使晶体慢慢地在溶液中形成并长大。这样晶体是在远低于其熔点以下的温度生长的，因此，这种方法可用来制备那些在高温下容易分解、气化或发生晶型转变的晶体。用这种方法制得的单晶体尺寸较大，均匀性良好。

与溶质的固相共存于平衡状态的溶液，叫做该溶质的饱和溶液。如果A是溶质，B是溶剂，A与B之间不生成化合物，则A和B这个二元体系的相图如图11-24所示。

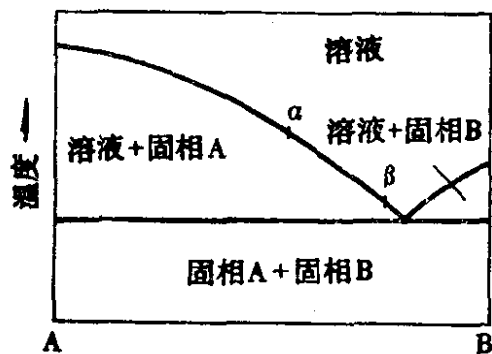


图11-24 二组分体系相图

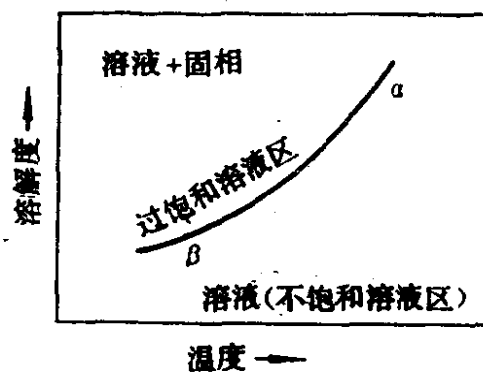


图11-25 溶解度曲线图

涉及到晶体A在溶液中生长的那一部分相平衡区，只是图11-24中的 $a\beta$ 线段及其上下相邻的区域。如果把这一部分相图改画成溶解度图，便得到图11-25。溶解度曲线 βa 就表示在各种温

度下A溶解在B中所生成的饱和溶液的浓度。 βa 曲线的下面是不饱和溶液区， βa 曲线代表固相A与溶液共存平衡的区域边界。 βa 曲线的上面是固相A与溶液共存的区域，在这个区域内溶液应该被固相A所饱和，但是实际上在这样的饱和溶液中常常含有超过饱和量的溶质，溶液往往处于过饱和状态。从热力学观点看，过饱和状态是不稳定的，溶液状态距离饱和曲线愈远，就愈不稳定。如果仔细观察许多盐类溶液的缓慢降温过程或缓慢的蒸发过程，就会发现，在饱和曲线的上方实际存在着一条溶液开始自发析出微晶体的界线。可以把这条界线称之为过溶解度曲线，它把过饱和溶液区划分为不稳区和亚稳区。只是这条过溶解度曲线的位置并不十分确定，容易受外界因素（如搅拌程度）的影响而变动。但是在过饱和区内，在靠近饱和曲线的附近，确实存在有一个亚稳区，这是毋庸置疑的事实。如图11-26所示，一个溶液的状态图可以分成三个区域，每个区域各具有它的特征。

稳定溶液区（不饱和溶液区）：当温度和浓度不变或有较小的变动时，在这个区域内不会有结晶体从溶液中析出。亚稳过饱和区：不会发生自发的结晶作用。

但是如果将籽晶置入这个区域的溶液里时，就会在籽晶的表面上继续生长晶体。不稳过饱和区：在这个区域的溶液中，会自发地生成晶体。在这三个区域中，以亚稳过饱和区最为重要，因为从溶液中生长晶体就是在这个区域所规定的温度和浓度范围内进行的。亚稳区中溶液的过饱和程度可以用 $\Delta c = c - c^*$ 或 $\Delta t = t^* - t$ 来表示。实际溶液和饱和溶液之间的浓度差 Δc 或温度差

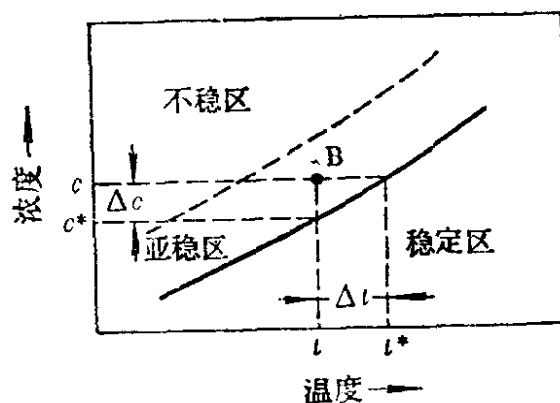
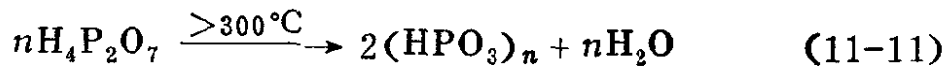
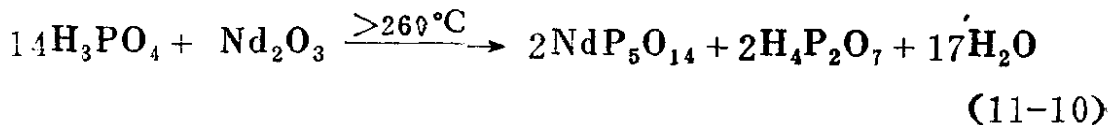


图11-26 溶液状态图

Δt , 便是晶体生长的推动力。

从溶液中生长晶体过程中, 最关键的问题是控制和保持溶液在一定的过饱和度, 使晶体的生长速度保持恒定, 这样就可以有效地生长出质量好的单晶体。控制溶液的过饱和度的措施有:

(1) 降温法: 按照溶解度曲线, 利用物质具有较大的正溶解度温度系数, 逐步地降低溶液的温度。(2) 用蒸发法或电解法, 逐步地将溶剂移出溶液, 使溶液浓缩。(3) 通过化学反应来控制溶液的过饱和度。例如, 在 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$ 体系中生长五磷酸钕 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 的晶体, 它的生长机理是: 当体系在 $>260^\circ\text{C}$ 反应生成 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 之后, 再加热升高温度, 使溶液中的焦磷酸逐步分解, 不断地生成聚偏磷酸 $(\text{HPO}_3)_n$ 。由于 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 在聚偏磷酸中的溶解度很小, 因而可以使溶液处于过饱和状态, 而慢慢地生长出晶体。



可以通过观测从容器中逐步蒸发出来的水量来控制 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 在溶液的过饱和度。

下面我们再举一个实例, 来说明从溶液中生长单晶的问题。 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 是一种很有用的技术晶体, 它可以用作倍频晶体, 可以把 YAG:Nd 激光器发射出的波长为 $1.06\mu\text{m}$ 的近红外激光转变为 $0.53\mu\text{m}$ 的绿色光。碘酸锂晶体是从水溶液中生长的, 但是当蒸发溶液时, 往往同时结晶出来两种结构的晶体, 一种是六方晶系的 $\alpha\text{-LiIO}_3$, 另一种是四方晶系的 $\beta\text{-LiIO}_3$, 而且 $\beta\text{-LiIO}_3$ 更容易结晶析出, 并且生长速度很快, 以致妨碍 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 的生长, 甚至还有可能使 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 再溶解而转变为 $\beta\text{-LiIO}_3$ 。我们的目的是

要从溶液中生长出良好的 α - LiIO_3 ,而又不让溶液中同时出现 β - LiIO_3 的晶核。这就要首先通过实验研究在水溶液中 α - LiIO_3 和 β - LiIO_3 晶体的形成条件和相对稳定性,作出它们的溶解度曲线,确定它们的亚稳过饱和区,如图11-27所示。两种晶体的溶解度的温度系数都是负的, β - LiIO_3 在低温下的溶解度很大,随着温度的升

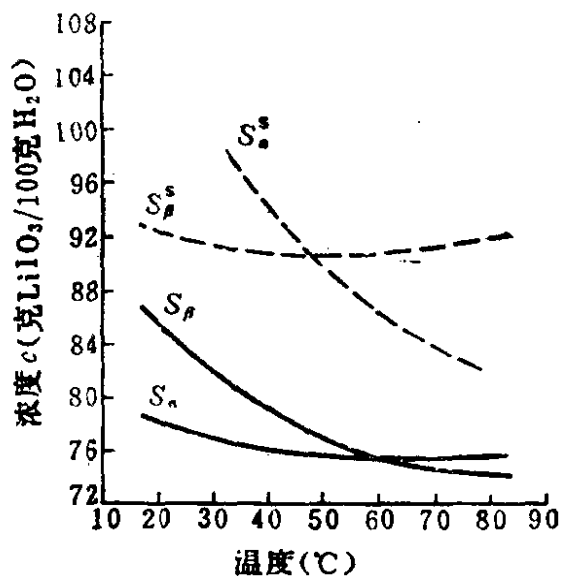


图11-27 α - LiIO_3 和 β - LiIO_3 的溶解度图

高,它的溶解度迅速降低;而 α - LiIO_3 的溶解度随温度的升高仅稍有降低,这两种晶体的溶解度曲线 S_α 与 S_β 相交于 60°C 。且这两种晶体的过溶解度曲线随温度的变化趋势则与此相反, α - LiIO_3 晶体的过溶解度曲线 S_α^s 随温度的升高而急剧降低,而 β - LiIO_3 晶体的曲线 S_β^s 的变化趋势则比较平稳,两条曲线相交于 50°C 。在 50°C 以下, β - LiIO_3 的亚稳过饱和区的上限 S_β^s 处于 α - LiIO_3 的亚稳过饱和区的上限 S_α^s 的下面,因此,当溶液的过饱和度增大时, β - LiIO_3 的晶核会首先从溶液中生成。当溶液的温度在 50°C 以上时,增大溶液的过饱和度, α - LiIO_3 的晶核则会首先生成。如果蒸发溶液,溶液的浓度逐渐增大,溶液中很容易出现两种晶体同时共存的情况。这时,如果温度低于 60°C ,当浓度降低到 S_β 曲线上时, β - LiIO_3 便停止生长,但是这时溶液的浓度对于 α - LiIO_3 仍然是过饱和的,因此, α - LiIO_3 晶体将继续生长。溶液的浓度会继续降低一直到 S_β 曲线以下时,已经生成的 β - LiIO_3 晶体将会再溶解,而转化为 α - LiIO_3 。如果保持溶液的温度在 50°C 以上时,溶液的过饱和度介于 S_α^s 和 S_α 两条曲线之间,这时首先从溶液中析出的是 α - LiIO_3 晶核,在这样的条件下,既可保证 α - LiIO_3

的继续正常生长，又可防止 $\beta\text{-LiIO}_3$ 晶核的产生，便可以制得品质优良的尺寸较大的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶体。例如，在 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ ，保持溶液中的碘酸锂的浓度介于 S_0 和 S_2^* 之间，便可以生长出直径 70 mm 、重 1200 g 的大而且完整的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 单晶。

§ 11-4-3 由助熔剂熔体中生长单晶(Flux growth)

从助熔剂熔体中生长单晶和从常温的水溶液中生长单晶的原理是相同的：是将希望制成单晶的材料溶解在一种低熔点的助熔剂中，使它形成饱和溶液，保持体系在液相线以上温度数小时，以保证溶解完全，熔体均匀。然后可以采取三种措施使熔体达到饱和状态，在籽晶的诱发下，从熔体中缓慢地生长出晶体。助熔剂法适应性强，对许多材料都能够找到适当的熔剂加以溶解，然后从熔融的溶液中生长出材料的单晶体。助熔剂法操作温度较低，因此，特别适用于生长那些难熔的化合物，以及生长那些在熔融时易挥发或易分解的化合物的单晶。

第一种措施是缓冷法，以每小时 $0.5\text{--}10^\circ\text{C}$ 的速度慢慢降低熔体的温度。图11-28表示熔体体系中物相与温度的关系，A为待结晶的物质，B为助熔剂。如果配料的组成 x 介于 ab 区间，当熔体冷却至液相线温度时，熔体达到饱和状态，便有晶体A析出。晶体生长的速度决定于熔体中A组分的过饱和程度 $\Delta S = c - S_{\text{平衡}}$ 。 c 表示过饱和熔体中A的浓度， $S_{\text{平衡}}$ 表示平衡状态熔体

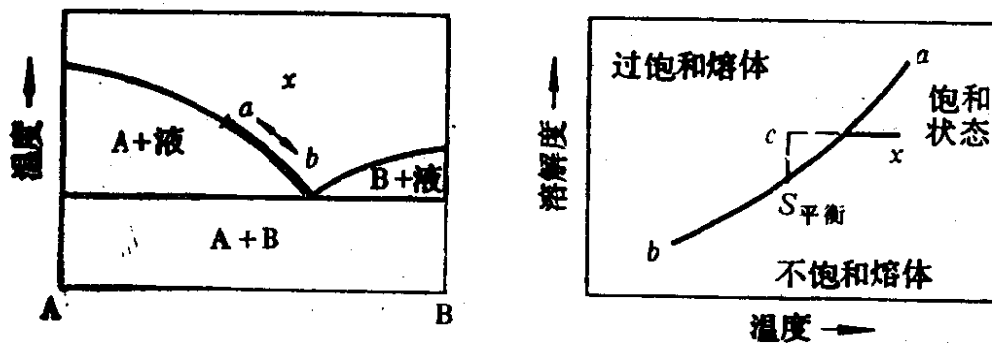


图11-28 熔体体系中物相与温度的关系

中A的浓度，即某一特定温度下A的溶解度。如熔体过饱和程度太大，则有自发晶核的产生。所以应该严格地控制降温速度，使熔体尽可能慢地降温，让熔体中的A组分在籽晶上自然地有序地结晶生长成单晶。例如，可以用这种办法制备钇铝石榴石的单晶：用3.4mol% Y_2O_3 和7.0mol% Al_2O_3 作为生长晶体的材料，用41.5 mol% PbO 和48.1mol%的 PbF_2 作为助熔剂。将它们混匀放在一个50ml的铂坩锅中，加盖密封，置于电阻炉中。升温加热，将材料熔融，并在1150—1160℃下，加热熔体24小时。然后以每小时4℃的速度降低温度到约750℃，将坩锅移至炉外，继续冷却至室温。用热的稀 HNO_3 溶液溶解助熔剂，可以分离出直径介于3—13mm的钇铝石榴石单晶，最大晶体质量约1—1.5g，按 Y_2O_3 加入量计算平均收率为60—70%。

第二种方法是采用温度梯度法由助熔剂中生长单晶，使用类似于前述 Bridgman-Stockbarger 技术的双温区单晶炉。将生长材料和助熔剂置于一圆柱形坩锅中，坩锅底部放有过量生长晶体的材料作补充用。加热坩锅，使其中熔体熔融均匀并有剩余的过量固体溶质。然后将坩锅悬挂在电炉的高温区和低温区之间，熔体内的物质由于温差而发生对流迁移。在低温区内，待结晶物质在助熔剂内的溶解度降低，就慢慢地在籽晶上沉积生长；在高温区内过量的固体溶质继续溶解，并且不断地扩散补充到低温区的熔体中去。在这种情况下，生长中的单晶周围物质的浓度可以基本保持恒定不变，晶体生长基本上也是在等温条件下进行的。

第三种方法是采取等温蒸发的办法，使易挥发性的助熔剂在低于其沸点的温度下进行等温蒸发，使熔体中的溶质达到饱和而结晶析出。这种方法特别适合于制备那些只在很窄的温度区间内稳定存在的化合物。但是这种方法的缺点在于蒸发出来的助熔剂带有腐蚀性，容易腐蚀炉体的内部。等温蒸发法从助熔剂熔体中生长晶体的装置如图11-29所示。

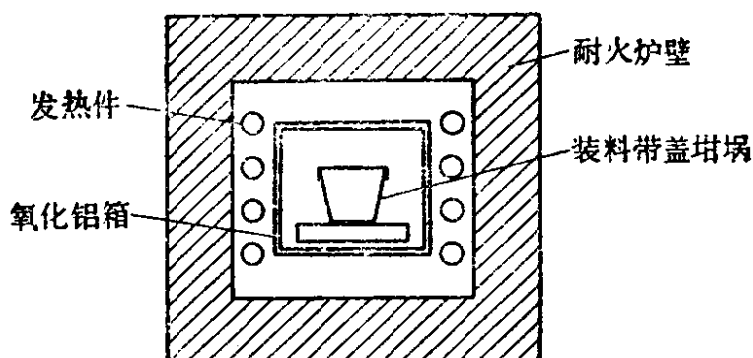


图11-29 等温蒸发法从熔体中生长晶体的设备

例如，用等温蒸发法制备铝酸镁单晶体。将 80.6g MgO (15.7mol%)、204.0g Al_2O_3 (15.7mol%)、2100.0g PbF_2 (67.4 mol%)和10.0g B_2O_3 (1.1mol%)装在一个500ml的铂坩埚中，用铂盖紧密盖住坩埚。坩埚盖上有一些小孔，以控制助熔剂蒸发速度。将坩埚放在电阻炉中，在8小时内将炉温升高到1250℃，让助熔剂在10—15天内慢慢蒸发。冷却后，用稀硝酸溶去残余的助熔剂，可以得到1cm大小、完善的铝酸镁单晶。

§ 11-4-4 水热法生长单晶(Hydrothermal growth)

前面讨论相平衡时，我们曾提到超临界态流体的问题。在高温高压下，水的临界温度是374℃，临界压力是217大气压，临界密度是0.32 g/ml。在高温高压下的超临界态水中，水的离子积增大很多，例如，在600℃和2000大气压下，水的离子积是常温常压下的 10^5 倍。这就意味着许多在平常条件下不溶于水的物质，在高温高压下却变成是可溶的，因此，可以在高温高压下的水热条件下生长晶体。要在400—800℃的超临界态水中生长晶体，整个密封的容器必须放置在热压釜中，如图11-29所示。整个设备要能经受住1000—3000大气压的膨胀压。还可以在水中加入某些碱（如 NaOH 或 Na_2CO_3 ）或某些酸（如 HI 、 H_3BO_3 ），以增大待结

晶物质在水中溶解度。例如，在380℃和1000大气压下， SiO_2 在纯水中的溶解度为0.16%，而在0.5mol/l NaOH溶液中的溶解度为2.4%。工业上已用这种方法制得了大块石英晶体，而我们知道从熔体中是得不到石英晶体的。水热法是制备适宜于光学仪器用和压电晶体元件用的大块优质水晶的唯一方法。我国已能在大型热压釜中生长水晶。热压釜用43CrNi2MoV钢制成，适用温度为400℃，压力1500kg/cm²，每釜产量150kg。结晶区温度为330—350℃，溶解区温度为360—380℃，装满度为80—85%，采用的矿化剂为1.0—1.2mol/l的NaOH溶液。在碱性水溶液中还可以生长其他硅酸盐晶体。在酸性溶液中可以生长Au、Ag、As、Te、CuO等晶体。

又如单晶金的生长。将10g金片置于一个直径为15mm的石英安瓿中，安瓿体积约10ml，再装入约6.5ml的10mol/l HI。将安瓿熔封后放在一热压器中（如图11-30），热压器内加入适当量的干冰，这样在加热时可使安瓿外部的压力大于安瓿内部的压力，防止安瓿爆炸。再将热压器放置在一个双温区电炉中。

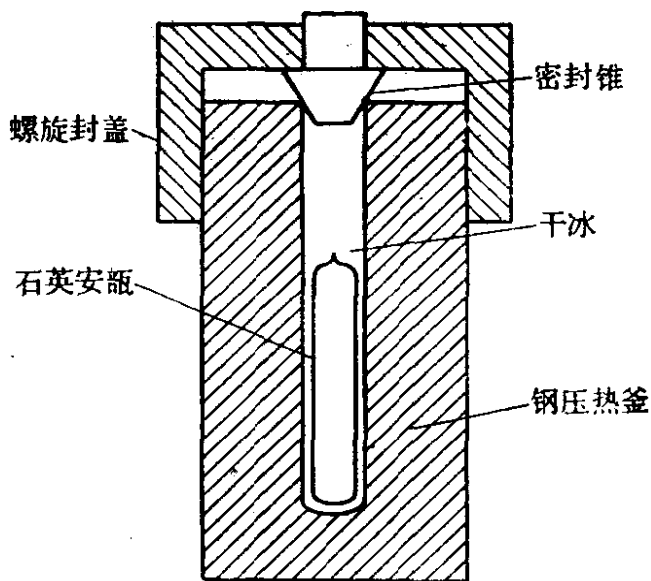


图11-30 水热法生长晶体的装置

金在下部较高的温区溶解并生成络合物，经过对流被输运到上部较低的温区一端，在那里在预先置入的籽晶上沉积生长成单晶金。

§ 11-4-5 在气相中生长单晶

气相生长单晶包括升华法、化学气相输送法、气相分解法以及气-液-固相法。气相生长的方法只适用于制备那些本身或其中间产物能够气化的物质的单晶，气相生长单晶的过程可以在远低于晶体熔点的温度下进行。用这种方法可以制得比较完善的大晶体。

§ 11-4-5-1 升华法

升华法生长单晶既可在静态，也可以在流动态的系统内进行。静态系统的升华是在一个密封的真空的石英管中进行的，物质在管的热端气化，蒸气扩散到冷端沉积生长成单晶。在流动态系统中，则是利用一种惰气流将物质的蒸气由热端载带到冷端沉积结晶。

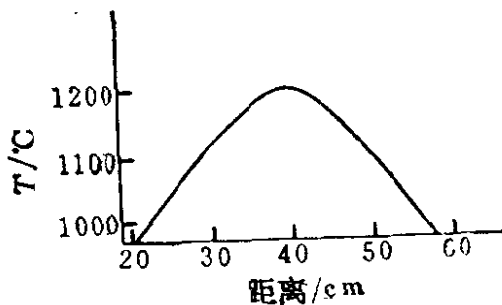
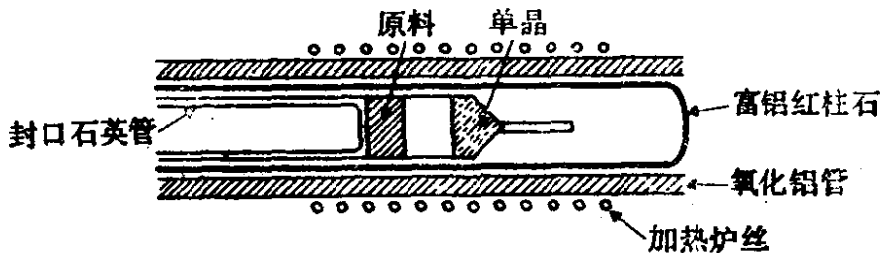


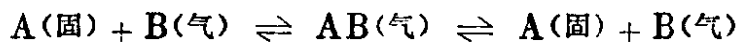
图11-31 升华法生长晶体的装置

例如 CdS 单晶的生长，装置如图11-31所示。升华器是由一根石英管做成，其右端是一锥尖形的封底，锥尖底外面还熔接有

一段石英棒作为散热用。将 CdS 粉末放在石英管的中段，左边插入一根内径稍细的封底石英管，把整个石英管放在一根富铝红柱石管中并抽真空。慢慢地加热至 500℃、烘烤 1 小时，然后充入氩气。将炉子中部升高到 1200℃。先将石英管的锥尖部分放在最高的温区，然后将反应管缓慢地（每小时 0.3—1.5mm）向右移向低温区，一旦当在锥尖形管底处出现晶核时，就可以慢慢地生长出直径 13mm 大小的 CdS 单晶。

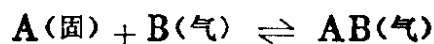
§ 11-4-5-2 化学气相输运法

化学气相输运过程：用一种气态反应物作用于一种固态反应物时，生成的气态产物被输运到反应容器的另一端，在那里发生反向的分解反应，沉积出原来的固态反应物。这种经过一个化学反应把一种固态物质从反应器的一端转移到另一端的过程，叫做化学气相输运过程。反应过程可以用下列方程表示：



气相输运反应已广泛地应用于材料的合成、物质的提纯、单晶的生长、集成电路的外延膜的制作等方面，我们这里只讨论用气相输运法生长单晶的问题。

为了制备一种单晶体，要选择一个合适的化学输运反应，并确定反应的温度、浓度等条件，需要考虑上述输运反应的化学平衡：



$$K_p = \frac{p_{AB}}{p_B} \quad (11-12)$$

我们希望在源区上述反应由左向右进行，在淀积区反应由右向左进行。也即是，希望在源区和淀积区温度相差不太大的情况下，反应的方向容易改变。这就要求反应的自由能 ΔG 改变比较小，

因为 $\Delta G = -RT \ln K_p$, 那么 $\ln K_p$ 接近于零, K_p 接近于 1, 这样便可以通过控制源区和淀积区的温度差, 来改变上述反应的方向, 范特霍夫(van't Hoff)方程表示反应平衡常数 K 随反应温度变化的关系:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2 \quad (11-13)$$

对此式积分, 得

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11-14)$$

如果反应为吸热反应, ΔH 为正, 当 $T_2 > T_1$ 时, (11-14) 式的右边为正值, 则 $K_{T_2} > K_{T_1}$. 即当升高温度时, 由左向右的反应平衡常数增大, 反应容易进行; 降低温度时, 由左向右的反应平衡常数变小, 也就是由右向左的反应变得容易进行。因此, 应控制源区温度高于淀积区, 这类反应是将物质由高温区向低温区输运。

同样我们可以证明, 如果反应为放热反应, 应该控制源区温度低于淀积区, 这类反应是将物质由低温区向高温区输运。

例如, 用气相输运法生长 ZnSe 单晶, 装置的示意图如图 11-32 所示。

使用的原料是经过 850°C 和真空下处理过的 ZnSe 多晶体。将它和碘一起放置在石英安瓿中, 抽真空并熔封。将安瓿垂直地悬挂在管式电炉中。精密地控制并测量炉温的分布, 使安瓿下端(源区)的温度 $T_1 = 850^\circ\text{C}$, 安瓿的上端(淀积区)温度 $T_2 = 830^\circ\text{C}$ 。安瓿内的物质发生下列可逆反应:

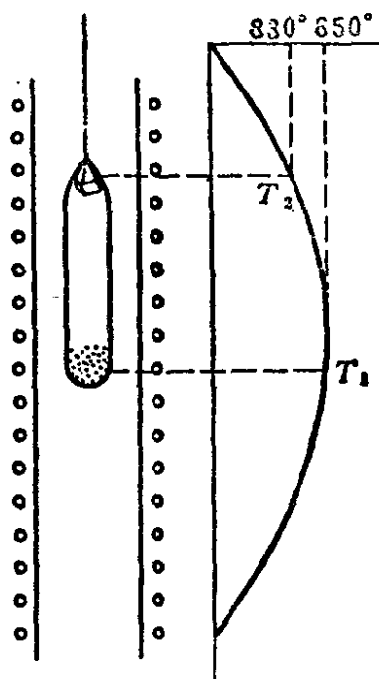
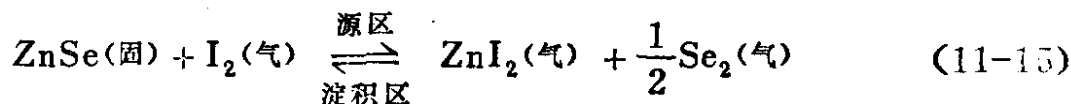


图 11-32 用气相输运法生长 ZnSe 单晶的装置示意图



由于坩埚上端为锥形，并焊接有一根散热的石英棒，使得锥尖处的温度稍低，该处物质的蒸气压首先达到饱和，发生上述由右向左的反应，就在那点生长 ZnSe 的单晶，生长的前沿是几个外形完整的 $10 \times 8 \times 4 \text{mm}^3$ 的单晶，平均生长速度是 $0.51-0.65 \text{g/d}$ 。这种生长单晶的方法的特点是：在远低于材料熔点以下的温度，利用微量的输运剂，可以循环不断地把大量的原料从“热”端稳定地输运到“冷”端，生长成单晶。这种在较低温度下缓慢的生成过程，使单晶的完整性大为提高。已能生成出硒化锌单晶的最大尺寸为 $40 \times 35 \times 35 \text{mm}$ ；电阻值可高达 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

又如铌酸钙 CaNb_2O_6 单晶的生长，先用 $1:1 \text{mol}$ 的 CaCO_3 和 Nb_2O_5 混合后，在 1300°C 和铂坩埚中合成 CaNb_2O_6 多晶体，然后取 1g CaNb_2O_6 放在一根石英管的一端。石英管长 110mm ，直径 17mm ，抽真空后再充入 1 大气压的 Cl_2 ，然后熔封起来。将石英管水平地放在一个双温区电炉中，有 CaNb_2O_6 多晶体的一端保持在 1020°C ，另一端 980°C ，装置如图 11-33。经过两个星期的化学输运反应，在低温端生长出一些大小为 $1 \times 0.5 \times 0.2 \text{mm}^3$ 的单晶。反应的过程可以用下列反应方程表示：

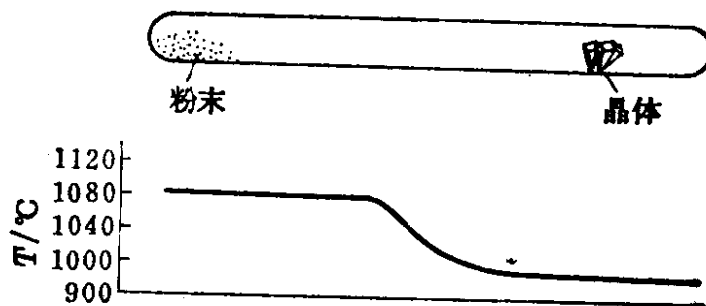
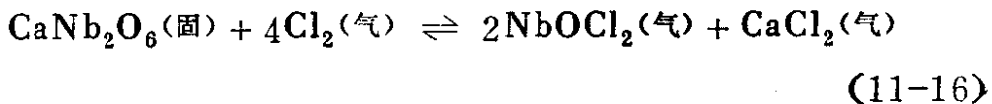


图 11-33 CaNb_2O_6 单晶体的制备装置示意图

利用化学气相输运反应，可在半导体基质表面上外延生长具有不同载流子电学性质的单晶薄膜层，形成大面积的组成均匀的 $p-n-p$ 或 $n-p-n$ 结面，作为大规模集成电路的元件。例如，在砷化镓衬底表面上生长 GaAs 的单晶薄膜。反应装置的示意图如图 11-34 所示。在一个双温区管式电炉中放置一根石英反应管。管

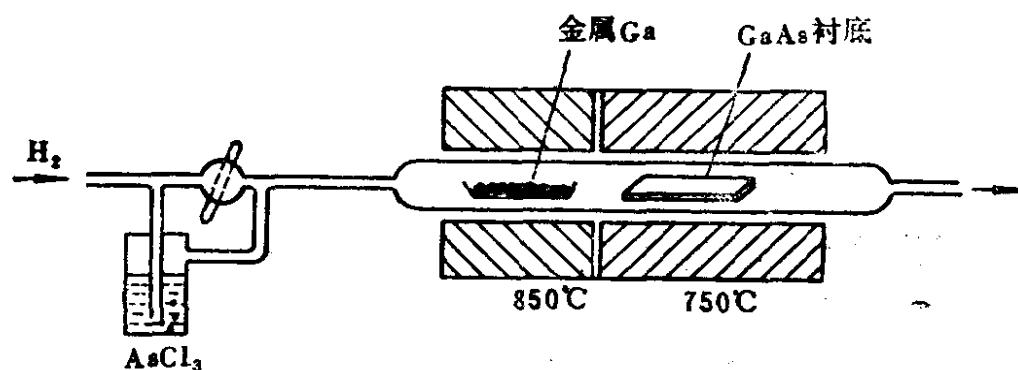
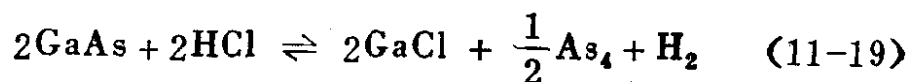
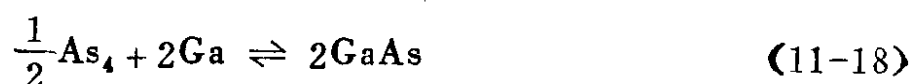
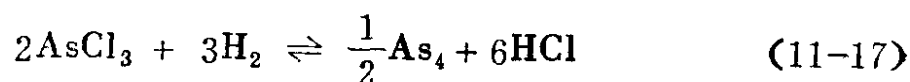
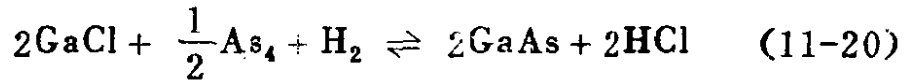


图 11-34 在 GaAs 衬底上外延生长 GaAs 单晶层的装置示意图

子的高温区(850℃)放置盛有金属镓的石英舟，在低温区(750℃)则放置衬底砷化镓单晶。熔融的镓作为源物质， AsCl_3 和 HCl 作为反应试剂， H_2 作为载气流。当纯 H_2 通过 AsCl_3 的蒸发瓶时， H_2 载带 AsCl_3 蒸气进入高温区，在那里发生 AsCl_3 的还原反应、GaAs 的合成反应、以及 GaAs 与 HCl 之间的反应。生成的 GaCl 和 As 蒸气又被 H_2 气载带到低温区，在那里又反应生成 GaAs，在衬底砷化镓单晶上生长成 GaAs 的单晶薄膜。气相输运过程的各步化学反应的方程可以表示如下：





§ 11-4-5-3 气相分解法

气相分解法是利用一种气态化合物的不可逆分解反应来生成单晶，这种分解反应可以是化学分解（如水解），也可以是热分解。例如，将一种气态的金属卤化物用氢气还原分解为金属，或者使它在近于1500℃的热丝上热分解为金属。如果通过控制蒸气的分压和反应温度来恰当地控制蒸气的还原和热分解速度，则可以生长出这种金属的单晶。一些高熔点过渡金属的单晶体可以用这种方法制备。虽然用这种方法生长的单晶都比较小，但是结构完善。利用在高温下气相水解气态金属卤化物的方法，可以制备许多过渡金属氧化物的单晶。

例如，ZnO单晶的制备，装置如图11-35所示。将20g粉末状ZnI₂放在一根直径24mm的石英管中，加热到420℃，导入N₂气流（流速700cm³/min）从ZnI₂上通过，从另一根石英管通入饱和了水蒸气的O₂气流。加热到970—1200℃。在ZnI₂蒸气与H₂O—O₂气相遇的地方便沉积生长出ZnO的晶体。由这种水解和氧化分解生成的针状晶体长可达15mm，生长的片状晶体面积8mm²。

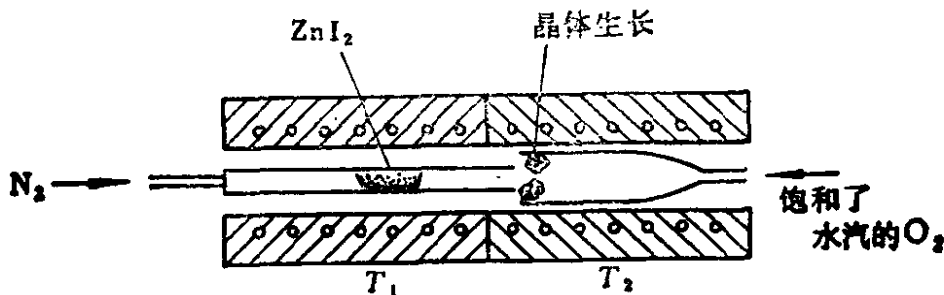


图11-35 气相分解生长ZnO单晶的装置示意图

也可以利用气相分解反应在金属细丝的表面上生长一层超导化合物Nb₃Sn的单晶层。反应装置的示意图如图11-36所示。用氩

气载带氯气分别通过金属锡（800℃）和金属铌（900℃），使它们分别生成 SnCl_4 和 NbCl_5 的蒸气，这两种氯化物的蒸气被氩气继续载带到已被电流加热至900—1300℃的金属铌丝或不锈钢带的表面上，在那里与通入反应器中的氢气（用 CO_2 和 Ar 气作载气和稀释气体）反应，在金属铌丝或不锈钢带的表面上生长和沉

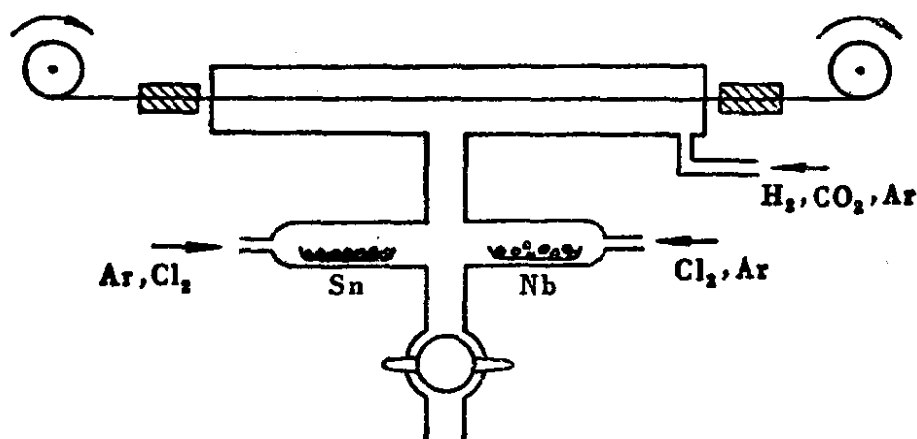


图11-36 气相分解生长 Nb_3Sn 单晶层的装置示意图

积出 Nb_3Sn 的单晶层。这种材料可以在强磁场中承受超导电流的密度可达 $4.5 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ ，可用于制做超导磁体。

§ 11-4-6 气-液-固相生长法 (V-L-S growth)

这种方法可以用于制备某些材料的须晶。这种方法是借助于另一种熔融态的金属作为晶体生长的介质。例如，图11-37所示生长硅须晶的装置：在硅基质晶面上放一滴熔融的金，在900℃下，金和硅生成 Au-Si 熔融合金，成为由气相 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 反应沉积出硅的贮槽。当熔融合金中的硅含量达过饱和时，硅就在液-固相界面上沉积下来，随着硅的沉积升高，金-硅合金的液滴也从原来基体硅的表面上升到生长着的须状硅单晶的顶端的表面上。由于固-液界面上能量的各向异性，就规定了硅只在(111)面上单一方向生长，从而生长成直径约为 $0.5 \mu\text{m}$ 的须状单晶。具体的反应

条件是：选择一硅片作为基体，取其(111)的面，在硅面上镀上一层 100 \AA 厚的黄金薄膜，在石英管中将镀金的硅基体加热到 900°C ，在硅表面上便形成一层Si-Au合金熔体的薄层，随即由于表面张力，薄液层就破裂成一滴滴熔融的Si-Au合金的小熔球。

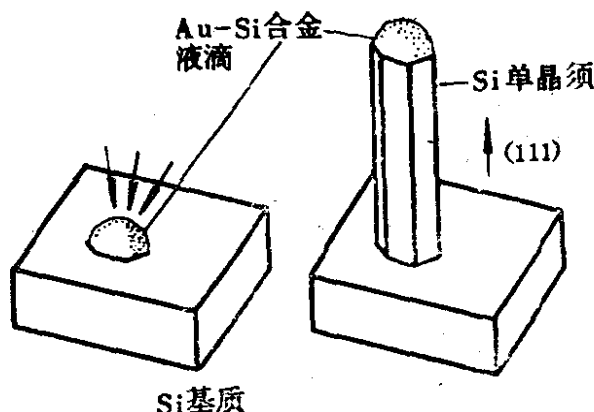


图11-37 用气相-液相-固相法生长须状硅单晶的装置示意图

这些小熔球就成为进行气-液-固相反应的介质。这时向石英管中连续地通入 H_2 和 SiCl_4 的混合气流，其中 SiCl_4/H_2 摩尔比为0.02，流速为 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ ，被还原了的硅蒸气就溶解在Au-Si合金的液相中，随即达到饱和并不断地结晶出来。气相中硅的浓度大于液相表面中硅的浓度，液相表面硅的浓度又大于液相内的硅浓度，这成为硅由气相→液相→固相扩散运输的动力（图11-38），在合金液面下的硅基体上不断地生长出硅的针状晶体（须晶）。用这种V-L-S法可以生长下列物质的须晶： Al_2O_3 、B、GaAs、CaP、 NiBr_2 等。

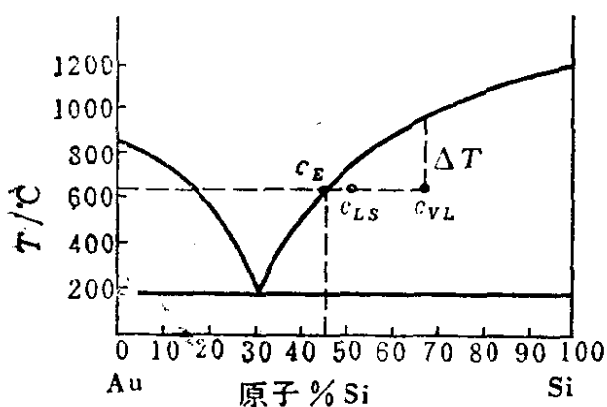


图11-38 Au-Si体系的相图

为0.02，流速为 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ ，被还原了的硅蒸气就溶解在Au-Si合金的液相中，随即达到饱和并不断地结晶出来。气相中硅的浓度大于液相表面中硅的浓度，液相表面硅的浓度又大于液相内的硅浓度，这成为硅由气相→液相→固相扩散运输的动力（图11-38），在合金液面下的硅基体上不断地生长出硅的针状晶体（须晶）。用这种V-L-S法可以生长下列物质的须晶： Al_2O_3 、B、GaAs、CaP、 NiBr_2 等。

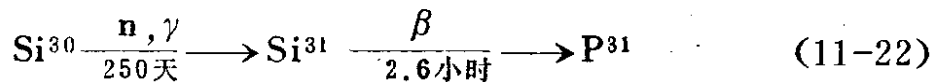
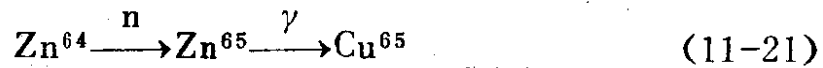
§ 11-5 晶体的掺杂

当制得纯物质的单晶体之后，下一步就是要制备含有一定浓度的指定杂质元素的单晶。当然也可以在生长单晶的同时，就把

杂质元素掺进去。将杂质元素掺入已生长好的单晶中的方法有以下几种：

(1) 利用含有杂质元素的固体、气体或熔体向晶体中扩散。例如，将 CdS 单晶埋藏在含有 Cu 或 Ag 的 CdS 粉末中，在 950°C 下长时间的退火；又如，将 PbS 晶体在铅或硫的蒸气中加热处理等。

(2) 利用核转变法，用 α 粒子或中子轰击晶体，使晶体中元素发生核反应。例如，用中子照射 ZnS 单晶或 Si 单晶，可以分别地使晶体中产生杂质铜或磷：



(3) 利用离子注入法 (Ion implantation)，把要掺杂的元素电离成离子，然后使带电离子在强电场下加速，再经过一个磁分析器。根据质谱仪的工作原理，调节磁场强度，可以分选出具有一定质量数的纯化了的离子，把它引入靶室，轰击固体靶试样。离子注入后，在较低温度下使试样退火，以消除晶体点阵的辐射损伤。离子注入掺杂的特点是：(1) 它是把高速运动着的离子硬挤入晶体中去的，因此，它可以不受热力学平衡（如溶解度、相平衡等）限制，可以把用通常化学方法不能掺入的杂质或高浓度杂质，用离子注入法掺杂到晶体中去；(2) 离子注入的位置可以自由选择，可以造成表面性质不同于体相性质的材料，以适应研究工作和使用上的需要；(3) 因为注入的离子具有很高的能量，所造成的晶格点阵畸变和损伤要比电子或中子照射所造成的大，因此，可以用离子注入法进行材料的辐射损伤研究。

习 题

11.1 铜-锌体系中包含有许多种中间的固溶体相，也包含有许多个无变反应，如图11-39所示。试写出 Cu-Zn 体系所有的三相无变反应。

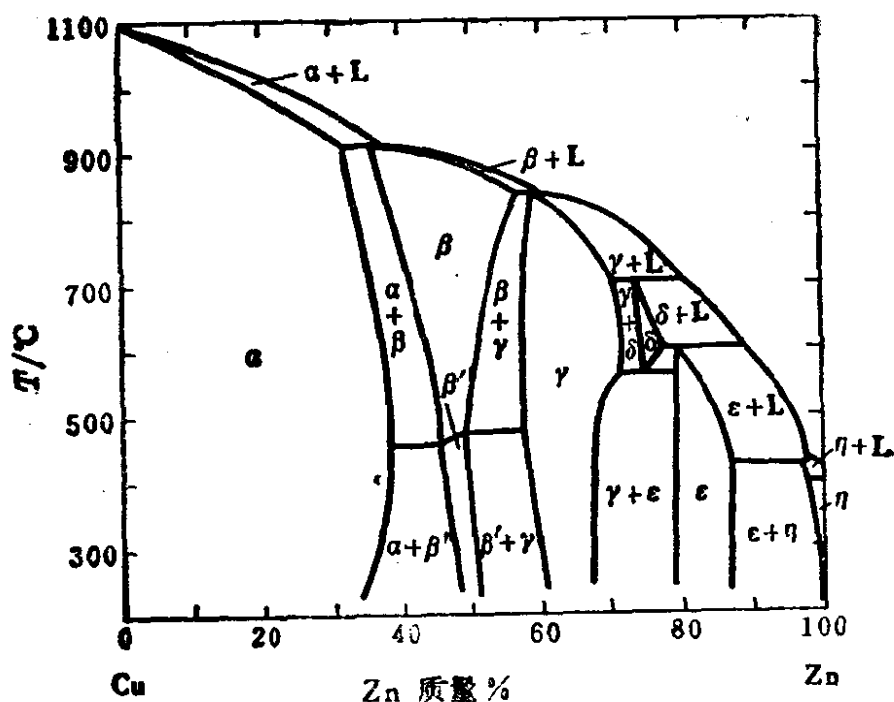


图11-39 Cu-Zn体系相图

- 11.2 根据 Fe_2O_3 - YFeO_3 体系的相图(图11-40),试设计一种生长钇铁石榴石(YIG)单晶的方法和相应的装置。可参考 Балбашов, Изв. АН СССР, Сер. Физ., 35, 1235 (1971)。
- 11.3 试讨论从溶液中生长晶体的推动力和需要控制的实验条件。
- 11.4 试讨论化学气相输运法的原理和应用。
- 11.5 在 MgO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 中,阳离子和阴离子的半径比分别是0.47、0.36和0.40。(1) Al_2O_3 和 Cr_2O_3 之间能形成连续固溶体,你认为这个结果奇怪吗?为什么?(2)预测 MgO - Cr_2O_3 体系中是否存在有限的或较宽范围的固溶体?为什么?(3)预测 MgO - Al_2O_3 体系的情况。答题后,请参看: A.M. Alper, et.al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (6), 264 (1962); *ibid.*, 47(1), 30 (1964)。
- 11.6 什么是区域熔融提纯法?说明非平衡凝固原理可以运用于区域提纯锆和硅。
- 11.7 Cu-Ni体系的相图和Ge-Si体系的相图一样,都形成连续的完全互溶的固溶体,但是为什么Cu-Ni合金均匀化要比Ge-Si合金容易得多?

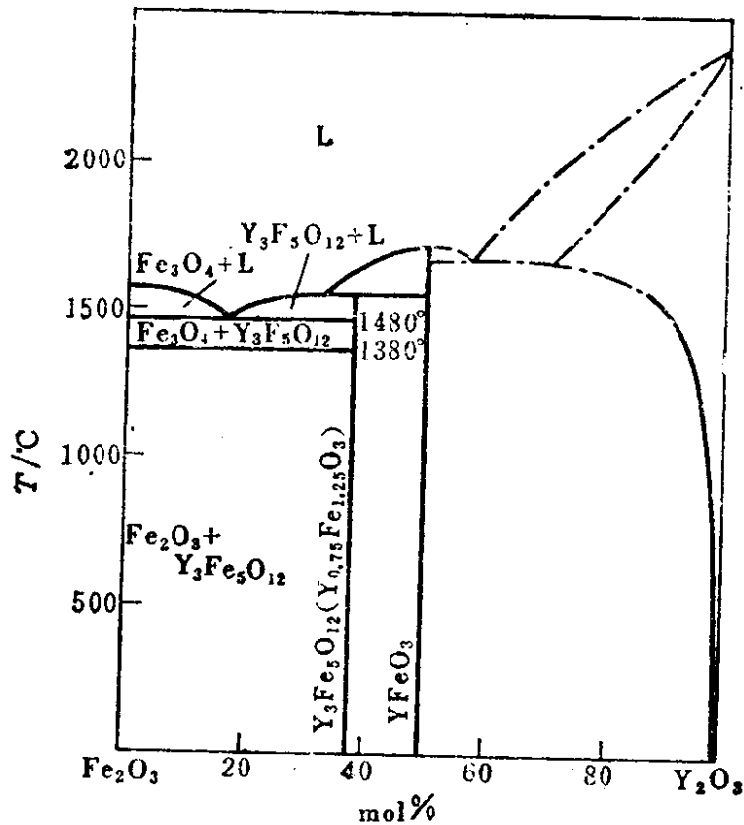


图11-40 Fe_2O_3 - Y_2O_3 体系的相图

- 11.8 详细讨论 Cu-Ni 体系中一个含有质量组成为 50%Cu 和 50%Ni 的合金的平衡凝固过程。
- 11.9 当一种纯物质在恒压下加热时发生相变，热焓明显地增加，即 $\Delta H > 0$ 。相变时物质的体积可以增大或缩小，这样就决定了一组分体系相图中两个相区边界线的斜率的符号是正还是负。（1）以水的相图为例，证明固-液相和液-气相的边界线的确如此；（2）在 912°C 以下温度稳定存在的 α -Fe，是体心立方结构，其晶格参数 $a = 0.2904 \text{ nm}$ (912°C)；而在 912°C 以上稳定的 γ -Fe 是面心立方结构，其晶格参数 $a = 0.3646 \text{ nm}$ (912°C)。在高压下， α - γ 相变是在高于还是在低于 912°C 时发生？为什么？（3）加热时， α -Ti 转变为 β -Ti，同时相对体积变化 -0.55% 。 α - β 两相边界线将是怎样随压力变化的？
- 11.10 利用简单的热力学讨论，以说明当用碘热运输锆时，为什么锆是从高温区输运到低温区，而不是相反的方向。

第十二章 固体化学中的实验方法

在固体化学研究中，理论的概括和分析是要在对固体材料进行大量实验研究的基础上，取得充分的、可靠的数据和信息之后才能做出的。这些实验包括高纯原料的制取，固体化合物的合成，晶体的生长，化合物组成和结构的鉴定，固体材料各种性质的测定等等。本章将分别简要地讨论固体的提纯、固体化学组成的鉴定、固体结构的确定，固体性质的测定等问题。

§ 12-1 物质的提纯

固体的物理和化学性质是和其中存在的杂质和缺陷的种类以及浓度有关。因此，为了要合成出具有指定杂质种类和浓度的固体，首先要制取高纯化学物质，使其中有害杂质含量减少到尽可能少的程度。然后用这些物质合成固体材料。

化学实验室所用的物质的纯度是以其中主要组分含量%或杂质总含量%来表示。我国目前尚未制订高纯物质的国家标准，只有个别化学试剂厂制订了自己的产品企业标准。我们这里暂时参考一下苏联的标准。苏联把高纯物质分为三类，分别用A、B、C三个字母表示，每一类中又分为若干个小类，分别用阿拉伯数目字放在大类的字母后面来表示。数目字又恰好代表纯物质中杂质含量的量级的幂的绝对数，如杂质含量为 10^{-5} ，则小类的数目字为5(表12-1)。A类即为实验室中使用的一般化学试剂(相当于我国的二级或分析纯试剂和一级或保证试剂)，B类为高纯试剂，C类为超纯试剂。

文献上对于纯度较高的化学物质的名称并不统一，高纯

表12-1 高纯物质的分类表

分类	标签的颜色	主要成分含量 (%)	杂质含量 (%)
A 1	棕色	99.9	10^{-1}
A 2	灰色	99.99	10^{-2}
B 3	蓝色	99.999	10^{-3}
B 4	天蓝色	99.9999	10^{-4}
B 5	暗绿色	99.99999	10^{-5}
B 6	亮绿色	99.999999	10^{-6}
C 7	红色	99.9999999	10^{-7}
C 8	玫瑰色	99.99999999	10^{-8}
C 9	橙色	99.999999999	10^{-9}
C 10	亮黄色	99.9999999999	10^{-10}

(high purity)、超纯(extra pure)、优级纯(super pure), 这些纯度的等级在文献中并不一定具有特定的含意, 使用到高纯物质时, 一般应该把其中所含杂质的种类和数量标出。

也有按照物质的各种技术用途所要求杂质的含量极限, 来分类高纯物质的。如所谓核纯物质(nuclear pure), 规定它所含有的中子俘获截面大的元素杂质的含量必须小于 10^{-6} 。发光或其他光学材料的纯度要求也很高, 其中可能影响到材料光学性质的有害杂质的含量均应减少到 ppm 级, 甚至 ppb 级。各种电子纯(electronic pure)的物质中, 要求某些有害于材料电、磁等性能的各杂质的含量要分别低于某个数值, 如半导体硅材料中硅的纯度要达到99.99999999%, 通常说10个9的纯度(ten nine或10N)。应该指出, 即使是在这样高纯的硅中, 每 cm^3 中仍含有三百万个杂质的原子。

随着科学技术的进步, 分析方法的日益精确, 对物质性质测试的手段更加完善, 人们对于物质中所含杂质对于物质性质的影响的认识, 就越来越深刻具体, 因此, 对于物质纯度的要求也越来越高。

我们在讨论固体中的点缺陷平衡时，曾经多次地提到过固体中的杂质原子或偏离化学整比性的一点点本征缺陷，会对固体的物理和化学性质产生巨大的影响。这里我们再提及一个容易被忽视的湿气的存在对于物性有严重影响的问题，或者说仔细地干燥物质，从高纯物质中除去最后一点吸附水分，会显著地改变物质的物理化学常数的情况：查阅手册，甲醇的沸点为 66°C ，但如果甲醇经过五氧化二磷干燥9年，它的沸点将变为 120°C 。同样，仔细干燥过的汞的沸点不再是 358°C ，而升高到 425°C 。让干燥的甲醇或汞与潮湿的空气接触之后，它们的沸点又会降低到通常所报导的数值。

固体化学的基础研究，首先要求我们得到在目前技术条件下能够达到的高纯度的物质，合成组成一定、结构完善的固体材料。在许多制备、合成和测试工作中，在操作和使用高纯物质时，往往需要在超净工作台或超净工作室里进行，物质要经常地保存在洁净的密封的安瓿或其他容器中，以防止环境中杂质的污染，降低物质的纯度。例如，如果是在开放的空气中，而不是在充满净化空气的手套箱中分析硝酸或盐酸时，其中Ca、Mg、Fe、Ni、Pb等杂质的含量会增加几十倍。又如，用电渗析法制得的高纯NaOH溶液，如果再经蒸发、浓缩制成固体NaOH时，就又转变为一般试剂了，所以需把NaOH溶液盛放在洁净的聚乙烯容器中供应用户。甚至实验室人员个人卫生和化妆品对于物质的纯度也会产生影响。

下面我们简单地介绍一下各种制取纯物质的方法：

§ 12-1-1 重结晶法

重结晶法是最简单、最有效的一种提纯物质的方法。利用物质的溶解度在高温下升高、在低温下降低的原理，可以先制备物质高温下的饱和溶液，过滤除去不溶性的杂质，然后让溶液冷却，便可以结晶析出相当纯净的晶体。微量的杂质仍留在母液

里，在结晶过程中，杂质的分子有可能被主要成分物质的晶体机械地包藏着，也不可避免地被晶体表面所吸附。有些杂质还可以和主成分物质形成同晶型的固溶体。杂质离子也能取代主成分物质中的离子，进入晶格，形成杂质缺陷。我们知道，用重结晶法来分离同晶型物质在原则上是不可能的。在这种情况下，必须采用别的方法。例如，提纯铝铵矾作为制备红宝石激光晶体的原料时，不可能用结晶法除去 Fe^{3+} ，因为铝铵矾和铁铵矾是类质同晶化合物，在 $\text{pH} = 2$ 时进行重结晶，提纯系数不超过10；但是如果事先把 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ，就可以消除类质同晶现象，可使提纯系数达100。此处提纯系数的定义，是物质中提纯前和提纯后杂质的含量之比。

重结晶法提纯物质的效率也决定于物质的溶解度。溶解度为5—30%的物质的提纯效率要比溶解度为75—85%的高得多，也就是说，重结晶提纯法不大适用于易溶物质。

结晶过程中的化学吸附和物理吸附，固溶体的形成，离子的置换等，都叫做共沉淀作用。尽管共沉淀对重结晶提纯是不利的，但是在另外情况下，共沉淀却是分离少量杂质的有效方法（见化学沉淀法和吸附法）。

§ 12-1-2 化学沉淀法

化学沉淀法是最简单的、也是最有效的一种提纯物质的方法，在化学试剂工业中广泛地使用。沉淀法就是将某种沉淀剂加到易溶于水的物质的溶液中，使其中的杂质离子生成难溶的沉淀物而分离出去。沉淀法所依据的原理就是要除去的杂质离子与沉淀剂生成的物质的溶度积远远地小于要提纯的主要成分的离子的。所用的沉淀试剂可以是无机试剂，也可以是有机试剂。例如，在制备高纯 ZnSO_4 溶液时，可以加少量的碱于溶液中，其中杂质 Fe^{3+} 生成难溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀析出。即使反应初始也会生成一些 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀，但是由于二者的溶度积差别极大，最后的结果是全

部 Fe^{3+} 被除去，而只损失少量的 Zn^{2+} ；而且部分 Zn^{2+} 所生成的凝胶状 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ，正好可以把少量的悬浮 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 载带下来。



$$K = \frac{K_{\text{sp}, \text{Zn}(\text{OH})_2}^3}{K_{\text{sp}, \text{Fe}(\text{OH})_3}^2} = \frac{7.1 \times 10^{-18}}{3.2 \times 10^{-38}} = 3.5 \times 10^{22}$$

也常常采取把一种离子以可溶性络合物的形式保持在溶液中的方法，而将杂质离子沉淀分离出来。

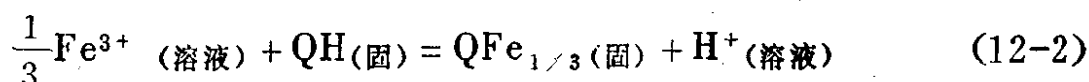
采用共沉淀方法，往往可以达到高度纯化的目的。例如，为了除去 ZnSO_4 溶液中的砷、磷、锑等杂质，可以往溶液里加 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，然后加一些 ZnCO_3 的糊状物，经过长时间的搅拌，生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 将吸附溶液中的砷、磷、锑等杂质一起，以共沉淀的形式析出。

§ 12-1-3 离子交换法和吸附色层法

利用各种离子在离子交换树脂上和络合剂淋洗液中络合分配系数的差别，可以有效地分离和提纯物质，也可以利用离子交换反应，制备高纯物质。例如，将 NaIO_4 溶液通过氢型阳离子交换剂填充的柱时，可以得到高碘酸 HIO_4 。

但一般说来离子交换的容量较小，速度较慢，不适于用作制备方法。近年来发展一种活性炭的络合吸附色层法，则可以用于制备高纯物质。活性炭柱或掺有某些有机络合剂（如8-羟基喹啉、丁二酮肟等）的活性炭柱，对于各种离子具有选择吸附特性。例如，络合吸附色层法可以有效地从碱金属、碱土金属、稀土元素以及锌、镉等的盐溶液中除去各种重金属杂质，杂质含量可以降到 10^{-5} — $10^{-6}\%$ 以下。

络合吸附色层法的反应机理是：络合剂溶于水相，并被附近的活性炭粒的表面所吸附，形成一个具有极大反应活性表面积络合吸附柱，当杂质离子通过柱时，与络合剂反应生成稳定的分子型螯合物，并被吸附在柱上：



Q为有机络合剂的阴离子集团。很明显，沿着被提纯溶液的流动方向，吸附柱上的QH(固)/QFe_{1/3}(固)的比值是顺序逐渐增大的，这样就形成了一个连续的、无限级数的吸附交换过程，从而能够保证了这种吸附色层法能够高效率和大容量地除去杂质离子，制得高纯溶液。在实验室中和工业生产中都可以使用这种方法。

§ 12-1-4 溶剂萃取法

在被提纯化合物的水溶液中，加入某种萃取剂和有机溶剂，则被提纯化合物可能生成易溶于有机相的络合物，即被有机溶剂所萃取。被萃取物混合物中各组分离子在水相和有机相之间存在着分配平衡，被萃取物*i*在有机相和水相中浓度之比是一个常数，叫做分配系数*D*

$$D_i = \frac{c_i(\text{有})}{c_i(\text{水})} \quad (12-3)$$

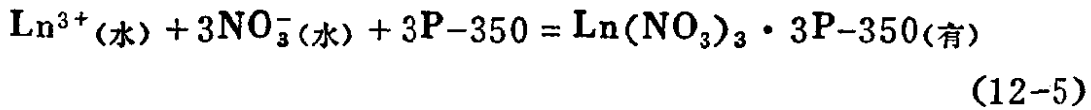
两种组分离子A和B在同一水相-有机相体系中的分配系数之比，反映了两种组分在萃取过程中被分离的可能性大小，叫做分离因数：

$$\beta_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{c_A(\text{有})/c_A(\text{水})}{c_B(\text{有})/c_B(\text{水})} = \frac{c_A(\text{有}) \cdot c_B(\text{水})}{c_B(\text{有}) \cdot c_A(\text{水})} \quad (12-4)$$

$\beta_{A/B}$ 值越大，萃取分离的效果越好；当 $\beta = 1$ 时，A、B两种离子不能被分离。

以P-350-磺化煤油萃取分离轻稀土元素为例，来说明萃取反应。P-350是甲基磷酸二甲庚酯 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3]_2$ ，

它能和稀土硝酸盐形成配位络合物，而使稀土萃入有机相。



但是几种轻稀土离子在两相中的分配系数各不相同，因此，分离因数也有差别。 $\beta_{\text{Pr}/\text{La}}$ 、 $\beta_{\text{Nd}/\text{La}}$ 和 $\beta_{\text{Sm}/\text{La}}$ 都大于2。所以用多级连续萃取，可以把Pr、Nd、Sm从La中分离出去，得到纯度达到99.99%的La。

把溶剂萃取与色层分离的方法结合起来，发展出一种萃取色层分离法。在这种方法里，是将萃取有机相浸涂在多孔惰性载体上（如硅烷基化了的二氧化硅微球），然后装柱，成为固定的有机相。将待分离元素的水溶液流过柱子，待分离元素就在流动的水相和固定的有机相之间进行着众多级数的连续的萃取和反萃取的过程，而被有效地分开。萃取色层可以用于高纯单一稀土元素的分析和制备。

§ 12-2 固体物质的组成分析

一种纯固体物质的组成分析，包括该物质主要成分含量的测定、物相的确定、其中所含杂质原子的种类和含量的测定等。除了常规的化学分析法、原子光谱法、X射线衍射分析法之外，还需要一些特殊的分析手段。例如，文献中常常报导有所谓5个9或6个9纯度的材料的，它们多半是用电阻率测定法并补充以原子发射光谱法来确定的，这样得到的组成分析的结论是值得怀疑，因为发射光谱法的灵敏度对多数元素而言仅仅是1—10ppm，要想得到全部杂质含量<1ppm的材料组成分析的准确结果，必须采用灵敏度和精确度范围为1—20ppb的分析方法。这样的分析测定工作，要求高、难度大，而且相当费力费时。

例如，巴黎的国家研究中心实验室（CNRC Lab）的阿尔勃特曾对经过区域熔融精制的铝中的杂质作过全分析，试样是用高

灵敏度中子活化法，配合以放射化学分离步骤，分析了其中60多个元素以及稀土元素的各别含量，其中碳、氧和氮的含量是用光致核激发或带电粒子激发的方法测定的。整个分析过程先有四个人合作工作了12小时，一个人继续工作9天，另一个工作两周以分析其中的稀土元素，将测得的每个杂质的含量加起来，（其中许多元素含量仅仅是1—10ng），才可以确定这种金属铝中杂质总含量小于2ppm，纯度还不到6个9。由此可以想见高纯固体物质分析工作之难度。

下面我们将简单地介绍用于分析化学组成的方法。第一类技术是要求先将试样分解并溶解，然后测定溶液中各组分离子的含量。第二类分析技术是可以直接用于分析固体试样，并不需要预先处理样品。第三类技术是可以提供固体材料的化学结构的信息以及关于元素在固体中的位置和固体表面状况的信息。

§ 12-2-1 湿法化学分析

湿法化学分析是指经典的重量分析和容量分析。重量分析是根据试样经过化学反应后生成产物的质量来计算试样的化学组成的。早期的原子量测定多数是用质量法，分析的精确度可高达0.001%。容量法是根据试样在反应中所需要消耗的标准试液的体积。容量法既可用于测定试样中的主要成分，也可用于测定次要成分，其精确度一般是0.1—0.01%。经典的化学分析之所以具有相当高的精确度，是因为人们可能从反应的理论平衡计算去确定系统误差，也因为最后称重的反应产物是准确无误的，并不需要校正。

经典的重量或容量分析步骤，是基于水溶液或液相中的化学反应之上的，因此称为湿法化学分析，以区别于现代的仪器分析。但是如果我们仔细考察一番的话，就会发现，除了少数例外，几乎没有任何仪器分析方法不利用经典的分析方法去为它们仪器的标定准备标准试样的。

容量法的关键在于确定反应的终点，经典的容量法是靠目测指示剂的变色来确定反应终点的。现在则可以用电势法、分光光度法、荧光光度和量热法等确定反应终点。这样容量分析就可以自动化和计算机化。容量法可以为许多材料的主要成分或微量成分的分析提供一些有选择性的和灵敏度较好的分析方法。

一个纯物相中由于存在有杂质和本征缺陷，其组成偏离化学整比的程度大约是 $\leq 10^{-3}$ ，在这种情况下，用一般的化学分析法是难以确定的。

但是某些非整比化合物可以看作是不同价态离子组分的固溶体。例如， $ZnO_{1-\delta}$ 可以看作是 $Zn^{2+}O$ 和微量 Zn^0 的固溶体； $FeO_{1+\delta}$ 可以看作是 $Fe^{2+}O$ 和 $Fe_2^{3+}O_3$ 的固溶体。这类氧化物的偏离整比性可以由测定其中不同价态离子的浓度来确定。可以在隔绝空气条件下，将试样溶解，用滴定法或分光光度法测定其中微量离子组分的浓度。如果在溶样时或在溶液中，那个微量组成不稳定，如 $ZnO_{1-\delta}$ 和 $CdO_{1-\delta}$ 中的微量金属锌和镉在溶液中不稳定，则可以改变一下测定方法。可以在溶解试样时，在溶液里同时加进一些标准的硫酸铁溶液，它将氧化试样中微量的金属，然后用硫酸铈溶液滴定溶液中被还原了的亚铁离子的量。还有一个巧妙的测定 $ZnO_{1-\delta}$ 中微量锌的电化学分析法，是将 $ZnO_{1-\delta}$ 做成一个电极浸入酸中，用铂作为另一电极，在 ZnO 电极上加一正电位以阻止 H_2 的产生，使 ZnO 慢慢地溶解，在这种装置中，可以测定 Zn 在电路中产生的电流，通过线路的库仑数就表示溶解了的 Zn 的当量数。

§ 12-2-2 分光光度法 (Spectrophotometry)

吸收分光光度法是应用最广的分析溶液的方法之一，许多生产和研究部门的例行分析大部分是用分光光度法完成的，它具有很好的选择性和灵敏度以及较高的准确性，它既可以用于微量以至痕量的杂质成分的分析，也可用于进行常量的主要成分分析。

吸收分光光度法是测定试样溶液对紫外和可见区的单色辐射的吸收度随波长的变化。各种无机物和有机物在紫外和可见区都有吸收，一些非吸收成分也可以用适当的化学处理使其转化为有吸收的物质，即利用某些试剂，特别是一些螯合剂，与待测成分进行成色反应，而形成有色化合物。当某些成色反应对某种待分析成分并不特征时，可以适当地调节溶液的 pH 值 或者添加适当的掩蔽剂以消除干扰离子的影响，使成色反应具有选择性。最近发展起来的多元络合物的分光光度法和双波长分光光度法等进一步提高了一些直接分光光度测定的选择性。当然也可以采用预先分离和富集的办法，但是这样做会给检出极限带来一定的限制，对于一些最灵敏的分光光度方法，其检出极限约为5—20ng，一些高纯物质中的 ppm—ppb 量级的微量杂质，经常还需要利用分光光度法来测定。

除了分析溶液之外，分光光度法也可以用来直接测定单晶体中的掺入杂质，例如，测定红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) 中的铬离子的含量。测定 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体的吸收光谱，还可获得有关晶体场效应的信息，红宝石是红色，但具有同晶结构的 Cr_2O_3 为绿色，氧化铬中的 Cr—O 间距比红宝石中的 Cr—O 间距约大4%，红宝石吸收光谱带的位移是由于 CrO_6 八面体被压缩引起的，其位移值可以根据晶体场计算出来。还可以用吸收光谱来测定透明的基质晶体中少量过渡金属或稀土杂质离子的局域点阵对称性和电离态，这种研究具有重要意义，它不仅可以测定由阴离子多面体作用于其内含的阳离子的晶场的强度和对称性，而且可获得有关能级多重劈裂的数据，测定跃迁谱带的宽化，这些数据可以用来评价基质晶体是否适宜作为光抽运激光器。利用分光光度的方法还可以测定半导体单晶体的禁带宽度和掺杂离子的能级，以及杂质的局域对称性，在这些实验中要施加应力以消除简并，辐射的偏振面要随应力方向而旋转，以改变选律。

§ 12-2-3 中子活化分析 (Activation analysis with neutron)

活化分析是将固体试样置于反应堆中，使其受中子照射，试样中大多数元素转变为放射性同位素。如果生成的同位素是 γ 辐射体，可以用闪烁计数器作探测器，用 γ 射线能谱仪计数，直接对中子照射后的试样进行测定。测得的脉冲能量表明试样中所含元素的种类，脉冲强度表示相应元素的浓度。分析灵敏度可达0.01—1ppm。如果照射后生成的是 β 辐射体，则由于电子的穿透力弱，测量将不准确。所以需要把它加以萃取和富集，萃取分离所用的化学试剂为非放射性的，所以不会影响分析结果。经过放射化学分离富集后，测量灵敏度可以提高到 10^{-5} — 10^{-2} ppm。活化分析特别适用于固体中超痕量杂质分析，因为活化分析可以消除分析过程中试剂空白和试样沾污的问题。分析中的一些可变因素，如照射用粒子的类型和能量、照射时间，以及探测器的类型、测量的精度等，在每次分析时，都可以作适当地选择，这样就可以使活化分析法避免严重的系统误差和偏差，对于100ng水平的分析值，其随机误差是 $\pm 5\%$ 。

使用高分辨率的Ge(Li)探测器，可以对试样作多元素无损伤分析，但是当待测元素多到10种以上时，许多元素的测定精确度和准确度就要降低($> \pm 20\%$)。而且往往需要对试样作两次或多次照射，在测量以前，需要让试样衰变30天以上。这样就不便于实际应用。使用快中子发生装置的活化分析，可以使氧的无损伤分析达10—100 μ g的水平。利用从直线电子加速器韧致辐射所产生的高能光子进行活化分析，可以测定低于微克量的碳、氧、氮。

用带电粒子对试样表面进行活化分析，可以用于测定碳、氮、氧。

§ 12-2-4 X射线荧光光谱 (X-ray fluorescence spectrometry)

利用能量较高的X射线来照射试样，所产生的X射线叫做X射线荧光。使用晶体分光器对由试样中产生的X射线荧光进行分光并测量其强度，就得到试样的X射线荧光光谱，可以根据它来确定试样中组成元素的含量。

X射线荧光光谱的特征谱线的波长只跟元素的原子序数有关，而跟激发用的X射线能量无关。例如，元素的X射线荧光光谱中的 K_{α} 谱线的波长，与元素的原子序数 Z 之间有如下的关系：

$$\lambda \approx 1300(\text{\AA})/Z^2 \quad (12-6)$$

而谱线的强度跟元素含量有关。从而，由谱线的波长和强度便可确定试样中所含的元素及其含量了。试样可以是固体（单晶或粉末），也可以是液体。进行定性分析时，常借助于所用分光晶体的 $Q-\lambda$ 换算表以求出各谱线的波长。因为同一元素的同系列特征谱线（如 K_{α} 和 K_{β} ， L_{α} 和 L_{β} 、 L_{β_2} ……）同时产生，因此，可以根据这几根同系列的谱线，对相应元素作准确的辨认。在做定量分析时，常采用单线条对比法，即将试样中某一元素的某根特征谱线的强度与标准试样的同一根谱线的强度进行对比，以确定该元素的含量。若有其他元素对于待测元素谱线的影响，可以采用同样含量配比的已知试样作工作曲线的办法。

这种方法可用于测定试样中的主要成分和次要成分，分析灵敏度一般是20—200 ppm。如果对试样预先进行分离富集，灵敏度可以提高到1—10 ppm，最高可达0.1 ppm，其分析准确度可达0.5—0.1%，可以和湿法化学分析的准确度相比拟，优于其他仪器分析。

X射线荧光光谱法的特点在于：（1）可以对试样作无损伤分析；（2）除了原子序数小于10以下的元素外，大多数元素都可以用X射线荧光光谱法分析，特别是用于化学性质相似、难以

分离的元素的分析，如铈和钼、锆和铅、以及稀土元素等；(3) 这个方法使用的试样量很少，因此，可以成功地应用于测定从单晶上分割下粉末中掺杂元素的含量，以求出晶体中的扩散系数。

这个方法可以用于分析金属、合金、矿石、熔渣、催化剂、空气中污染粉尘等等。

§ 12-2-5 X射线激发光学荧光光谱 (X-ray excited optical fluorescence spectroscopy)

X射线激发光学荧光光谱是利用固体发光现象来进行成分分析的。它是用X射线激发试样，使其中某些元素产生光学荧光光谱，从这种特征光谱谱线的波长和强度来确定这些元素的含量。这种方法特别适用于稀土元素的测定。X射线能激发固溶在 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Gd_2O_3 中的其他稀土元素，使之发射非常特征的可见荧光光谱（波长在3000—10000 Å之内）。在上述基质内所能检测的稀土元素的含量分别为：

- Nd、Tb、Dy——1 ng/g
- Sm、Eu、Tm——10 ng/g
- Pr、Gd、Ho、Er、Yb——100 ng/g

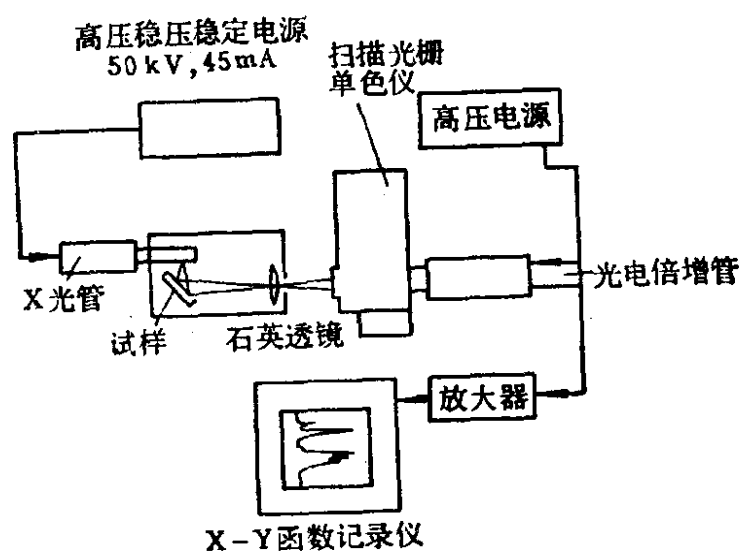


图12-1 X射线激发光学荧光光谱仪示意图

而作为基质的Y、La、Lu不发射这种可见荧光；Ce的发射光谱在远红外区，Gd的光谱比较简单，都不会干扰分析。这种分析方法的特点是：分析灵敏度高、快速。但是试样的预处理步骤复杂、费时，因为预先需要把待测试样与基质材料混合烧制成发光体，才能检测分析。当使用的基质材料不同，烧制的条件不同，则待测元素的荧光光谱的波长和强度会发生改变，分析灵敏度也会改变。

§ 12-2-6 电子探针 X 射线微区分析 (Electron-probe X-ray microanalysis)

将 X 射线荧光光谱分析加以改进，可以发展成为一种电子探针 X 射线微区分析。这是用聚焦到直径约为 $1\mu\text{m}$ 的电子束来激发试样，使其中的组成元素产生特征 X 射线光谱，然后分析光谱的波长和强度，从而得到关于固体试样中各微区内的组成元素及其含量，了解组成元素在固体材料或器件中分布的情况。可以测定的组分的浓度可低至 $0.1-0.01\%$ ，分析误差在 3% 以内，测定的固体试样的微区面积和深度均约为 $1-3\mu\text{m}$ 。

商品型的电子探针微区分析仪已广泛使用，已成为一种例行分析手段。这种分析仪的工作原理及结构示意图，如图 12-2 所示：一个能产生高能 and 能量范围较窄的电子束的电子枪，所产生的电子束经过聚焦磁透镜，束流截面直径可以汇聚到 $<1\mu\text{m}$ ，随后撞击在试样靶上。被分析的试样要抛光成光学镜面，必要的话，还要蒸镀上一层导电薄膜，以消除空间荷电效应。当电子束撞到靶上，就产生一些表征试样中所含元素的特征 X 射线，经过多道能谱仪的波长分析或能量分析器后，由一套能谱仪检测并显示各条特征 X 射线的波长和强度。许多型号的电子探针微区分析仪还配备有扫描装置和计算机系统，使电子束可以在试样上一定范围的面积内进行扫描，并使 X 射线分析器和检测系统与扫描电子同步，就可以显示出试样中二维方向上元素的分布情况，并描绘

出固体物质表面形貌的显微结构图象。

入射电子束跟试样靶之间的相互作用还是比较复杂的，不仅产生连续的和特征的X射线，而且能产生表征试样中元素的俄歇电子以及低能二次电子。X射线通过试样时还可能产生二次荧光辐射。这些辐射通过各种能量分析器是可以探测到的。

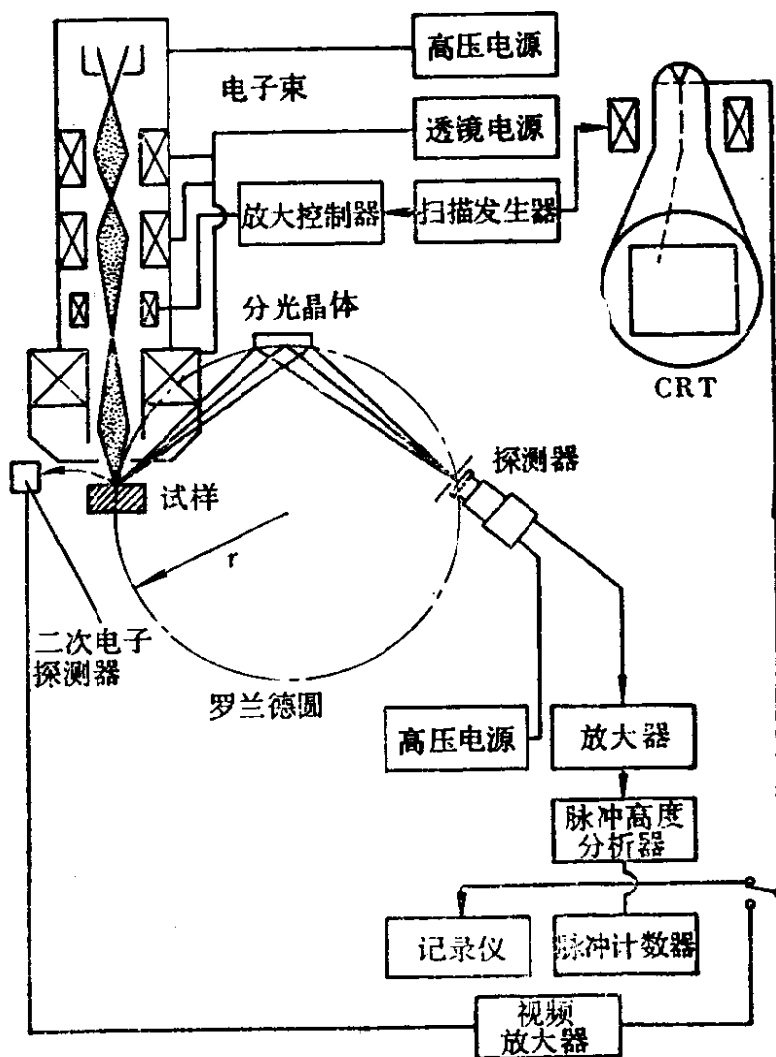


图12-2 电子探针微区分析仪示意图

电子探针微区分析仪可以测定锂、铍、碳、氢、氧、氮以外的 ${}^5\text{B}$ — ${}^{92}\text{U}$ 各元素，但是它也能测定微区中的元素成分，而不能

确定元素的结合状态和物相。这种方法特别适用于研究半导体材料中掺杂元素的扩散过程，研究催化剂在催化过程中前后的变化，例如，观测催化剂载体的组成和显微结构，浸渍成分的浓度分布，活化过程，中毒现象以及淀积物的成分等等。它既可以用于定性分析，也可以用于定量分析，但不适宜于作痕量分析。

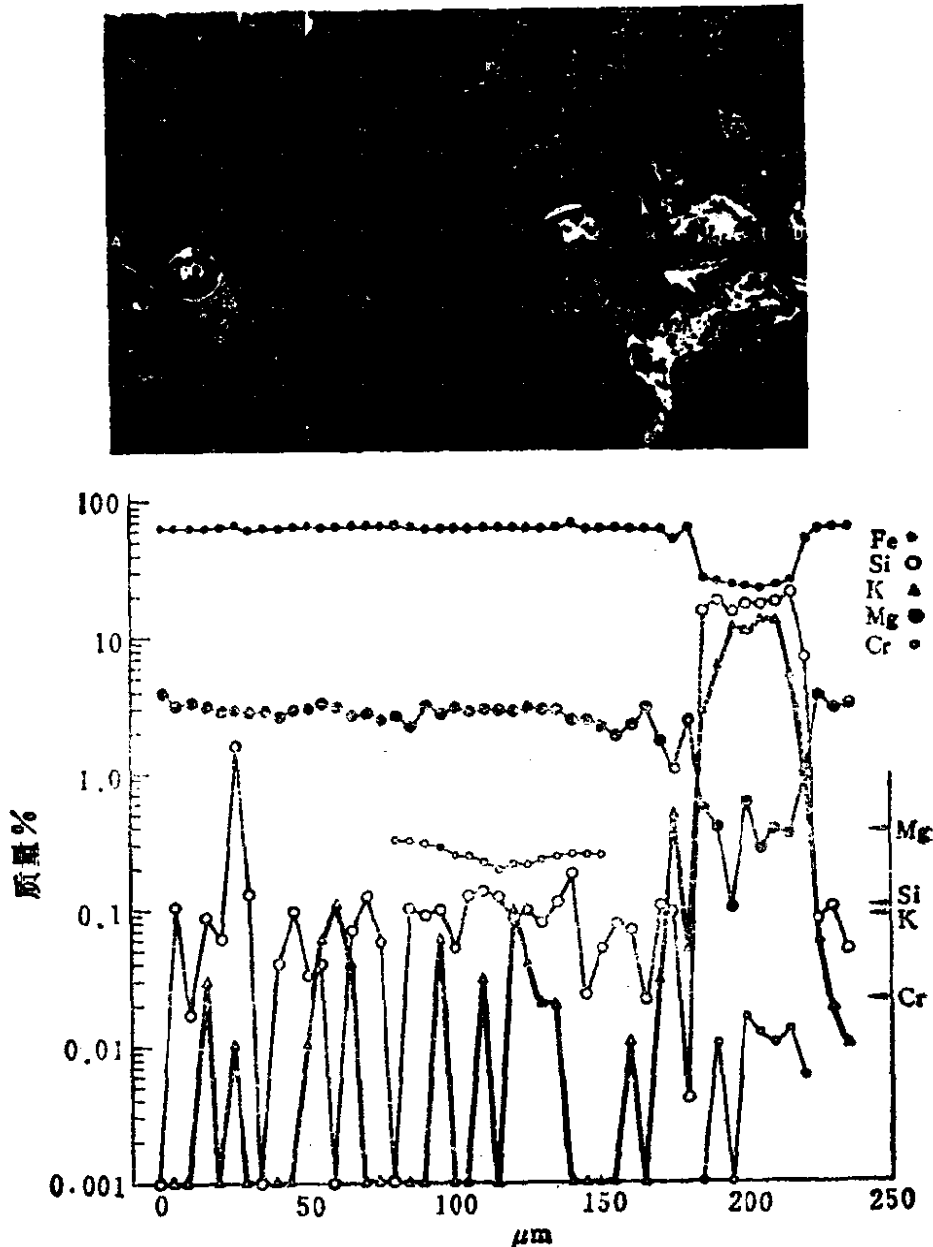


图12-3 在催化剂 D3001 颗粒表面上沿AD线作间隔 $5\mu\text{m}$ 的逐点微区测定的结果。在 BC 区间有硅酸盐夹杂物。纵坐标上的箭头表示元素的检测极限。

例如,对于合成氨的铁催化剂中基质 Fe_3O_4 、助催化剂 Al_2O_3 、 MgO 和 CaO 等的分布情况,以及它们在催化过程中的变化,可以用配备有电子探针分析设备的扫描电子显微镜来进行研究。图12-3表示的是一粒这种铁催化剂截面形貌的显微图象以及沿A B横线每隔 $5\mu\text{m}$ 所作的电子探针分析的结果,结果表明在磁铁矿物相中含有2—3%的镁和0.2—0.3%和铬,所含的钾和硅分别在它们的检出极限0.09%和0.1%以下,所以有一定的不准确性。

§ 12-2-7 火花源质谱 (Spark source mass spectrometry)

气体离子束流,按其荷质比 m/e 的不同,在电磁场中被分离开来,并经过离子检测器记录下来的图谱就是质谱。固体试样在高真空中受电子束的轰击或高频或脉冲电火花的气化和电离,生成的正离子流受到电场 V 的加速和磁场 H 的偏转,其运动轨迹的曲率半径 R 跟离子的荷质比的关系为:

$$R^2 = \frac{2V}{H^2} \cdot \frac{m}{e} \quad (12-7)$$

或

$$\frac{m}{e} = \frac{R^2 H^2}{2V} \quad (12-8)$$

当仪器的 R 值已定,磁场强度固定,而连续改变加速电压时,不同荷质比的离子将按顺序通过出口狭缝进入检测器。经过电子仪器将检测到的讯号放大并记录下来便得到质谱,其横坐标为荷质比,纵坐标为相应荷质比离子的相对含量。用火花源质谱可以检测出85种元素,灵敏度可达1—10 ng/g。导体、半导体固体最适宜于用火花源质谱检测。粉末,绝缘体以及液体试样,如辅助以某些技术也可检测。分析 $1\mu\text{g/g}$ 浓度水平时,准确度为 ± 5 — 20% (照相法检测)或 ± 2 — 5% (电子系统检测)。火花源质谱特别适用于普查试样中可能含有的全部痕量元素。根据普查的结果,可以再

安排其他痕量分析方法去测定指定的元素，以获得更准确的含量数据。

§ 12-2-8 离子探针微区分析 (Ion-probe microanalysis)

离子探针微区分析是在质谱分析的基础上发展起来的一种新的分析技术。其原理是用一束聚焦很细的、速了的离子束轰击试样，使它产生二次离子，随后分辨并测定二次离子的荷质比，可以辨认这些二次离子是由哪些组成元素产生的，从而达到分析试样化学组成的目的。离子探针微区分析的范围及深度和电子探针分析一样，是 $1-3\mu\text{m}$ ，但是它却可以给出试样表面几个原子层中的信息。借助一次离子束对固体表面原子一层层地剥蚀，离子探针可以很灵敏地探测出固体表面层的结构状况以及杂质沿表面深度的分布。例如，用离子探针分析法可以发现硅二极管 $p-n$ 结上有微量铝的富集。这个方法的灵敏度是ppm级。分析非导体固体材料时，可以使用负离子作为一次离子束。因此，这种分析手段应用的范围很广，它可以分析金属、合金、锈蚀了的金属表面、半导体、陶瓷材料、矿物等。

高能离子束轰击固体试样表面时，发生所谓溅射现象 (sputtering)，从试样表面打出中性粒子、离子、电子和X射线。用质谱计对打出来的二次离子进行质量和能量分析，就组成离子探针微区分析仪，它很类似火花源质谱计。离子探针微区分析仪的工作原理和结构示意图，如图12-4所示。将离子源所产生的一次离子束加速，使其能量升高到几个keV到数meV。用磁聚焦透镜调节离子束径后，轰击在试样表面，将所产生的二次离子引入质谱计，经过分析、放大之后，记录二次离子束流中的荷质比和相应的强度，便可以获得试样表面化学组成的信息。利用聚焦到直径为微米数量级的一次离子束在试样表面上作定向扫描，可以得到二次离子的横向二维扫描图象。利用溅射技术，可以对试样进行纵向的三维分析。由于是采用质谱分析，所以这种分析的定量

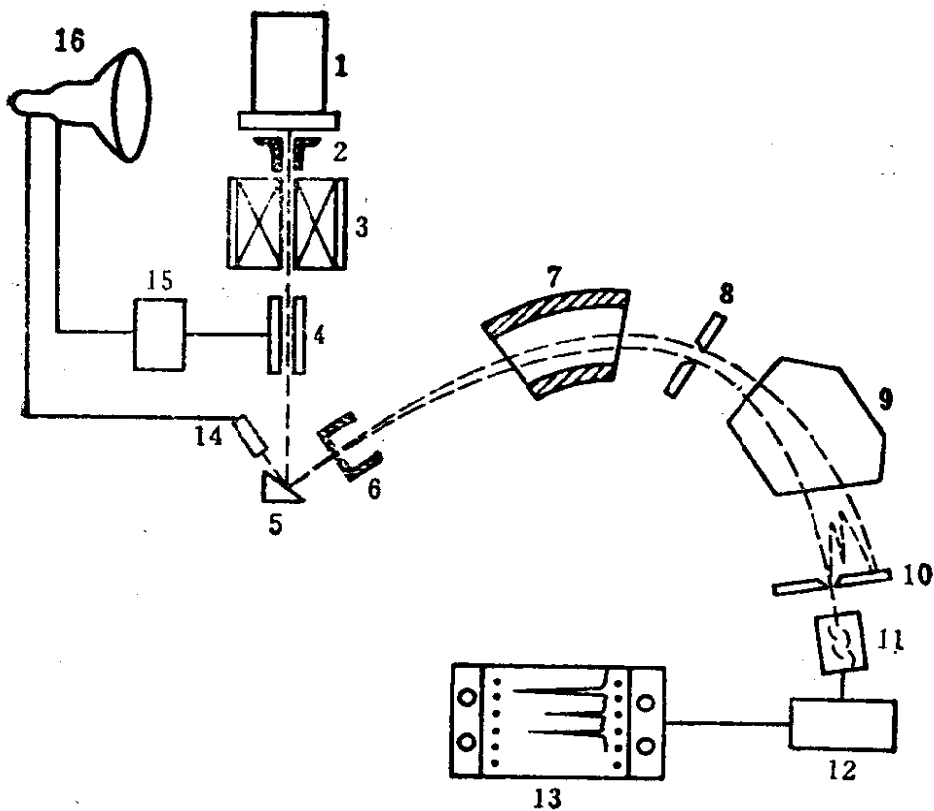


图12-4 离子探针微区分析仪原理图

1—双等离子体加速器离子源，2—准直器，3—聚焦透镜，4—偏转电极，5—试样，6—二次离子引出电极，7—扇形电场，8—狭缝，9—扇形磁场，10—狭缝，11—二次电子倍增管，12—放大器，13—记录仪，14—二次电子倍增管，15—扫描电源，16—监视器。

程度要比光电子能谱类的能谱分析高得多。

一次离子多数采用 O^- 离子及 Ar^+ 等气体离子，它们是由阴极产生的电子，激发其周围的气体 O_2 或 Ar ，经过放电过程和磁场的作用，在阴极附近生成等离子体。在阴极和阳极间数百伏电压作用下，离子由阳极出射口射出，其亮度较高，约为 $100-200 A/cm^2$ 立体角，其能量宽度约为 $10-20eV$ ，因此，是一种单色能量的离子源，再经过静电透镜或磁透镜聚焦成微离子束，作用在试样表面的微区上。

入射到固体试样内的正离子，一种可能是不跟晶格中的原子

发生激烈碰撞，仅在微弱碰撞中稍稍改变运动的方向而进入晶体内部，这种情况叫做沟道效应。另一种情况是从晶体中打出离子、原子和电子，这种情况叫做溅射现象。影响这种二次离子发射过程的因素有：一次离子的能量，固体表面的化学结构以及表面的温度等。二次离子的初始能量比较离散，由几个eV到数百eV，要采用静电场和均匀磁场双聚焦型质谱仪，使二次离子经过方向聚焦和速度聚焦，汇聚于成象面狭缝上。探测二次离子束的强度可以用二次电子倍增管或离子探测器，经过放大器放大后，再用计数器或记录仪计量。二次电子倍增管的增益高，时间常数小，其探测极限可达 10^{-18}A 。离子探测器的工作原理则是先将二次离子转换为二次电子，电子再作用于闪烁体转换为光，光输出到光电倍增管上进行检测。

离子探针微区分析仪上还可以附加二次离子图象显示系统，可以是扫描型的显示或摄像型的显示，图象的分辨率决定于离子束斑的直径，最高可以达到 $2\mu\text{m}$ 。

§ 12-3 固体物质的结构分析

固体物质的结构包括组成物质的原子、离子，它们的空间配置情况，以及它们之间的结合的化学键。原子的以及电子的动力学也是可以包括在内的。研究固体结构的目的是要确定固体中原子（包括电子）的三维空间的排布的这样微观结构，但谈到固体的结构，一般还应包括固体的形貌学和显微结构这些宏观的特征。固体结构的测定需要专门的仪器设备。我们可以把有关固体结构的分析项目和相应的实验研究方法列表，如表12-2所示。

表12-2列出了从宏观到微观的对固体物质结构研究的项目，前面8项是研究固体经常要使用的，其中前3项是固体技术科学更多要使用到的，最后两项则是属基础科学中的精细的物质结构测定。这些微观结构分析技术的特点是利用各种电磁辐射或各种

表12-2 固体物质的结构和相应的测定方法

固体物质的结构	测定方法
1. 物相的鉴定	光学显微镜, X射线衍射, 电子显微镜, 电子衍射
2. 晶体和非晶体的区分	显微镜, X射线衍射
3. 结构的转变	差热分析, 显微镜, X射线衍射
4. 形貌、晶系	测角仪, 光学显微镜
5. 单胞和空间群	X射线衍射, 中子衍射, 电子衍射
6. 晶体和无定形体材料中的格位对称性	可见和红外吸收光谱, X射线发射和衍射, 共振方法
7. 原子的位置, 热振幅	X射线(中子或电子)衍射
8. 缺陷	显微镜, X射线形貌学, 直接和共振方法, 吸收分光光度
9. 自旋构型	中子衍射, 磁性, 磁共振, 穆斯鲍尔谱
10. 键合	X射线衍射测定电子密度, 中子衍射测定自旋密度, 间接法测电子动力学

粒子束照射固体试样,使其产生吸收、发射、衍射、干涉、偏振等现象,然后将用传感器探测到的信号加以放大和记录或显示.所记录图谱的横坐标相当于定性的物理量(如波长、角度),纵坐标表示所产生的信号的量(如辐射强度,粒子数)。现代结构分析仪器具有以下特点:(1)采用新的技术,如电子技术用于信号的高灵敏度和高分辨率的探测、放大和显示,激光作为高纯度的单色光源,超高真空技术及低温超导磁场的应用;(2)仪器上配有专用的电子计算机或微处理机系统,使得仪器的操作运行程序控制化,测试数据的收集,贮存、计算和显示自动化;(3)仪器多功能化,即以某一基本型式的仪器为基础,增添某些部件,使仪器可以给出更多的信息,例如,扫描电子显微镜带有电子探针微区分析设备。

§ 12-3-1 光学法测定固体的形貌和光学特性

本节我们介绍用光学法可以获得有关固体结构的某些信息。

用肉眼和测角仪观察结晶良好的晶体，可以知道晶体的对称性，这是用衍射法研究结构的前题，也有助于在测量晶体其他物理性质时可以容易确定晶体的取向。

对于透明晶体，可以测定其折射率、折射各向异性和旋转散射，常常需要使用偏光显微镜。对晶体的光学鉴定，可以分以下几步：首先采用过筛、浮选、化学浸蚀、以至在显微镜下用镊子挑选的办法，把固体材料中各组成物相分离开来。然后在普通光线下观察晶体的颜色、形貌、晶面夹角，生长步骤、夹杂物、解理面等。

偏光显微镜观察可以了解单轴晶体的双色性和双轴晶体的三色性，以及双折射、相变和孪晶等。在加热试样架上还可以测得晶体的相变点和熔点等。精细地测定晶体的光学光率指数，可以了解到晶体对称性。例如，立方晶体和无定形体是光学各向同性；三角、四方和六方晶体是单轴性；正方、单斜和三斜晶体是双轴性。当配合以光学光率的重新取向，可以在偏振光下观察到铁电体（如 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ）中的磁畴，可以用偏光显微镜研究磁畴在电场中的运动。磁畴的旋光性的正负随磁化向量的方向改变。

还有一些特殊的光学试验可以应用于特定的性质测定上，例如，光弹性（即折射率随应力的改变）可以用于测定工程材料的应力。精确地测定双折射，可以量度缺陷晶体中的内应力以及退火技术中的效率。

§ 12-3-2 固体表面的鉴定

表面的研究包括表面的外貌和表层的结构两方面：前者是指经过表面的显微镜观察，以了解晶体生长机理、晶体对称性、晶体完整性、孪晶、晶粒间界、磁畴结构等。后者则是用电子显微镜、低能电子衍射等方法认识固体表层的结构。

对经过抛光和化学浸蚀的晶体表面进行研究，可以得到晶体内界面和线缺陷的信息。晶体内的位错会在表面上显示出腐蚀

坑，腐蚀坑的多少表明金属内的位错密度。例如，在(111)面上浸蚀金属铜，可以测定介于 $1-10^8/\text{cm}^2$ 范围内的位错密度。

最近几年有一种类似唱针的接触针尖装置被用来作为测量表面图象的标准方法。一根极细的金刚石针与一套传感器相联，在晶体表面上密集地扫描，把扫描得到的表面图象显示在 X-Y 函数记录仪上。这种仪器的垂直分辨率为 25 \AA ，水平分辨率为 10000 \AA 。

关于表层结构分析的实验方法，将在后面几节加以介绍。

§ 12-3-3 固体颗粒的大小和形状

大多数自然界存在的和人工合成的固体材料是多晶体，因此，需要测定它们的颗粒大小、形状、相对取向、聚积结团的情况。

对于一个球状的均匀颗粒，可以用它的直径来表示其大小；对于其他一些外形规则的颗粒，可以用一个或多个参数来表示；对于形状不规则的颗粒，则需要用“自由沉降直径”、“斯托克斯 (Stokes) 直径”、“投影面积直径”、“筛过直径”等来表示。这些参数各有其定义。

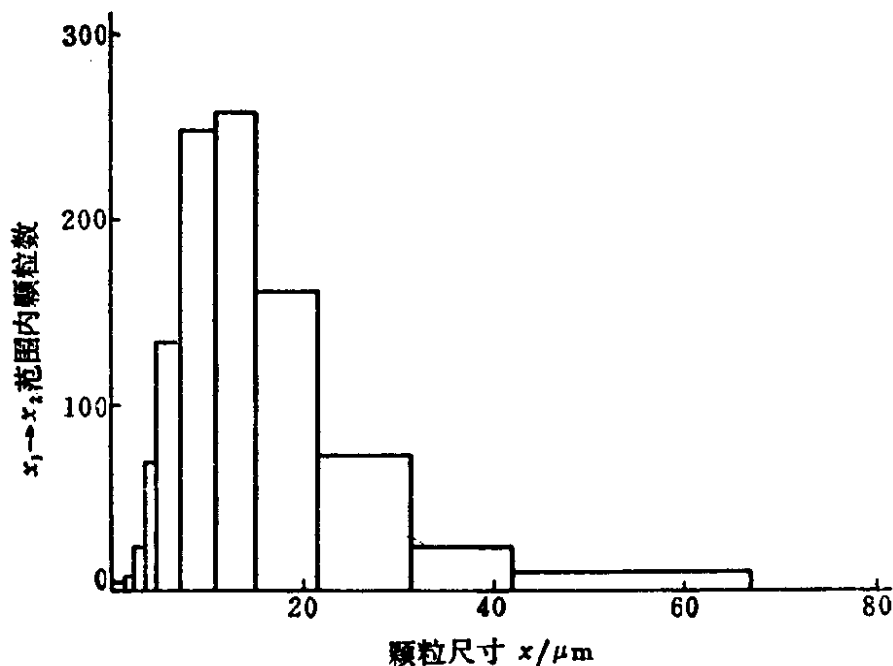


图12-5 粒度分布矩形图

根据英国标准2955, 颗粒的形状规定为以下各种: 针状、角状、结晶状、树枝状、纤维状、鳞片状、粒状、不规则状、球状等。如果要用一维的数值来规定颗粒的大小, 就可以用上述几种直径的尺寸来表示。但是当颗粒的形状偏离球形越多, 则用直径来表示大小就会距离实际越大, 因此, 还必须同时考虑大小和形状这两个参数。

我们常常需要用一个单一的或综合的参数来表示一组各别的数值, 就是要取得一个均值。这个均值对这一组数值来说必须具有代表性, 而不受少量的极端数值的影响。对于表征一份多晶粉末试样粒度的平均直径来说, 就应该如此。实验测得的一组颗粒是在各种大小尺寸 $x_1 \rightarrow x_2$ 之间的颗粒数 dN , 由此基本数据可以求出各种粒径颗粒在试样中分布的情况, 如表12-3所示。还可以画出 $dN-x$ 和 $d\phi/dx-x$ 的图解, 如图12-5和图12-6所示。如果颗粒尺寸分级较宽, 则可以使用对数坐标, 画出 $d\phi/d\lg x-\lg x$ 的关系曲线。

表12-3 多晶体的粒度分布

颗粒尺寸 范围 $x_1 \rightarrow x_2$ μm	尺寸间隔 dx μm	平均尺寸 \bar{x} μm	$x_1 \rightarrow x_2$ 范围 内颗粒数 dN	$x_1 \rightarrow x_2$ 范围 内颗粒% $d\phi = \frac{dN}{N} \times 100$	$x d\phi$	$d\phi/dx$	$d\phi/d\lg x$
1.4—2.0	0.6	1.6	1	0.1	0.2	0.2	1
2.0—2.8	0.8	2.4	4	0.4	1.0	0.5	3
2.8—4.0	1.2	3.4	22	2.2	7.5	1.8	15
4.0—5.6	1.6	4.8	69	6.9	33	4.3	46
5.6—8.0	2.4	6.8	134	13.4	91	5.6	89
8.0—11.2	3.2	9.6	249	24.9	239	7.8	167
11.2—16.0	4.8	13.6	259	25.9	352	5.4	173
16.0—22.4	6.4	19.2	160	16.0	307	2.5	107
22.4—32.0	9.6	27.2	73	7.3	199	0.8	49
32.0—44.8	12.8	38.4	21	2.1	81	0.2	14
44.8—64.0	19.2	54.4	6	0.6	33	0.0	4
64.0—89.6	25.6	76.8	2	0.2	15.4	—	1

在从前，测定和统计多晶粉末物质颗粒的大小和形状是一个非常费工费时的工作，只有近年来发展起来的自动化方法和计算机化的信息贮存和处理，才使得这项工作成为可能。利用扫描电子显微镜或自动定量显微镜与计算机处理数据联接起来，是颗粒鉴定的巨大进展，这种设备可以给出颗粒的20多种参数的统计值。

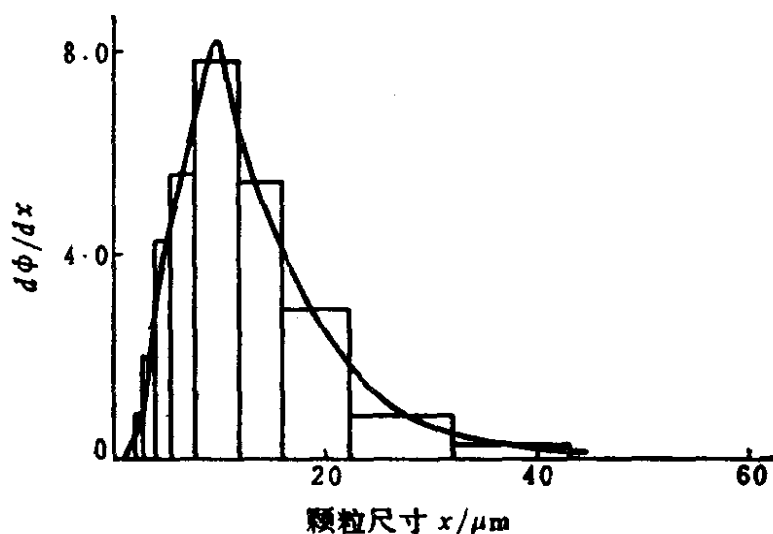


图12-6 各间隔内颗粒百分数与间隔的比值随颗粒尺寸分布

§ 12-3-4 X 射线衍射 (X-ray diffraction)

X 射线衍射法无疑地是最重要的测定固体物质结构的方法。多晶体试样可以用来作物相的鉴定和晶格参数的测定，单晶体可以用作结构的测定和晶体完整性的研究。

晶体中的原子到底是怎样构成周期性的点阵序列的？人们目前还不能直接获得一个晶体结构的微观图象，即使分辨能力高达 2 \AA 的电子显微镜，也不可能直接测定晶体中原子的排列和围绕原子的电子的分布，只能借助波长与晶体中原子间距相近并和原子相互作用的波的衍射图样，来间接地探索晶体的结构。X 射线在

晶体中的衍射广泛地用于测定晶体结构，当能量在10—50keV（相应波长为1.2—0.25 Å）范围的X射线射入晶体后，迫使原子周围的电子作周期振动，产生新的相应的电磁辐射，发生所谓X射线散射现象，由于散射X射线的互相干涉和互相叠加，因而在某个方向得到加强，就出现了衍射现象。布拉格定律说明，在X射线波长 λ 、入射角 θ 和晶体点阵间距 d 之间存在着一定的关系，只有当X射线在晶体中散射的光程差 $2d\sin\theta$ 是波长的整数倍 $n\lambda$ 时，才产生衍射，即衍射的条件是 $2d\sin\theta = n\lambda$ 。由此式还可以知道，只有当 $\lambda \leq 2d$ 的X射线才能产生衍射，也只有当 θ 角和 λ 之间相耦合到符合 $2d\sin\theta = n\lambda$ 的要求时，才能产生衍射。如果作到第二个要求，就必须采取措施，对波长扫描或者作角度扫描，以使产生这样一个指定的波长与入射角的耦合，收集到衍射线。晶体衍射实验中总是使用一定波长的单色化了的X射线，因此，就只需对晶体作角度旋转扫描，就可以收集到表征晶体结构的在特定角度方向上产生的衍射线。

根据所使用晶体试样的不同，又可分为单晶衍射法和多晶（粉末）衍射法两类。许多化合物和大多数金属都以粉末状的微晶体存在，很难生长成大的单晶，这时采用多晶衍射法最适宜。单晶衍射法则可以用于精确地确定比较复杂化合物的结构。

我们先介绍多晶X射线衍射。一份多晶粉末试样中含有无数个小晶粒，它们杂乱无规、取向机遇地聚集在一起。当一束单色的X射线照射在多晶试样上时，产生的衍射花样和单晶体产生的不同。如果将衍射线收集在胶片上使胶片感光的话，单晶体的衍射图是一些反映晶体结构的、满足布拉格方程的衍射点；而多晶体中由于晶粒可以有許多取向，同样一族晶面点阵，可以形成分布在张角为 4θ 的圆锥方向上的一个衍射线环，因为晶体中有許多晶面点阵族，所以就相应地形成许多张角不同的衍射圆锥线环，这些圆锥线环共同地以入射X射线为它们的中心轴。粉末多晶试样的衍射线如图12-7(a)所示；如果用一长条胶片收集这些

衍射线的话，则在胶片上显示出一个个的同心圆环的一部分，如图12-7(b)所示。

收集衍射线的方法有胶片照相机（又称德拜-谢乐，Debye-Scherrer法）和衍射仪法。胶片照相机仍在广泛地使用，特别是使用基尼叶（Guinier）照相机（晶体单色器和粉末照相机联用）作晶格参数的精确测定时。但是现在大量的X射线粉末衍射都是用衍射仪来完成的。多晶X射线衍射仪是自动记录多晶衍射线的衍射角和相应衍射强度的仪器。它主要是由X射线机，测角仪以

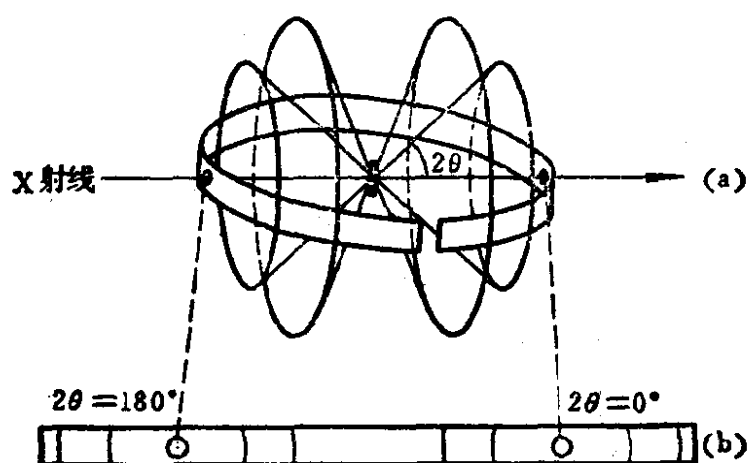


图12-7 X射线粉末衍射照像法示意图

(a) 入射X射线与衍射圆锥，(b) 展平的胶片上形成的同心圆。

及测量记数和记录系统等部分组成。测角仪中包括精密的机械测角仪、光缝、试样座架和探测器的转动系统等，测量系统由X射线探测器、电源、放大器、脉冲幅度分析器、定标器、记数速率计以及记录仪等组成。一台衍射仪的工作原理和结构示意图，如图12-8所示。

X射线由X射线管的焦点 F 以线光源形式射出，射到试样上，由试样产生的衍射线，会聚于接收光缝 D ，再射到探测器上，光源 F 和光缝 D 这两点均在同一扫描圆的圆周上，试样表面与扫描圆的圆心重合。若保持入射光束固定不变，当样品旋转 θ

时，接收光缝和探测器需旋转 2θ 可以接收到衍射线，所以试样与探测器按照1:2的转动速度同轴旋转，探测器总是在符合布拉格方程的衍射光速的接收位置上。扫描圆的半径 r 不变，而聚焦圆的半径 r_F 则随 θ 的改变而变化 ($r_F = r/2\sin\theta$)，使光源焦点 F 、样品表面以及衍射线会聚的接收光缝 D 都处在聚焦圆的圆周上。

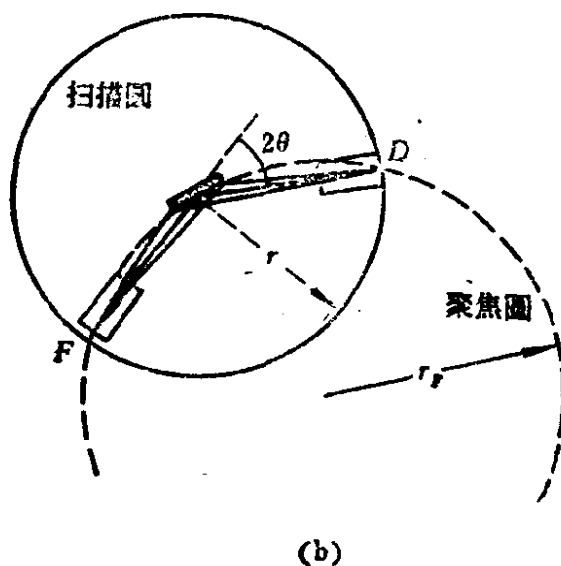
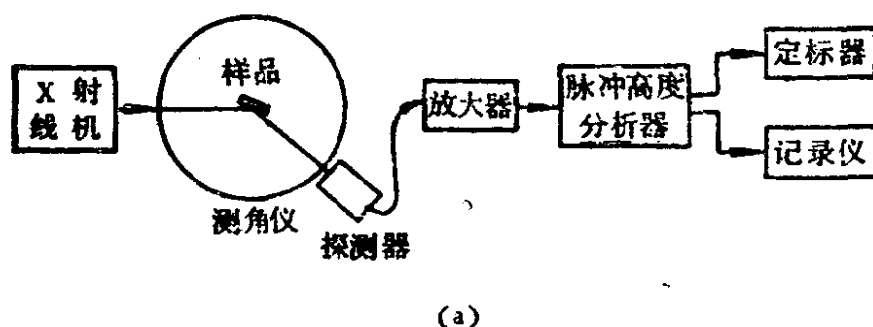


图12-8 X射线粉末衍射仪的 (a) 结构示意图和 (b) 工作原理图

探测器是由 NaI:Tl 闪烁晶体、光电倍增管及电子设备组成。闪烁晶体把接收到的 X 射线光子转变为可见荧光，再经过光电倍增管，变成放大的电脉冲讯号，脉冲讯号的幅度反映 X 射线的波长。为了排除噪声讯号的干扰，采用脉冲高度分析器，只让一

定阈值范围的脉冲讯号通过，进入定标器记录脉冲数，或进入记录仪记录衍射强度。另外，由记录仪的走纸速度和测角仪中样品的转动速度，即可在记录纸上显示出衍射角的 2θ 值。在精确的测定中还可以加内标物质于试样中来求得衍射角的 2θ 值，根据所得衍射图中衍射峰所处的位置，读出它相应的衍射角，就可以求出试样的晶面间距 d 值，进而计算它的晶格参数。

粉末衍射法最广泛地用于多晶体材料的定性分析，作为一种“指纹”鉴定法来辨认材料的化学组成。因为每一种物质的晶体都有其特定的结构，不可能有两种晶体，其晶胞大小、形状、晶胞中原子的种类和位置等因素都完全一样。因此，每一种晶体的粉末衍射图都有其特征，其中衍射线的位置和强度各不相同，都具有其相应一套 $d/n-I$ 数据，就好象每个人都有他一套特征的指纹那样。粉末衍射标准联合委员会JCPDS（以前是美国材料测试学会ASTM）收集了20000多个物质的粉末衍射图的数据，编辑了一套数据卡片及索引（Index to the Powder Diffraction File, Swarthmore, Pa. 1972），并每年继续增补2000个衍射图数据。在这套卡片中，每种物质的衍射数据是按照它的最强的8条线编集成交叉索引，便于检索；也可以得到这套资料的计算机存贮程序，用于例行的物相分析。

混合物中两种或多种物相的相对含量，也可以由粉末X射线衍射数据求得，测得的准确性决定于试样的制备、标准衍射图的质量、以及消除系统误差和随机误差的努力。最低检出限量则决定于衍射图的复杂性、物相对X射线的相对吸收等有关因素，如果不着意地观察一下例行衍射的图谱，则检出第二相的极限是在1—5%之间；但是如果采用适当的技术，延长计数时间，则可以从基质钨中检出0.1%质量的硅，从氟化锂中检出0.01%的硅。

粉末X射线衍射可以用于测定晶格参数，晶格参数是试样中数万个单胞尺寸的平均值。日常例行的衍射分析中，晶格参数测定的精度可以达到1—0.1%，在某些研究工作中（例如测定热

膨胀系数) 往往需要更高的精确度。用衍射仪所记录到的X射线衍射图包含了多种因素的影响在内, 如入射X线束的波长和强度分布、仪器中的各种条件、衍射几何学以及试样本身等, 所有这些因素综合起来会导致衍射图的微小偏差和位移, 因而会引入系统误差。例如, 曾经将同一个元素硅的粉末送往世界各地16个实验室, 用粉末X射线衍射测定硅的晶格参数 a , 所得的数值就不完全相同, 如图12-9所示, 图中 a 的平均值是由25个测定值经平均得到的。

但是如果采取某些技术措施, 测定值的精确度可以达到万分之几。一般说来, 粉末衍射法只适宜于测定一些无机化合物的点阵结构和晶胞参数。

粉末衍射法还常用于确定固溶体体系固相线下的相关关系, 在完全互溶的单相区内, 一种纯组分的晶格参数随另一少量组分的添加而连续线性地改变; 而在两相区中, 则出现两种饱和固溶体物相的两套恒定的晶格参数, 从而可以明显地区别出相区的界限。

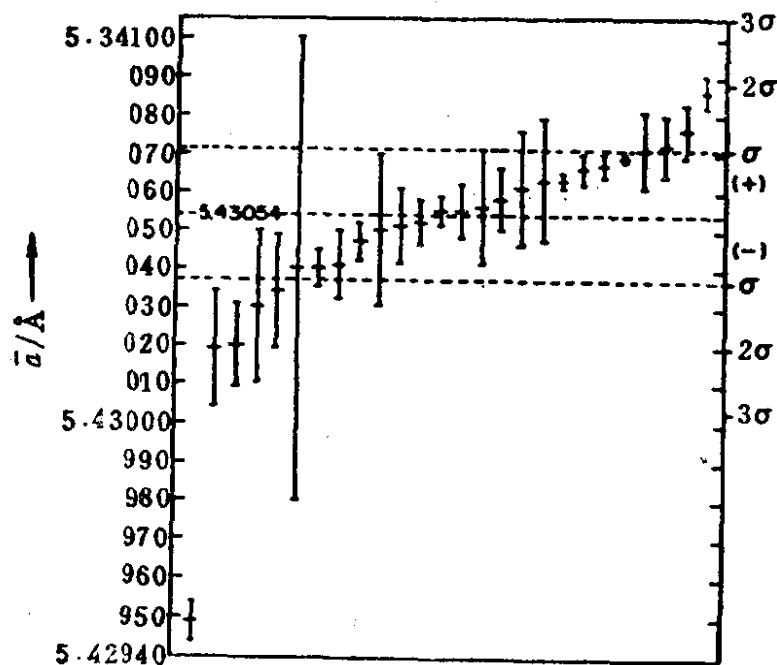


图12-9 16个研究室精确测定硅的晶格参数, 垂直线表示每个测定值的误差范围, 短横线表示测定平均值, 横点线表示综合平均值及其标准偏差。

根据X射线衍射线宽化程度的变化，粉末衍射法还广泛地用于测定晶粒度的大小、测定高聚物的结晶度、表征晶体中的某些物理缺陷等，是研究固体材料的最重要的常规手段之一。

利用配有程序升温装置的变温X射线衍射仪，可以在连续升温或定温加热粉末试样的条件下，研究物相、晶格参数和缺陷浓度的变化；观察固相反应的过程。利用带高压装置的X射线衍射仪，可以研究压力所引起的物相转变等。

目前已有计算机控制的、带有多种软件的X射线衍射系统。这种系统借助于所存储的JCPDS档案，可以直接鉴定出试样中的未知物物相，把衍射线指标化，给出晶胞参数。

但是对于点阵对称性较低、组成比较复杂、晶胞体积较大的化合物，如果用粉末衍射法将其衍射线指标化、进而测定其点阵结构和晶格参数，则是比较困难的。对这样的问题，只能借助于单晶的X射线衍射法。

单晶体的X射线衍射。当晶体的倒易点阵和反射球面相遇，就满足发生衍射的条件。记录单晶衍射强度的方法也可分为两大类：照相法和衍射仪法，每一类方法中又有几种。照相法中一张胶片可以收集记录许多数据，容易看出衍射点之间的相互关系和强度的分布特征，特别适用于对晶体进行初步考查，了解双晶、无序结晶、对称晶等，以及测定晶胞参数，并且设备比较便宜，便于操作。但是测量、读数和计算的工作量很大，需要很长时间。衍射仪法是逐点地收集衍射强度，直接记录单位时间衍射光束中的光子数，强度数据的准确性高。最为通用的四圆衍射仪将衍射仪与电子计算机结合，通过程序控制，自动收集和测定衍射数据，给出衍射指标和衍射强度数据，一个晶体结构的测定不再象以往那样需要数月以至一年的时间，而是可以在几个星期内或几天内完成。

由于具备了良好的衍射仪和计算方法，能够获得精确的衍射强度数据，从而可以测定晶体中电子密度的分布图。由电子密度

分布可以得到晶体中化学键的信息，确定价键的类型，原子的球形度 (sphericity)，每个原子上的总电荷数，以及相邻原子间的最小距离。目前根据电子密度分布图，测定了一些碱金属和碱土金属的卤化物和氧化物中的原子电荷和离子半径等数值。

§ 12-3-5 低能电子衍射 (Low Energy Electron Diffraction, LEED)

在德维逊 - 革末 (Davisson-Germer) 早期的实验工作中，已经证明了电子具有波动性，当电子通过晶体时产生衍射现象。由于电子与原子之间的强相互作用，所以当能量较低的电子束 (20—500eV) 照射到单晶表面上时，电子能穿入晶格的深度是有限的，大约只能穿过几个原子的厚度。根据德布罗意方程 $\lambda = h/p = (150/U)^{1/2} \text{ \AA}$ ，可以计算出这种低能电子的波长范围介于 0.5—5 Å，相当于晶格中原子间的距离，式中 U 为入射电子的能量，以伏计。当低能电子垂直地入射到一个单晶表面上以后，约有 5—15% 的电子被弹性地散射回来，产生衍射现象，其衍射花样就直接反映了晶体表层原子排列以及表面结构。被衍射的电子束也遵守劳埃 (Laue) 定律：

$$h_1 \lambda = a_1 \sin \alpha_1 \quad (12-9)$$

$$h_2 \lambda = a_2 \sin \alpha_2 \quad (12-10)$$

即衍射电子的极大值是出现在跟入射电子呈 α_1 和 α_2 的角度处，式中 a_1 和 a_2 是表层晶格参数， h_1 和 h_2 为衍射的级数，是正整数。

可以用两种方法来检测在各个方向上出现的衍射电子。(1) 用一种收集器探测衍射电子的强度，这种收集器是以伺服电机和计算机驱动和控制的，可以在空间任何角度上旋转，所测得的衍射束比较准确，但测量比较费时，对观测快速变化现象不适合；(2) 用一种荧光屏来显示。用荧光屏来显示衍射电子的低能电子衍射仪的工作原理图，如图 12-10 所示：一束单色电子束 (5—500 ± 0.2eV) 被聚焦在一个单晶试样的表面上，电子束的能量或波

长可以用加速电压来加以改变和控制。被衍射回来的电子在一个不加外场的空间里飞行一段距离（约7cm）之后，经过两个栅极被分成两部分，那些非弹性散射的电子被栅极所阻止；而弹性散射的那部分电子则被进一步加速，而后射在一个半圆球曲面形的

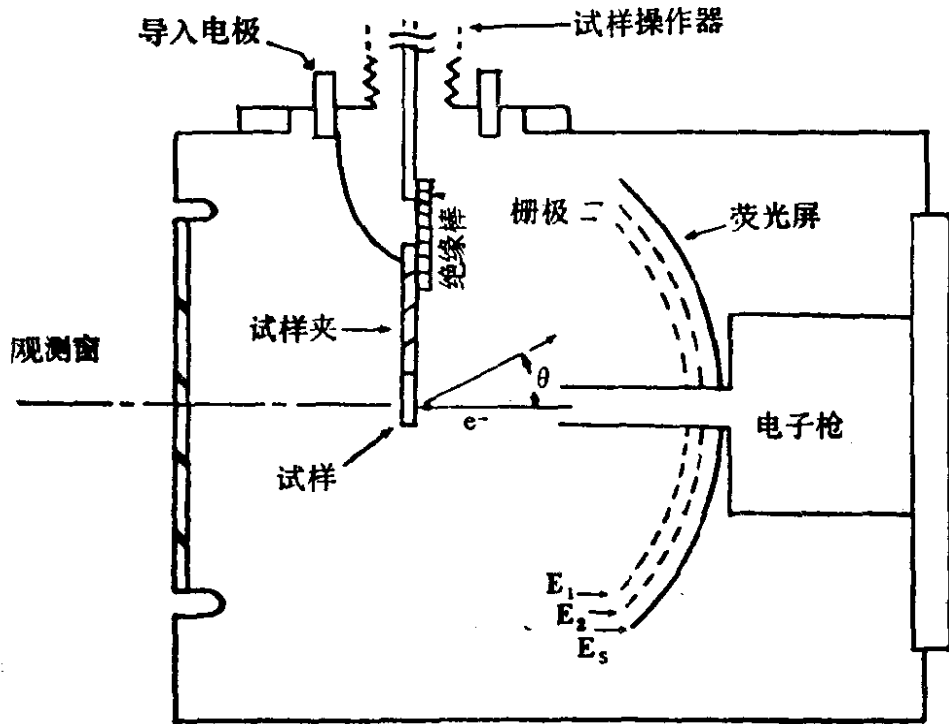


图12-10 低能电子衍射装置的示意图

荧光屏上，显示出衍射电子的强度分布图，从而反映了晶体表层原子结构的信息。当电子枪中的加速电压小于75 eV 时，电子束的能量较低，大多数电子被晶体表面反射回来，所得到的衍射图仅反映了表面原子排列的二维结构的信息；随着电子束能量的升高，电子可以穿过晶体表面以下几个原子层的厚度，例如，当电子束能量大于150eV 时，衍射图就反映了靠近表面以下体相的三维结构特征，如果采用极薄的箔或膜作为试样，这样的衍射图也可以从晶体背后的观测窗观察到并拍摄下来。整个低能电子衍射仪的内部保持着超高真空 10^{-10} - 10^{-9} mmHg，这样就可以保证晶体试样表面不被环境中的气体分子所沾污。根据计算可以知道，假定气相中的分子一撞击到晶体表面上就被吸附的话，那么在

10^{-6} mmHg 的真空度中，原来洁净的晶体表面将在一秒钟后就会被一层气体分子所覆盖；而在 10^{-8} mmHg 的真空中，要使洁净的晶体表面覆盖上一层气体分子，则至少需要 10^2 s 以上。在测定晶体的表面结构时，预先制备一个纯净的无损伤的单晶表面是很重要的事，一般的切片和抛光办法是不可取的，由于这样做会造成几个微米深的粗糙的无结构的表面，所以必须采用氩离子轰击法或化学气相浸蚀法，来剥离被损伤或沾污了的晶体表面上的原子。

原则上说，可以从衍射图上的衍射光点的位置和强度来计算出晶体表层原子排列和结构的状况，但是由于多重散射、吸收、内场以及相对论效应等因素所造成的复杂性，使得定量的计算非常困难。一般是通过一些假设的表面结构模型来进行分析后，得到半定量的结论的。衍射图上的高强度锐点反映的是半径 500 \AA 范围内表层中平衡格点上原子的排列。如果晶体表层中有某些缺陷，如有空位、吸附或取代杂质，或有无序原子存在，则会使衍射光点弥散扩大，或出现其他衍射特征，如出现衍射条纹、图的背景强度增减、出现低强度的次级衍射点等。用单晶试样可获得点状分布的电子衍射图；多晶电子衍射图呈一系列同心圆，可以由衍射线环的半径、电子波的波长、衍射角等求得晶面间距 d ，再根据各衍射线的强度 I ，获得一组 $d - I$ 数据，即可进行分析和鉴定。

X射线只被原子中的电子所散射，而电子波还可能被晶体势场所散射，所以，轻原子（如氢）也可以象重原子一样散射电子波，而且同一种原子对电子束和X射线的散射能力也不同；原子对电子束的散射能力远远大于对X射线的散射能力，二者之比约为 $10^3:1$ ；而散射强度又与散射能力的二次方成正比，所以原子对电子束的散射强度与对X射线的散射强度之比约为 $10^6:1$ ，因此，低能电子束的散射截面比X射线的散射截面也大几个数量级。为了达到相似的可测量的衍射强度，电子衍射所照射的试样面积小于微米量级即可，而X射线衍射则需要 1mm 大小的试样。

若用照相机记录衍射点或线时，电子衍射只要几秒钟，而X射线衍射则需要曝光数小时，因此，低能电子衍射可以得到反映晶体表层结构的高强度衍射图，即使这种表面结构是由不到表面原子总数（约为 10^{14} 原子/cm²）的5—10%的原子所组成。低能电子衍射是研究晶体表面结构、变形、原子位移、表面吸附等微观现象的有力手段。

§ 12-3-6 俄歇电子能谱 (Auger Electron Spectroscopy, AES)

前面曾经提到，在电子衍射中，入射电子仅有5—15%被弹性散射，那么大部分电子是发生了非弹性散射过程，即在与表面原子的碰撞中失去一部分能量。这部分能量可能在表面原子中引起不同的电子过程，例如，这部分能量可能传递给价电子引起二次电子发射。如果入射电子束能量较高 ($>400\text{eV}$)，则可能使表面原子失去其内层电子，当外层电子跃入这些内层电子空穴时，所释放出的能量，或者以特征的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ X 射线发射出来，如图12-11(b)所示，这叫做 X 射线荧光发射过程。X 射线的波长决定于该元素原子的能级差，从 X 射线荧光的特征波长可以查明被激发原子是哪种元素，这叫做 X 射线荧光光谱分析方法（参看 § 12-2-4）。或者产生所谓俄歇电子过程，即所释放的能量转移给另一外层电子，使较高能层的电子发射出来。例如，图12-11(c)所表示的一个 KLL 发射，就表示一个 $1s$ 电子被击出，一个 $2p$ 电子无辐射地跃入这个 $1s$ 空穴，同时使另一个 $2p$ 电子发射出来，这个二次发射的电子就叫做俄歇电子。俄歇电子的能量跟该电子所处的能态有关，我们把这个俄歇电子过程表示为 KL_1L_3 。第一个符号表示被电离的原子所产生的电子空穴是属于 K 能级，第二个符号表示填充原始空穴的电子属于 L_1 能级，第三个符号表示填充原始空穴时所释放出的能量把 L_3 能级上的电子给激发出了原子。这个过程所产生的俄歇电子的能量可以近似地表示为

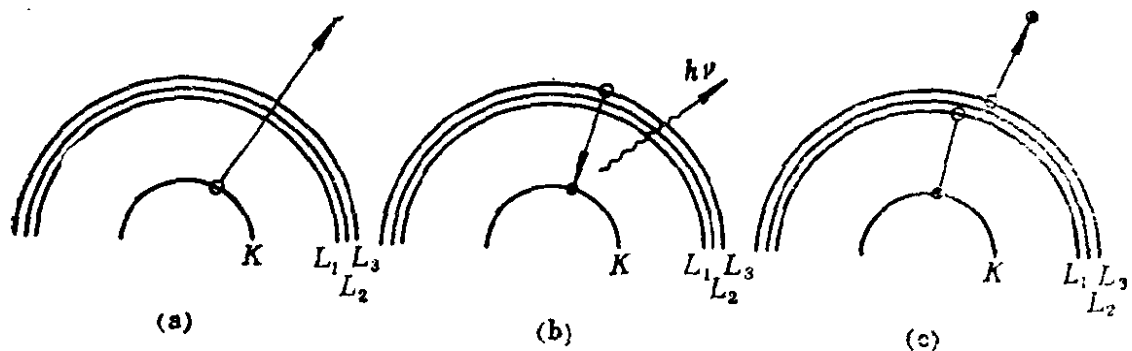


图12-11 (a)原子内能级电子的电离,(b)内能级复原产生 X 射线荧光的过程,
(c)俄歇电子产生的过程。

$E \approx (E_K - E_{L_1}) - E_{L_3}$, E_K 、 E_{L_1} 、和 E_{L_3} 分别是 K、 L_1 和 L_3 能级电子的结合能。可见, 俄歇电子的能谱反映了该电子所从属的原子以及原子的结构状态的特征, 因此, 俄歇电子能谱分析也是一种表面化学分析的手段。

产生俄歇电子的办法, 可以用电子束轰击、离子轰击或 X 射线照射。其中, 电子轰击很容易做到, 入射束流密度可以高达 $100\mu\text{A}$, 电子束也可以容易聚焦和偏转, 因此, 可以对试样做微区分析, 进而可以发展为扫描俄歇电子谱仪, 不但可以给出被测表面的化学组成元素的分布状态, 还可以作被测表面的形貌观察。

俄歇电子的能量分布曲线叫做俄歇电子能谱。俄歇电子能量和激发电子的能量关系不大, 因此, 对俄歇电子过程来说, 原子被激发电子碰撞而电离的过程是在 $<10^{-16}\text{s}$ 的时间内发生的, 而空穴的寿命要比这个时间长一个数量级。因此, 当原子一旦被激发电离之后, 它随后的过程就与激发电子 (或其他激发源) 的能量状态无关了, 而光电子的能量则与激发光源的能量有关。因此, 改变激发光源的能量时, 光电子的能量会变, 而俄歇电子的能量不变。利用这种性质上的差别, 可以容易地区别光电子能谱中的光电子峰和俄歇电子峰。

§ 12-3-7 光电子能谱(Photoelectron Spectroscopy, ES)

光电子能谱与一般的光谱不同，光谱记录的是伴随电子跃迁而产生的电磁辐射发射或辐射吸收，它不管电子的去向，也不测电子或二次电子本身；而电子能谱则是测定受激发射电子或二次电子本身的能量，是属于 β 能谱学的范畴。过去只能测高能电子，现在已经能测原子与分子能级的低能电子的能谱。

电子能谱是近几年来随着超高真空技术和电子技术的日益完善而发展起来的一种分析手段。在电子能谱设备中，采用各种不同的激发方式，把试样组分的原子中的轨道电子激发出来，经过电子透镜聚焦减速后，进入球形能量分析器，在一定电势差所形成的电场的的作用下，使得只有一定动能的电子能够通过分析器，到达出口狭缝为电子倍增器所接收，经过检测放大和记录，便得到讯号强度随电子动能变化的关系曲线，即电子能谱。电子能谱反映的是特定原子中某些轨道电子的结合能，它相当于入射光子的能量减去光电子的动能 $E_b = h\nu - E_k$ ，有些仪器就直接地显示出结合能。而这种结合能，除了决定了核对电子的作用之外，还和该原子在分子中的结合状态以及原子周围的化学和物理的环境有关，因此，通过对电子能谱的分析，可以认识物质的化学组成和结构。电子能谱仪中需要维持 10^{-9} mmHg以上的超高真空，以减少电子跟气体分子的碰撞以及使试样表面不受残余气体的粘污。

电子能谱所用的激发源可以是紫外光、低能 X 光（如 Cu、Cr、Al、Mg 等金属靶产生的 $K\alpha$ 线）以及电子束等。根据激发源的不同，电子能谱又可分为几种：

紫外线光电子能谱 (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, 简称为 UPS)，X 光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 简称为 XPS)。因为后者主要用于物质的化学分析，所以又叫做化学分析用电子能谱 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 简称为 ESCA)。

电子能谱在化学上的应用的根据在于：它可以对原子轨道电子的结合能作精确的测定（可以精确测到 0.1eV ），以及可以测定这种结合能在不同化学环境中的位移。结合能标志原子的种类，结合能的位移则表明原子在分子中及晶体中所处的结构状态。因此，光电子能谱可以用于固体物质化学成分的分析 and 化学结构的测定。

因为紫外光及软X射线的穿透能力很弱，而且产生的光电子能量低，在固体中平均自由程很短。因此，光电子能谱只限于测量 $<100\text{\AA}$ 厚的表面中，甚至几个原子层中所激发出来的电子。它提供的是物质表层几十个 \AA 以内的有关原子组成和结合状态的信息，因此，特别适合于固体表面化学成分和结构的测定。分析时所用的试样很少（以 μg 计），分析灵敏度高，如用于催化剂、半导体的分析，当配以离子剥离技术，即用氩离子束轰击试样表面，使表面上的原子逐层剥离，同时进行光电子能谱分析，可以了解固体试样由表及里的成分和结构状况。

§ 12-3-8 透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM)

透射电子显微镜是利用电子光学技术制成的直接观察物质形貌结构的仪器，其工作原理示意图，如图12-12所示，图中右侧为普通光学显微镜的工作原理示意图。经过 100kV 以上高压加速的高能电子束，经过双聚焦透镜形成直径 $<0.5\mu\text{m}$ 的极细的电子束流，照射在极薄的（约 100nm ）试样上；电子穿过试样时，试样中某一给定区域的密度愈大，则电子束散射愈厉害，紧挨试样下面有一个孔径为 $20-60\mu\text{m}$ 的物镜，阻止大散射角的电子通过，只允许一定张角范围内的电子通过；再经过短焦距物镜和两个中间物镜以及一个投影物镜的多次放大，最后的物象可以放大到300倍到25万倍，其精确度可达10%。当然放大倍数愈高，其精确度愈低。现代电子显微镜的分辨率约为 5\AA ；经过努力，用 200kV

高压加速的电子束，可以把分辨率提高到 2 \AA 。

在固体化学研究工作中，可以利用电子显微镜观察试样的颗粒尺寸，观测的粒径可以小到 $500\text{--}5000 \text{ \AA}$ 。这样小的粒径已无法用 X 射线衍射法来测定，用透射电子显微镜观测金属箔，并配合以 X 射线形貌学方法，可以研究位错、堆垛层错等缺陷的情

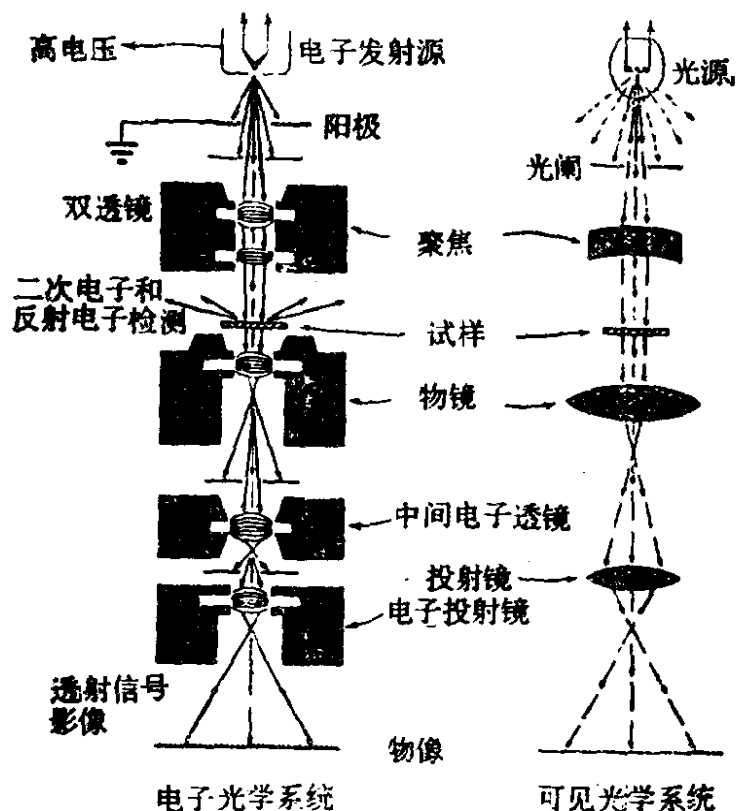


图12-12 透射电子显微镜和普通光学显微镜的工作原理对比示意图

况。即使对于结晶程度低的玻璃体和无定形体材料，如某些半导体和激光基质等，也可以用透射电子显微镜来鉴定。由于电子束在铁磁畴边缘上的发散和收敛而产生偏析现象，因此，在显微图上会出现亮线或暗线，在收敛的边缘上呈现出干涉条纹。

电子显微镜的试样台可以倾斜和转动，也可以加热或冷却试样，还可以对试样施加应力或磁化试样，因此，可以在各种变化的条件下来观察试样。

因为透射电子显微镜要求试样制做得极薄，制作比较困难，

可以采用研磨法、切片法、复制法、离子轰击剥蚀法、电化学抛光法等，将试样做成足够薄 ($<500\text{nm}$) 和具有相当面积 ($>1 \times 10^{-3}\text{cm}^2$) 的薄膜或细粒。细粒还需要配制成悬浮胶液，然后在试样铜栅上做成薄胶膜。

§ 12-3-9 扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM)

扫描电子显微镜不同于透射电子显微镜在于：聚焦在试样上的电子束是在一定范围内作栅状扫描运动，而且试样较厚，电子并不穿透试样，而是在试样表层产生反向散射电子、二次电子、可见荧光和 X 射线辐射。如图 12-13 所示，在试样表面上的电子束斑大小约为 $100\text{—}200\text{Å}$ ，当电子束沿表面作栅状扫描时，由表面各点产生各种辐射，它们的能量和强度反映着表面各点的形貌结构和化学组成。利用适当的探测系统，将所产生的信号检出、放大，再加以显示，就可以得到各种信息的图象。例如将二次电子收集、放大，在一个与入射扫描电子束同步扫描的阴极射线管中显示出来，就得到一幅试样表面形貌的显微图象。这样的扫描电子显微镜基本上是一个闭路电视系统，其工作原理和结构示意图如图 12-14。显微图象的放大倍数决定于入射电子束在试样表面上的扫描距离与阴极射线管内电子束扫描距离之比。一般可以放大 15 倍到 10 万倍，刚好填补了光学显微镜和透射电子显微镜放大倍数之间的空白；它的分辨率为 $100\text{—}300\text{Å}$ ，也恰好介于光学显微镜和透射电子显微镜分辨率之间。

由于电子束的波长很短、透镜的孔径极小，可以作深度的扫描，所以扫描电子显微镜所得到的表面显微图象具有极明显的三维立体感，除了二次电子信号之外，表面上产生的其他类型辐射都可以加以利用，以获得试样表面上更多的信息。因此，可以认为扫描电子显微镜可以把光学显微镜、透射电子显微镜以及电子探针微区分析仪等仪器的优点综合集中在一起。工厂里已生产出

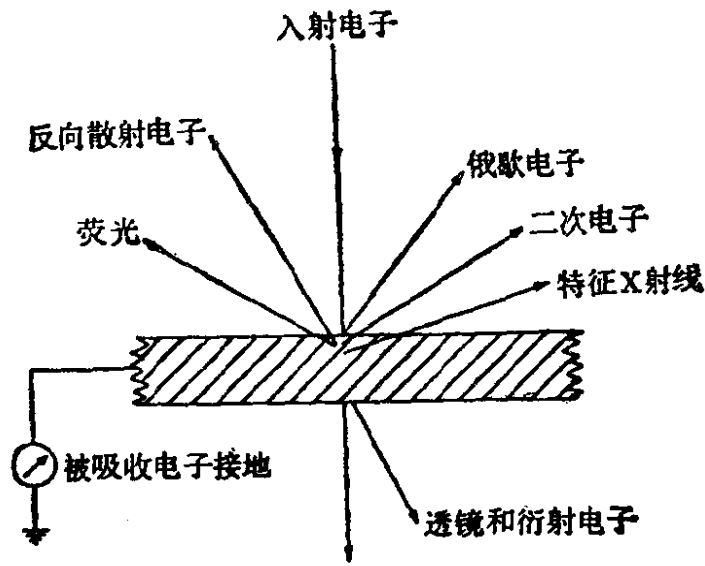


图12-13 电子与固体的可能作用示意图

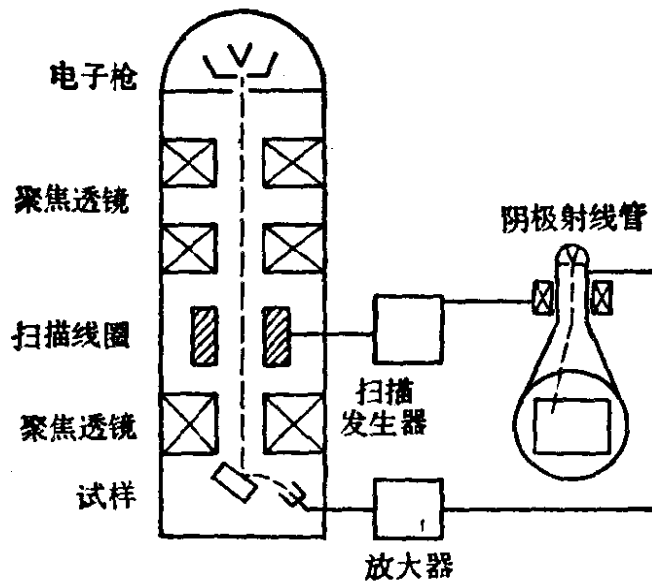


图12-14 扫描电子显微镜的示意图

具有多功能的扫描电子显微镜，既可以观察试样表面的显微结构图象，又可以研究试样表层的化学组成和结构。它的应用范围很广泛，可以检验粉末或体相的表面，如发光体、磁带涂层、外延层、蒸镀薄膜、催化剂、锈蚀层或磨损表面、集成电路等等。

§ 12-3-10 核磁共振波谱 (Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy, NMR spectroscopy)

某些元素的原子核也象电子一样，具有磁性。在强磁场存在的情况下，它的能量也可以分裂成几个量子化的能级；原子核再吸收适当频率的电磁辐射，可以在上述所产生的磁诱导能级间发生跃迁，就象电子吸收紫外-可见辐射发生能级跃迁那样。

原子核的磁量子能级间的能量差约为 10^{-8} — 10^{-5} eV，相当于频率在1—100mHz（波长为3000—3m）范围内的电磁辐射，这种辐射属于电磁波谱的射频（radio frequency）部分。而对于电子来说，其磁能级差要比原子核的大得多，所对应的电磁辐射能量是在频率为10000—80000mHz（波长3—0.375cm）的范围内，是属于电磁波的微波部分（micro wave）。

研究原子核在强磁场作用下对射频辐射的吸收是核磁共振波谱的任务，研究电子在磁场中对于微波辐射的吸收则属电子自旋共振（electron spin resonance）或电子顺磁共振（electron paramagnetic resonance）波谱范畴，这两种实验技术都是测定物质的化学组成和结构的有力工具。

原子中具有自旋量子数 I 和磁量子数 m 的粒子，在磁场中的能级由下式决定：

$$E = -\frac{m\mu}{I}\beta H_0 \quad (12-11)$$

式中 H_0 是外加磁场强度（以高斯Gs 为单位）； β 是一常数，叫做核磁子，等于 $5.049 \times 10^{-24} \text{erg} \cdot \text{Gs}^{-1}$ ； μ 是以核磁子为单位来表示的粒子的磁矩，例如，电子的 μ 值为 -1836核磁子，质子的 μ 等于2.7927核磁子，对于具有不同自旋量子数和磁量子数的粒子，可以具有几个能量各不相同的能级。象其他类型的量子态一样，从低磁量子能级向较高能级的激发，可以通过吸收相当于能

级差 ΔE 的能量为 $h\nu$ 的辐射光子来实现, 即 $\Delta E = h\nu = \mu\beta \frac{H_0}{I}$.

核磁共振中常用的外加磁场强度 H_0 约为 10^4 Gs, 因此, 对于质子而言, 将它激发到较高的磁量子能级时, 需要吸收的电磁辐射频率为:

$$\nu \simeq \frac{2.79 \times 5.05 \times 10^{-24} \times 10^4}{6.6 \times 10^{-27} \times \frac{1}{2}} \simeq 4 \times 10^7 \text{Hz} \quad (12-12)$$

这样的频率是在射频范围内。

在各类吸收光谱中, 测量试样对辐射的吸收都是采用消光法, 即测量通过试样后的辐射功率的衰减量。但是在 NMR 中, 因为吸收的辐射量很少, 以致难以准确测量其衰减量, 因此, 是采用测定与吸收有关的正信号数值的办法。就 NMR 的仪器结构而言, 从理论上说, 可以将试样置于一固定强度 H_0 的磁场中, 用连续改变着频率的辐射进行扫描, 测量所得与吸收有关的正信号的变化 (扫频法)。但是在实际上这种扫频法是难以实现的, 因为制造一个频率高度稳定而又可以作微小连续变化的射频振荡器是很困难的。但是制造一个强度稳定而又均匀的磁场, 并使它作连续的细微的改变却是容易做到。因此, 在 NMR 波谱仪中, 是使射频振荡器的频率保持恒定, 而连续改变磁场的强度 H_0 , 用 H_0 作为 NMR 波谱的横坐标, 即所谓扫场法。因为对于给定的原子核, 其共振频率与磁场强度成正比关系, 用扫场法测定吸收信号随磁场强度的变化, 也可以得到 NMR 波谱。

NMR 波谱仪的结构示意图, 如图12-15所示。它有一个场强约为14000Gs的大磁铁, 所产生的磁场必须是稳定的和均匀的, 在整个试样区内, 磁场强度的差别不大于 10^{-3} Gs; 在磁铁的中心放置一对与磁铁平行的线圈, 通过改变流过线圈的直流电流, 可以使有效磁场改变几百毫高斯, 而同时仍保持整个磁场的稳定性和均匀性。磁场强度可以自动地随时间而线性地改变着, 这种线

性的改变又和记录仪的走纸驱动马达同步，一台60mHz的NMR波谱仪，它的磁场扫描范围为1000Hz（相当于235mGs）。由射频振荡器发出的信号被馈入一对与磁场成90°角的线圈中，从而

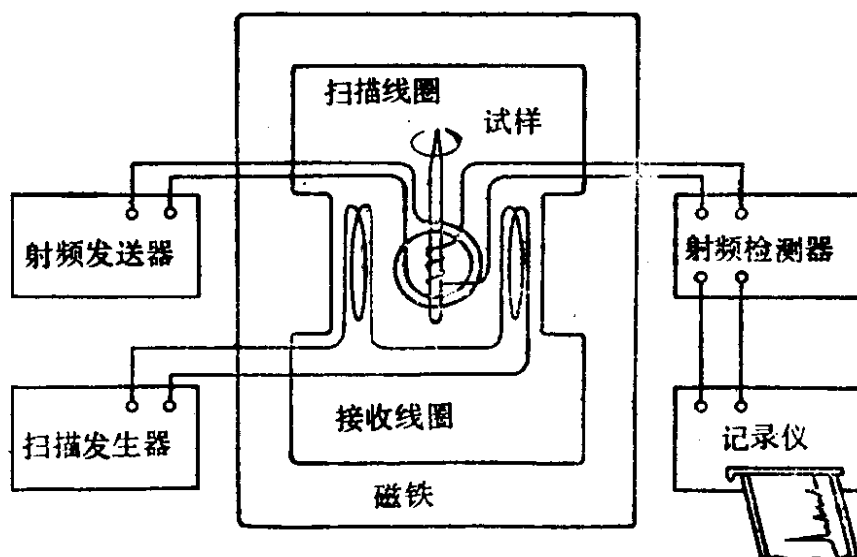


图12-15 核磁共振波谱仪的示意图

产生一束面偏振的辐射，其频率要求能长时间的恒定不变。经过核谐振吸收后的射频信号用一个围绕着试样并和射频源线圈垂直的线圈加以检测，经过放大后加以记录。试样是放在一支细玻璃管中，试样管还受气体涡轮的驱动，每分钟旋转数百转，这样可以减少磁场不均匀性可能造成的影响。

每一种核都应有一个特征的NMR吸收峰，但是当它处于不同的化学环境中时，它的吸收频率有微小的差别，例如， $\equiv\text{CH}$ 基、亚甲基 $=\text{CH}_2$ 和甲基 $-\text{CH}_3$ 中的氢原子的NMR吸收频率各不相同，这叫做化学位移。同一原子在不同的价态和不同的局域环境中产生不同的化学位移，而且核自旋与相邻核的偶合在不同的环境中也产生各不相同的NMR精细结构，所以NMR波谱常用于确定物质中元素的价态和它的局域环境，确定各原子间的距离，确定材料中的分子状原子簇。NMR波谱与其他实验手段结合起来使用，可以用于测定有机物的组成结构。NMR波谱的应

用还有三个局限性：（1）试样必须是对射频辐射透明的，因此，它只适用研究非金属、粉末状金属、海绵态金属以及金属薄膜；（2）试样中心必须包含有大量等同的晶格点，从而能产生足够的 NMR 信号；（3）试样中必须有自旋的核。NMR 的灵敏度取决于磁场的均匀性，并要求试样中不能含有能产生磁共振的杂质。

§ 12-3-11 电子自旋共振波谱 (Electron Spin Resonance spectroscopy, ESR spectroscopy)

电子自旋共振又叫做电子顺磁共振 (EPR) 或电子磁共振 (EMR)，是以磁场对分子、原子或离子中所含未成对电子的作用所引起的磁能级分裂为基础的。自旋电子所产生的磁矩几乎比质子的磁矩大1000倍，因此，在某一给定的磁场中，电子的磁量子能级共振时所吸收的电磁辐射的频率也高得多 ($\nu = 2.803\text{Hz}$)。例如，在 10^4Gs 的磁场中，电子磁共振的吸收频率 ν 为 27794mHz (波长为 $\sim 10^{-1}\text{cm}$)，相当于微波波谱的范围。

ESR 波谱仪是由一个具有 3500Gs 强度的电磁铁 和一个可以在小范围内可变磁场的扫描线圈所组成，试样放置在磁铁中心的微波腔中。微波辐射源是一个 Klystron 管，它以大约 9500mHz 的恒定频率发送微波。象前述的 NMR 波谱仪那样，ESR 波谱仪也是采用精细地改变磁场强度的办法 (场扫描法) 来记录共振信号波谱的。

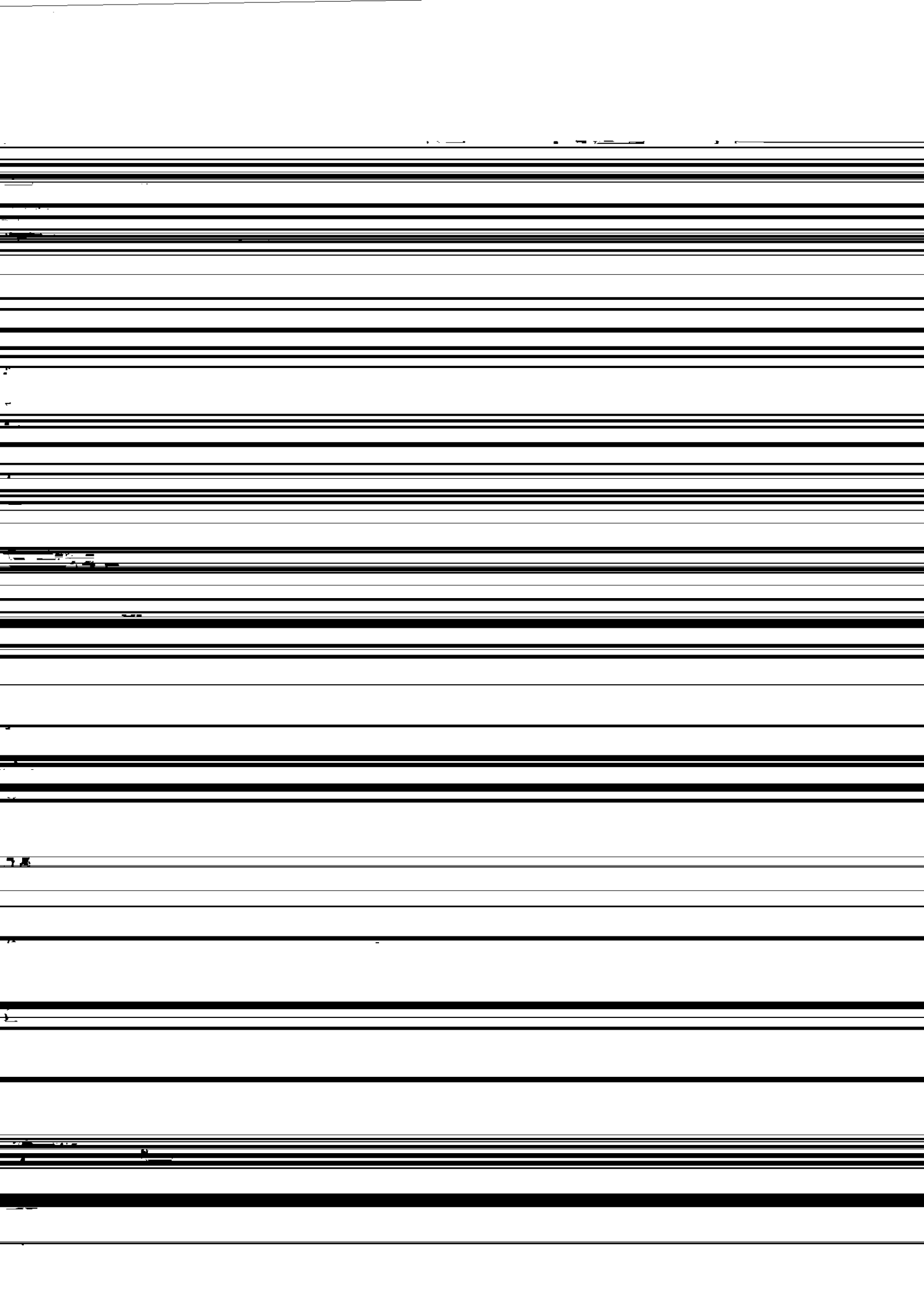
ESR 波谱只能用于研究具有自由基和含有不成对 d 和 f 电子的过渡金属离子的化合物，用于研究三重态电子分子以及固体中的某些点缺陷 (如 F 色心等)，ESR 已广泛地用来研究由自由基进行的化学反应，用于研究过渡金属络合物的结构。但对固体而言，ESR 只限于研究含有低浓度顺磁离子的单晶试样 (1mm^3)。

例如，在固体化学中可以用 ESR 波谱来确定 CdS 晶体中的杂质铬离子的价态，并确定它在晶体中是取代四面体顶点上 Cd^{2+}

的位置，还是进入间隙位置。结果表明：铬是以 Cr^{2+} 的形式存在于具有稍稍变形的八面体对称的间隙位置上。用 Mn^{2+} 离子作探针，使它掺杂在 CdS 中取代 Cd^{2+} 的位置。加压可以使 CdS 转变为岩盐结构，这种岩盐结构的高压物相当冷却到液 N_2 温度时，即使在常压下也能存在。这种物相转变，可以用 ESR 波谱观察到。需要用一个 S 态离子作为探针。 Mn^{2+} 的基态为 6S ，它既不被晶体场分裂，也不被自旋-轨道耦合所分裂。但是晶体的共价键成分的多少却对它的超精细分裂 (-75G) 有很大的影响，也就是说 Mn^{2+} 处于八面体或四面体位置对于超精细结构影响很大。当在加压下 CdS 形成具有岩盐结构的新物相时，转变成粉末状，超精细结构的细节不能分辨，但是可以观测出在 -80°C 时， CdS 由岩盐结构转变为纤锌矿结构。将 $\text{Gd}^{3+}({}^8S)$ 掺入钙钛矿型化合物 SrTiO_3 和 BaTiO_3 中，也可以起到与上述相似的探针的作用，以确定这类化合物的铁电性转变。

在这里我们还要顺便介绍一下电子和核的双共振技术 (Electron-Nuclear Double Resonance, ENDOR)，这是把 ESR 与 NMR 结合在一起的一种实验技术，它可以很好地分析精细结构和超精细结构，解决 ESR 难以解决的问题。

在 ESR 波谱仪中是在垂直于恒磁场 H_0 的方向上加上一个弱的微波电磁场 H_1 ，由于微波场很弱 ($H_1 \ll H_0$)，所以各能级间的粒子数基本上保持在它们的热平衡值附近，没有受到严重的干扰，能级本身没有受到修正。但是在 ENDOR 中，是在垂直于 H_0 的方向上加上两个电磁辐射场，一个是微波场，用它激发电子自旋跃迁，另一个是射频辐射场，用它来激发核自旋跃迁，它的功能是产生抽运跃迁，所以称它为电子核双共振。和 ESR 的另一不同点是，不是用弱的微波场而是用强的微波场作电子抽运，使较高能级的电子集居数出现部分饱和状态。两个相应的 ESR 跃迁能级间的电子集居数可以用射频激发来加以改变，这个射频场引起精细结构能级之间的 NMR，从而解除高能级的饱和



研究不同频率的红外辐射被试样吸收后所得到的辐射能量（或强度）随频率的分布，就是红外吸收光谱，光谱中的吸收峰反映了分子中某些振动能级的变化。拉曼光谱则是指用高强度汞弧灯辐射照射试样在分子中产生的散射光谱。当一束频率为 ν_0 的单色光照射在试样上时，在与入射光垂直的方向，可以检测到有散射出来的光，其中一部分散射的频率与入射光相同，是由于光子与分子之间的弹性碰撞产生的；另一部分散射光的频率 ν 和入射光的频率 ν_0 不同，相差 ν_v ：

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_v \quad (12-14)$$

这是由于入射光子与分子之间发生了非弹性碰撞，频率为 ν_0 的入射光在固体试样中引起了振动能级的跃迁，光子得到或损失一部分能量 ν_v ，在散射光束中就产生频率 $\nu_0 \pm \nu_v$ 的拉曼光谱。如果用高分辨率光栅分光，得到的是一根根的分立的谱线。频率的改变 $\pm \nu_v$ 也相应于分子中能级的变化。

在分子中，包括原子的运动能量，如核能 E_n 、原子质心的平移能 E_t 和电子运动能 E_e 等，还包括原子间的振动能 E_v 、分子转动能 E_r 和原子团之间的旋转能 E_i ，可以近似地把分子整体的能级 E 写成：

$$E = E_e + E_v + E_r + E_n + E_t + E_i \quad (12-15)$$

在一般化学反应条件下， E_n 不发生变化， E_t 和 E_i 都比较小，所以分子的能级主要是由电子-振动-转动能级构成，即

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (12-16)$$

这些能级都是量子化的，当分子由较低能级 E 跃迁到较高能级 E' 时，所吸收的辐射频率为 ν ，则

$$\nu = \frac{E' - E}{h} = \frac{\Delta E_e}{h} + \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} \quad (12-17)$$

电子能级之间的差 ΔE_e 约在1—20eV/mol；同一电子状态时不同振动态之间的能级差 ΔE_v 约为0.05—1eV/mol；同一电子状态和振动状态时，不同转动状态之间的能级差 ΔE_r 约为0.05—0.004

eV/mol. 当以一定能量的电磁辐射照射试样分子, 而其能量值恰好相当于分子的基态和某一激发态之间的能级差时, 就会产生光的吸收, 得到分子光谱。

相应的分子光谱包括电子光谱、振动光谱和转动光谱。当用能量很低的波长为 $25-500\mu\text{m}$ (波数为 $400-20\text{cm}^{-1}$) 的远红外线照射时, 只能引起分子转动能级的跃迁, 得到的是远红外转动光谱; 当用波长为 $2.5-25\mu\text{m}$ (波数为 $4000-400\text{cm}^{-1}$) 的中红外线照射时, 可以引起振动能级的跃迁 (同时伴随有转动能级的变化), 得到振动-转动光谱; 只有用紫外-可见光照射时, 才能引起电子能级的跃迁, 得到电子光谱。本节主要讨论不同频率红外光被试样吸收引起振动-转动能级跃迁之后, 所得到的辐射能量 (或强度) 随频率的分布的红外吸收光谱。红外光谱反映了物质内部分子运动的状态, 是研究物质的化学组成和分子结构的有力工具。

通过对于双原子分子谐振模型的量子力学分析和对多原子分子的正则振动以及能级的理论分析, 可以找到一些分子结构和分子光谱之间关系的规律。但是对于较复杂的分子, 这种理论分析十分困难, 因此, 可以用经验规律来解决较复杂化合物的结构分析问题。

经验地归纳和对比各种化合物的红外吸收光谱, 发现具有相同化学键或官能团的化合物, 它们的吸收峰的频率也近似, 这些频率就是这类化学键或官能团的特征吸收频率, 反映它们的振动-转动能级跃迁。然而, 同一基团的特征频率及强度在不同的化合物分子中和外界环境中并不完全相同, 而常常有一定的位移和变化, 这是由于不同分子内部存在着不同的诱导效应、共振效应、键角变化、空间效应、氢键形成等因素。根据物质的红外光谱特征频率, 既可作化合物的定性分析和定量测定, 也可以作化合物的结构分析。

红外光谱是鉴定固体物相的有效手段。它要求对试样的处理

比较简单，可以用粉末状多晶体作试样。目前有各种型号的商品红外光谱仪提供。

不太熟练的人可以利用红外光谱去辨认固体材料中的分子组元。例如，可以根据特征吸收谱峰去确认玻璃中含有的氢氧基或残留的碳酸根和硫酸根；发现发光材料 CsI:Tl 在大气中存在后发光强度显著降低的原因，是由于晶体中吸收了 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 和 NO_3^- 等；阳离子的一级配位数在红外光谱中也反映出来，因此，可以用红外光谱准确地测定结构简单的氧化物和氟化物中的配位数。

熟练程度较高的人可以借助于群论去预测多晶结构转变或有序-无序转变时的光谱行为。例如，一个完全有序的正常尖晶石具有四个特征红外活性峰和五个拉曼活性线；但是一个无序的倒尖晶石，虽然也表现出同样数目的吸收峰，但是有频率位移。

红外光谱也是研究表面化学的有效手段，广泛地用于确定固体表面上的物种。例如，在研究铂、钯、镍、铜上吸附的一氧化碳时，测得 $1800-2100\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收带和一些过渡金属羰基络合物的吸收带相似，因此，可以认为在上述金属表面上，CO 和金属原子结合，生成了线状结构的 $\text{O}\equiv\text{C}-\text{Pd}$ ；或 CO 同时与

两个金属原子结合，形成桥式结构的 $\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} / \text{Pd} \\ \backslash \text{Pd} \end{array}$ 。固体表面上

往往有许多凸面、侧边、台阶、尖角以及晶粒间界等，在这些位置上的吸附分子所表现出红外光谱比较复杂，往往难以解释，现在可以采用红外反射光谱，以及配合以低能电子衍射、光电子能谱等技术，可以获得更多的表面化学信息。

在晶体结构中往往获俘有外来杂质分子，这种情况在矿物中特别普遍，因为许多硅酸盐具有开放结构，有许多容积足够大的笼子和通道，可以容纳水分子、二氧化碳和惰气等分子。用化学分析发现宝石状的绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 总是含有 $>1\%$ 的水分，用

红外吸收光谱也证明其中确实俘获有水分子；铯榴石 $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ 的铝硅酸根结构中也松弛地键合有一些水分子，它的红外光谱中在 $2.7\mu\text{m}$ 处显示出有一个强吸收峰，是由 O—H 伸缩振动所引起的。

在反映分子的振动和转动这一点上，拉曼光谱和红外光谱是相同的，但是二者的机理和实验方法却很不一样。拉曼光谱所用的试样必须是无色透明不产生荧光的液体或大的单晶体，所用的光源是单色可见光（如汞蓝线 4358 \AA ），在与入射光束垂直的方向记录经过单色仪色散的散色光，如图12-16所示。在用胶片照

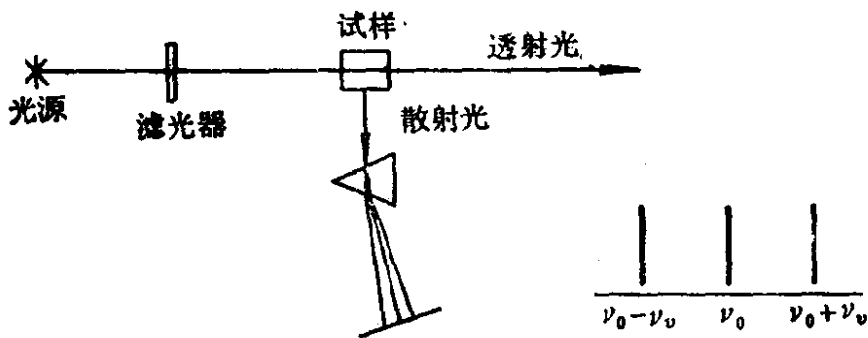


图12-16 拉曼光谱示意图

相法或探测器记录下来的散射光谱中，可以观察到有一条是频率与入射光相同的散射母线，在母线的两侧对称分布着两条较弱的散射线，即拉曼谱线。其中频率为 $\nu_0 - \nu_nu$ 的一条线相当于光子把部分能量传给分子，使其振动能级激发；另一条的频率 $\nu_0 + \nu_nu$ ，相当于光子与已经处于振动激发态的分子碰撞后，得到了分子回至振动基态所释放出的一部分能量。因此，拉曼位移 ν_nu 值就反映着分子中某些化学键或官能团的特征振动谱线，通过它也可以研究分子的组成和结构。过去由于拉曼光谱对试样的要求苛刻，谱线很弱，探测记录都有困难，应用不广泛。但是自从可以使用强度很高、单色性很好的激光作为光源，使得拉曼光谱技术获得了新的发展。激光拉曼具有许多优点：1. 光源强度高，散射光的

强度也相应的高，记录所需时间较短；2.光源单色性好，激光谱线宽度可窄到 0.005cm^{-1} ，所以可以获得拉曼散射谱线的宽度和精细结构的准确数据，谱线也比较简单，易于分析。

测定拉曼光谱中谱带的展宽，可以确定固溶体相区的组成变化、检查化学整比的改变，因为当组成偏离简单整数比时，振动的对称性降低，会引起拉曼光谱带的变宽。例如，用粉末拉曼光谱可以精确测定 LiNbO_3 中偏离化学整比不到0.5%的变化。

习 题

- 12.1 试讨论化合物、混合物、固溶体和玻璃体的X射线衍射图谱的特点。
- 12.2 已知氧化铁 Fe_xO 为氯化钠型结构，在晶体中由于存在铁离子空位缺陷而构成一种非整比化合物， $x < 1$ ，现已测得其密度为 5.71g/cm^3 。用X射线($\text{MoK}\alpha$ ， $\lambda = 71.07\text{pm}$)测定其面心立方晶胞衍射指标为200的衍射角 $\theta = 9.56^\circ$ ($\sin \theta = 0.1661$)。铁的原子量为55.85。试计算：(a) Fe_xO 的面心立方晶格参数；(b) x 值；(c) 晶体中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的百分含量。
- 12.3 铋锑铂钨矿的化学成分(质量%)如下：Pt 14.5, Pd 15.9, Ni 1.8, Te 54.7, Bi 12.8。其三方晶系的晶胞参数为 $a = 4.022\text{\AA}$ ， $c = 5.224\text{\AA}$ 。晶体密度为 7.91g/cm^3 。试计算晶胞中包含的原子数目。写出这种矿物的化学式。[参看地球化学，1975，(3)，184]。
- 12.4 试讨论如何分析确证固态混合物中的各种物相。
- 12.5 讨论下列实验手段在无机固体化学中的应用：
 - (a) 电子自旋共振波谱
 - (b) 紫外及可见的吸收光谱
 - (c) 电子探针微区分析
 - (d) X光电子能谱
- 12.6 试设计一组实验，以确证碱金属卤化物晶体中的 F 色心的本质是卤离子空位束缚一个电子。
- 12.7 试讨论运用 O^{18} 同位素示踪、固体质谱、电子探针微区分析、干涉

仪等实验方法, 研究 MgO 和 Al_2O_3 生成尖晶石的反应体系, 和对该体系的反应机理、离子扩散、晶体结构和晶体生长等问题的认识。

[参看山口悟郎, 《无机固态反应》中译本, 98—102(1985)]。

- 12.8 水蒸气在固态物质表面上的物理吸附和化学吸附, 对于固态物质的水解、结块、催化反应活性、电学性能等都有影响, 需要加以检测和研究, 试讨论用什么实验方法可以研究和判断水蒸气与固态物质表面的相互作用。

附录1 物理和化学常数

电子电荷	$e = 1.60210 \times 10^{-19} C$ $4.80298 \times 10^{-10} esu$
普朗克常数	$h = 6.6262 \times 10^{-34} J \cdot s$ $6.6262 \times 10^{-27} erg \cdot s$ $\hbar = h/2\pi = 1.05459 \times 10^{-34} J \cdot s$
光速	$c = 2.997925 \times 10^8 m \cdot s^{-1}$
波兹曼常数	$k = 1.38062 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ $1.38062 \times 10^{-16} erg \cdot deg^{-1}$
气体常数	$R = 8.3143 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ $1.9872 cal \cdot mol^{-1}$ $8.2053 \times 10^{-2} l \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
阿佛加德罗常数	$N_A = 6.022169 \times 10^{23} mol^{-1}$
法拉第常数	$\mathcal{F} = 9.648670 \times 10^4 C \cdot mol^{-1}$ $96.487 coulomb \cdot g \cdot equiv^{-1}$
电子静止质量	$m_e = 9.109558 \times 10^{-31} kg$ $9.109558 \times 10^{-28} g$
质子质量	$m_p = 1.672614 \times 10^{-27} kg$
波尔半径	$a_0 = 52.917715 pm$
里德堡常数	$R = 1.09737312 \times 10^5 cm^{-1}$
1 电子伏	$eV = 1.6021 \times 10^{-19} J$

附录2 分子能量单位

	erg · molecule ⁻¹ 尔格/分子	J · molecule ⁻¹ 焦耳/分子	cal · molecule ⁻¹ 卡/分子	eV · molecule ⁻¹ 电子伏/分子	wavenumber (cm ⁻¹) 波数 (cm ⁻¹)
1 erg · molecule ⁻¹	1	10 ⁻⁷	1.4394 × 10 ¹⁶	6.2418 × 10 ¹¹	5.0345 × 10 ¹⁵
1 尔格/分子					
1 J · molecule ⁻¹	10 ⁷	1	1.4394 × 10 ²³	6.2418 × 10 ¹⁸	5.0345 × 10 ²²
1 焦耳/分子					
1 cal · molecule ⁻¹	6.9473 × 10 ⁻¹⁷	6.9473 × 10 ⁻²⁴	1	4.3363 × 10 ⁻⁵	0.34976
1 卡/分子					
1 eV · molecule ⁻¹	1.6021 × 10 ⁻¹²	1.6021 × 10 ⁻¹⁹	23061	1	8065.7
1 电子伏/分子					
1 wavenumber (cm ⁻¹)	1.9863 × 10 ⁻¹⁶	1.9863 × 10 ⁻²³	2.8591	1.2398 × 10 ⁻⁴	1
1 波数 (cm ⁻¹)					

附录3 SI基本单位的名称和符号

物理量及符号	SI单位的名称	符号	中文符号
长度 <i>l</i>	米 (meter)	m	米
质量 <i>m</i>	千克 (kilogram)	kg	千克
时间 <i>t</i>	秒 (second)	s	秒
电流 <i>I</i>	安培 (ampere)	A	安
热力学温度 <i>T</i>	开尔文 (kelvin)	K	开
物质的量 *	摩尔 (mole)	mol	摩
光强度 <i>I_v</i>	坎德拉 (candela)	cd	坎
* 平面角 α, θ	弧度 (radian)	rad	弧度
* 立体角 ω	球面角 (steradian)	sr	球面度

* 为SI辅助单位

附录4 某些SI导出单位的名称、符号和定义

物理量及符号	SI单位名称	符号	中文符号	定义
面积 A, S	平方米	m^2	米 ²	
体积 V	立方米	m^3	米 ³	
密度 ρ	千克每立方米	$kg \cdot m^{-3}$	千克/米 ³	
速度 v, u	米每秒	$m \cdot s^{-1}$	米/秒	
角速度 ω	弧度每秒	$rad \cdot s^{-1}$	弧度/秒	
浓度 $n_B, [B]$	摩尔每立方米	$mol \cdot m^{-3}$	摩/米 ³	
力 F	牛顿(newton)	N	牛	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
压力 p	帕斯卡(pascal)	Pa	帕	$N \cdot m^{-2} (= m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2})$
能量 E , 功 W , 热 Q	焦耳(joule)	J	焦	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$
电量 Q , 电荷 q	库仑(coulomb)	C	库	$s \cdot A$
电压 V , 电势差 U	伏特(volt)	V	伏	$J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1} (= m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1})$
电阻 R	欧姆(ohm)	Ω	欧	$V \cdot A^{-1} (= m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2})$
电导	西门子(siemens)	S	西	$\Omega^{-1} = A \cdot V^{-1} (= m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2)$
电容	法拉(farad)	F	法	$A \cdot s \cdot V^{-1} (= m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2)$
电场强度 E	伏特每米	$V \cdot m^{-1}$	伏/米	
磁场强度 H	安培每米	$A \cdot m^{-1}$	安/米	
光亮度	坎德拉每平方米	$cd \cdot m^{-2}$	坎/米 ²	
光通量	流明(lumen)	lm	流	cd·sr
光照度	勒克斯(lux)	lx	勒	cd·sr·m ⁻²
频率	赫兹(hertz)	Hz	赫	s ⁻¹
摩尔热容 C	焦耳每开尔文摩尔	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	焦/开·摩	

附录5 非 SI 单位换算为 SI 单位的换算系数

物理量	非 SI 单位及符号	换算为 SI 单位的换算系数
长度	英寸 in	2.54×10^{-2} m
	英尺 ft	0.3048 m
	埃 Å	1×10^2 pm
压力	大气压 atm	1.013×10^5 Pa
	毫米汞柱(托) mmHg(torr)	1.333×10^2 Pa
	公斤/平方厘米 kg/cm ²	9.8066×10^4 Pa
能量	千卡/摩尔 kcal/mol	4.184 kJ·mol ⁻¹
	千瓦小时 kW·h	0.36 kJ
	电子伏特/分子 eV/molecule	1.6021×10^{-19} J·molecule ⁻¹
	波数/分子 cm ⁻¹ /molecule	1.9863×10^{-2} J·molecule ⁻¹

附录6 固体化学参考书目

1. W.J.Moore, *Seven Solid States*, Benjamin, Menlo Park, California, 1967.
2. A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford, New York, 1975.
3. W.E.Garner, *Chemistry of Solid State*, Butterworths, London, 1955.
4. P.E.Weller, *Solid State Chemistry and Physics, An Introduction*, Vol. 1&2, Dekker, New York, 1974.
5. C.N.R.Rao, ed., *Solid State Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1974.
6. N.B.Hannay, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 1, *The Chemical Structure of Solids*, Vol.2, *Defects in Solids*, Vol.3, *Crystalline and Noncrystalline Solids*, Vol.4, *Reactivity of Solids*, Vol.5, *Change of States*, Vol.6A & 6B, *Surfaces*, Plenum, New York, 1976—1979.
7. H.Schmalzried, *Solid State Reactions*, Verlag Chemie, Weinheim-Bergstr., 1974.
8. K.A.Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, 2nd revised edition, Vol.1, *Preparation, Purification, Crystal Growth, Phase Theory*,

- Vol.2, *Imperfection Chemistry of Crystalline Solids*, Vol.3, *Applications of Imperfection Chemistry, Solid State Reactions and Electrochemistry*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1974.
9. J.A.Hedvall, *Solid State Chemistry, Where, Whence and Whither*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
 10. Stanislaw Mrowec, *Defects and Diffusion in Solids, An Introduction*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
 11. K.M.Ralls, T.H.Courtney, J.Wulff, *Introduction to Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1976.
 12. E.M.Levin, C.R.Robbino, *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol.1—4, 1964—1981, The American Ceramic Society.
 13. Wilhelm Jost ed. *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol.10, *Solid State*, Academic Press, London, 1970.
 14. [美]C.Kittel (基泰尔)著, 杨顺华等译, 固体物理学, 科学出版社, 北京, 1979 (译自1976, 第5版)。
 15. 黄昆, 固体物理学, 人民教育出版社, 1979.
 16. [日]玉井康勝, 富田 彰, 固体化学, 卷1, 卷2, 东京朝倉, 1974.
 17. [日]高桥 浩, 固体化学。
 18. 张克从, 张乐濂, 晶体生长, 科学出版社, 北京, 1981.
 19. 徐光宪, 物质结构简明教程, 高等教育出版社, 北京, 1965.
 20. 周公度, 无机结构化学(无机化学丛书, 第11卷), 科学出版社, 1982.
 21. 张孝文, 薛万荣, 杨兆雄, 固体材料结构基础, 建筑材料工业出版社, 北京, 1980.
 22. [日]染野檀, 表面分析, 科学出版社, 北京, 1976.
 23. N.F.Mott, R.W.Gurney 著, 离子晶体中的电子过程, 科学出版社, 北京, 1961 (译自1953英文版)。
 24. [英]R.C.Evans 著, 胡玉才等译, 结晶化学导论, 人民教育出版社, 北京, 1981 (译自1963英文版)。
 25. 日本化学会编, 董万堂、董绍俊译, 无机固态反应, 科学出版社, 北京, 1985 (译自1975日文版)。
 26. A.R.West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1984.