

# 第一章 晶体的特性

# 《结晶学》第一章

## 晶体的特性

探寻晶体的本质，分析晶体普遍具有的属性，了解常见分类。

§1.1 晶体和非晶体

§1.2 晶体的基本性质

§1.3 晶体的类型和结合力

# 1.1 晶体和非晶体

- 晶体是固体
- 晶体有天然的整齐的多面体外型 (感性)
- 晶体内部构造中存在有一定的规律性 (经典)

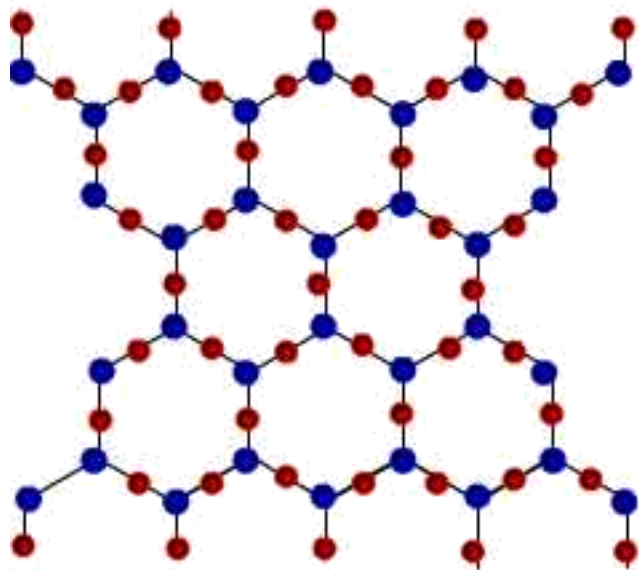
1895年, 伦琴, 发现X射线, 波长短, E强

1912年, 劳埃, X射线衍射实验

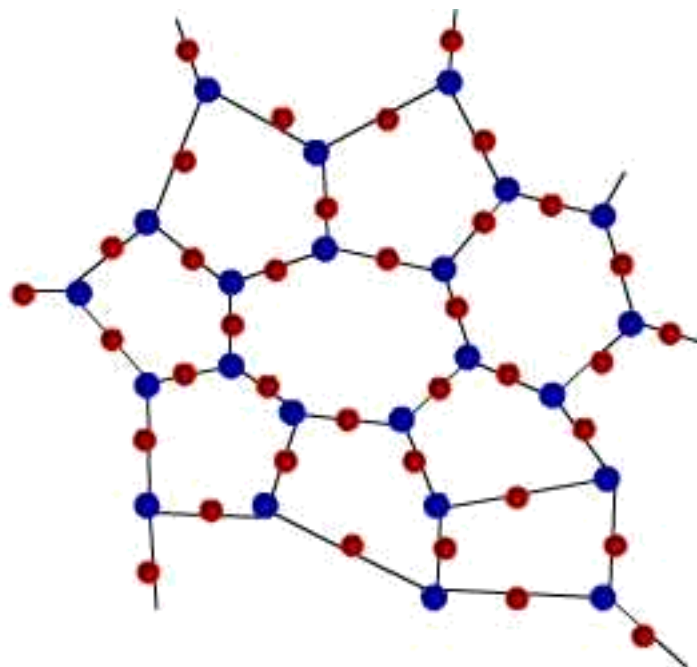
**晶体的定义** 内部微粒(原子、分子或离子)按一定规则周期排列而构成的固体或具有格子构造的固体(现代)。

晶体具有**远程有序性**: 由于晶体的内部粒子的分布有高度的规律性, 在一定方向的直线上, 粒子有规则重复千百万次。

非晶体近似于液态, 具有**近程有序性**, 也称之为无定型体。

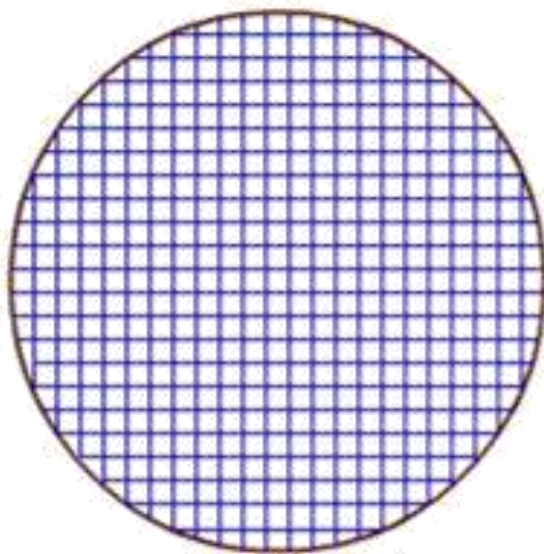


(a)石英晶体

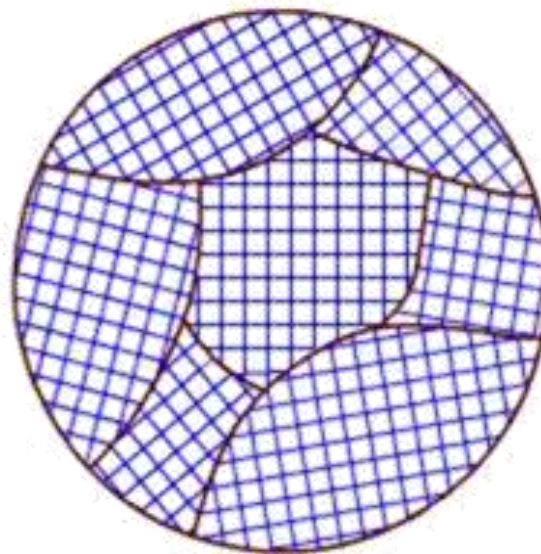


(b)石英玻璃

图1.1.1 石英晶体与石英玻璃的平面结构



(a)单晶体



(b)多晶体

图1.1.2 单晶体与多晶体的结构示意图

# 与晶体相关的几个概念

**单 晶：**在整个晶体内部，微粒都是按一定规则周期性排列着的。

**多 晶：**由许多小块单晶组成的晶体小块，小块晶体的大小取向又各不相同。

**拉单晶：**将多晶通过提拉的方法变为单晶的过程。

**常见的有水平提拉法和竖直提拉法。**

**微晶体(微晶)：**晶体中每个晶粒的尺寸在一个微米以下。

**纳米晶：**晶体尺度为纳米(nm)量级的固体物质。在纳米晶体中原子数目是有限的，且表面原子所占比例相当大。使其产生多种特别的物理效应，呈现出许多特异的性质。

**液 晶：**相当多的有机物质，在从固体转变为液体之前，经历了一个或多个中间态，中间态的性质介于晶体和液体之间，称液晶态。这类可呈现液晶态的物质称为液晶。

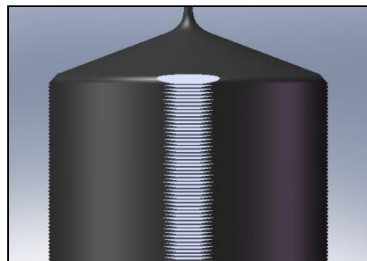
## 1.2 晶体的基本性质

**1、自范性：**晶体具有自发生长成一个结晶多面体的可能性。  
即晶体常以平面作为与周围介质的分界面。

例1：天然矿物晶体外形。

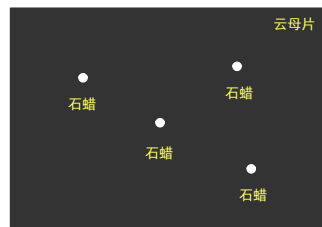


例2：拉单晶过程中，在放肩部位出现平整的小平面，在等径部位出现的棱线都是自范性的表现。



**2、均匀性和各向异性：**均匀性是指晶体的各个部位表现出的各种宏观性质是完全相同的。各向异性是指从不同方向上看，晶体内沿不同方向上的性质又有所差异。

例1：云母片导热的各向异性



例2：石墨不同方向上的电导率的不同

例3：Si、Ge、GaAs等半导体材料沿各个方向呈现的物理特性、生长特性，腐蚀特性的差别是晶体各向异性的表现。



### 3、对称性：所有的晶体在外型上和各种性质上都或多或少地具有对称性。

#### 晶系

根据矿物晶体的对称性，几何形状可分为六大晶系。每个晶系有多种不同的形态，不过，同一个晶系内的所有形态都与该晶系的对称性有关。研究矿物集合体，可得知矿物属于哪个晶系。标示在每种矿物侧旁的蓝色小图表示该矿物所属晶系。

#### 等轴晶系



晶体主要呈立方体，不过也呈八面体和十二面体。



黄铁矿

#### 单斜晶系



最常见的晶系之一对称性低等轴晶系。



透石膏

#### 三斜晶系



对称性最差的晶系。



斧石

#### 斜方晶系



此晶系的典型特征是晶体呈柱状和扁平板状。



重晶石

#### 正方晶系



晶体一般比等轴晶系的长。



符山石

#### 六方晶系

#### 三方晶系



这里将类似的这两个晶系归为一类，因二者有相似的对称性。



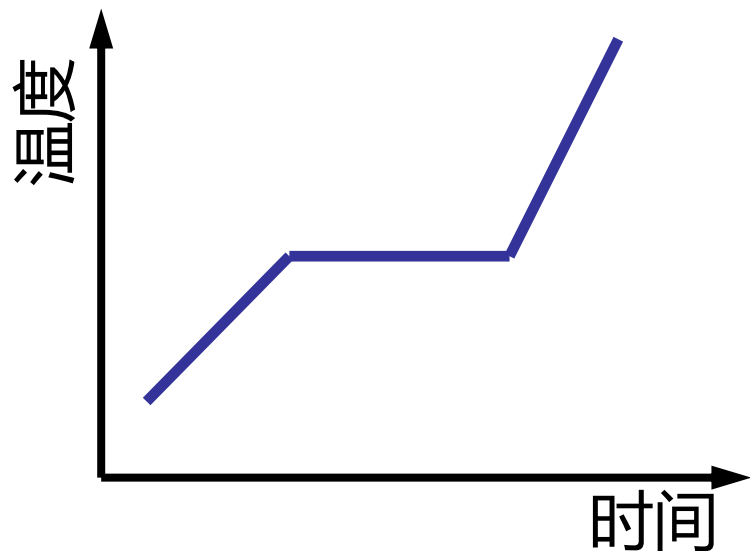
绿柱石

## 4、最小内能和固定熔点

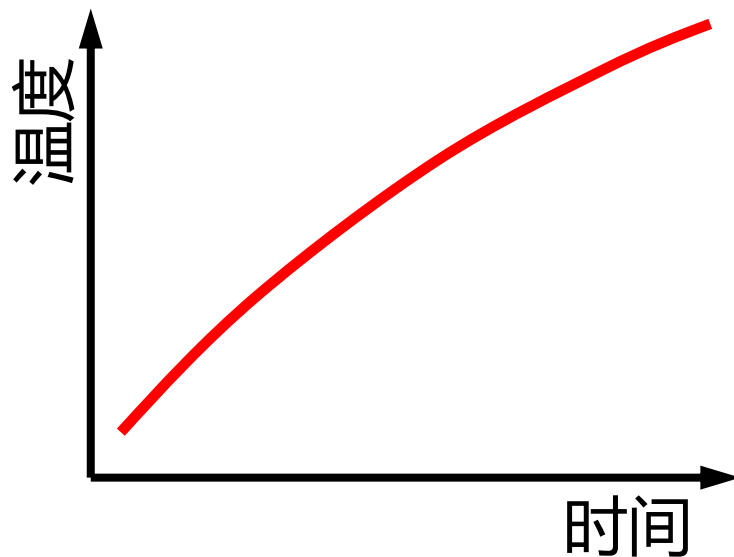
**实验证明：从气体，液体，和非晶体转变成晶体时要放热，相反地，从晶体转变为非晶体、液体和气体时都要吸热。这说明在一定的热力学条件( $T$ ,  $P$ )下，晶态的内能最小。**

**实验证明：晶体熔化时具有固定的熔点。**

## 例：晶体具有固定的熔点



(a) 晶体



(b) 非晶体

图1.2.1 晶体与非晶体的加热曲线图

**晶体具有最小内能，起因于晶体内部微粒规则排列的特性。**

## **晶体为什么具有固定熔点？**

**当对晶体加热时，其格子构造中的微粒运动加剧。当达到某一个温度时，微粒会脱离平衡位置转入不规则排列的液相状态，由于整个晶体中微粒的排布结构完全相同，各个结构单元大小，构造完全相同，因此一个单元能被破坏，其他单元在同一温度下也能被破坏，于是整个体系在这一温度下完成从固相向液相的转变，这一温度就是熔点。**

对于非晶态物质，它没有规则的格子构造，各个结构单元大小，结构都不尽相同，因此破坏它所需的能量也不尽相同。当温度升高到某一值时，某些单元上的微粒的热运动超过其结合能，这些单元被破坏，另一些单元则需在更高的温度下才能被破坏。因此，非晶体在温度升高过程中没有固定熔点，只是逐渐地被软化。非晶体与液体在内部结构上没有本质的区别，非晶体可看作是过冷的液体。

# 晶体的基本性质

- 1、自范性
- 2、均匀性和各向异性
- 3、对称性
- 4、最小内能和固定熔点

## 1.3 晶体的类型和结合力

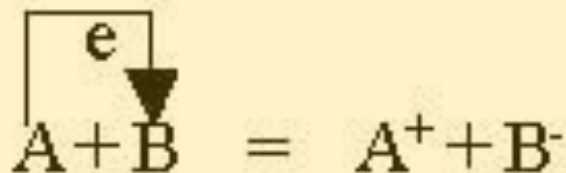
什么原因和什么力量使得构成晶体的各种微粒能够彼此结合并且周期性地排布？

**结合力、键、键合**

**电负性的概念**

为比较不同元素的原子相互作用时彼此拉取电子能力的大小，引入电负性的概念。电负性的大小可以由原子的**电离势能(I)**和原子的**电子亲合能(Y)**的组合来表达。

- **电离势能 I**: 原子放弃某一个电子时所消耗的能量。
- **亲合能 Y**: 原子获得一个电子形成一价负离子时放出的能量。

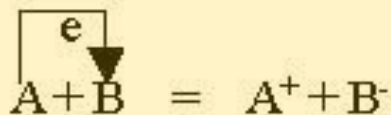


$$\Delta E_1 = I_A - Y_B$$



$$\Delta E_2 = I_B - Y_A$$





$$\Delta E_1 = I_A - Y_B$$



$$\Delta E_2 = I_B - Y_A$$

- 1、当  $\Delta E_1 = \Delta E_2$ ，有：  $I_A - Y_B = I_B - Y_A$ ，即  $I_A + Y_A = I_B + Y_B$ ，  
即：中性原子A和B形成  $A^+B^-$  和  $A^-B^+$  的倾向相等。  
即**A和B的电负性相等**。
- 2、如果  $\Delta E_1 > \Delta E_2$ ，有：  $I_A + Y_A > I_B + Y_B$ ，  
即：生成  $A^-B^+$  所需的能量相对较低，生成的倾向大，即**A的电负性比B大**。
- 3、如果  $\Delta E_1 < \Delta E_2$ ，有：  $I_A + Y_A < I_B + Y_B$ ，  
即：生成  $A^+B^-$  所需的能量相对较低，生成的倾向大，即**B的电负性比A大**。

因此：可以用  $I + Y$  来表示原子的电负性的相对大小，有人建议用  $X = K(I + Y)$  表示电负性， $K$  为任意常数。

若使Li原子的电负性定为 1,  $K = 0.18 \text{ eV}^{-1}$ ,

故有  $X = 0.18(I + Y)$

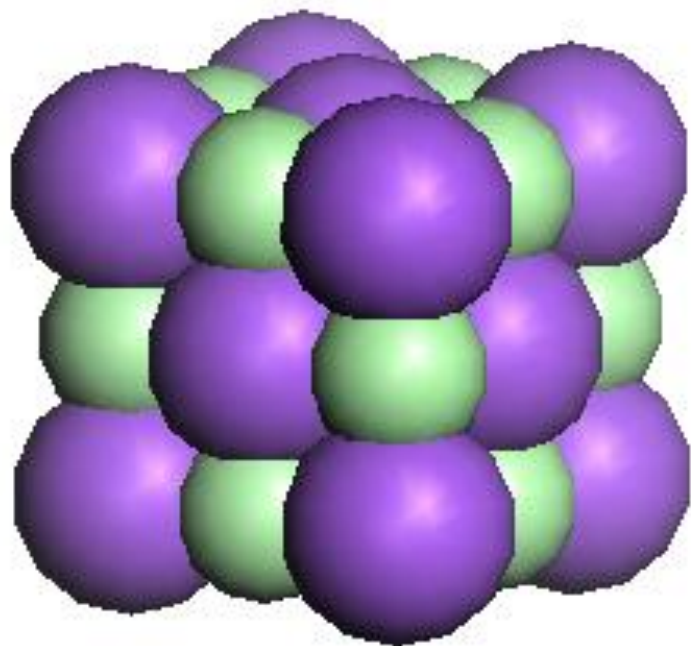
电负性无量纲

## 1、离子键和离子晶体

如果组成晶体的两种元素的电负性之差比较大，一般 $\Delta X > 1.5$ 时，则两者相互作用时，价电子将几乎全部被电负性较大的原子所占有，将形成正、负离子和离子键。

例如：Cl的  $x = 3.0$  , Na的  $x = 0.9$  ,  
NaCl为典型的离子晶体

**离子键的特点是没有饱和性和方向性！**



NaCl的晶体结构

**离子晶体一般具有硬度较大，熔点较高，熔融后能导电及许多离子晶体能溶于极性溶剂(如溶于水)等特点。**

## 2、共价键和共价晶体

同种元素原子之间，或夺取电子能力相近的两种元素的原子之间相互作用时， $\Delta X = 0$  或  $\Delta X < 1.5$ ，原子通过共用电子对的方式相结合。

共价键又分为两种形式：

**非极性共价键 和 极性共价键**

金刚石、C、Si、Ge.

$\Delta X = 0$ , 属于非极性共价键，或称典型的共价键

化合物 GaAs  $\Delta X = 0.4$ ; InSb  $\Delta X = 0.2$ ; GaP  $\Delta X = 0.5$ ;

$\Delta X < 1.5$  属于极性共价键

**极性共价键与非极性共价键结合的晶体有所差别。公用电子对将偏向电负性大的原子一边。即共价键中含有一定程度的离子键成份。**

**共价键的特点: 有方向性、饱和性**

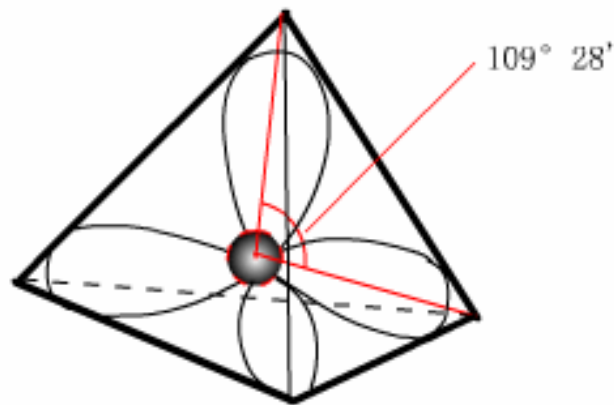
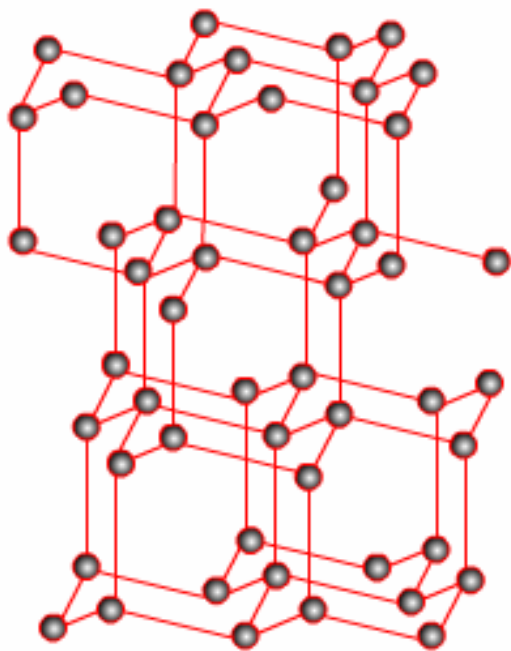
# 杂化轨道初步概念

1、在成键过程中，由于原子间的相互影响，同一原子的几个能量相近的不同类型的原子轨道（波函数），可以进行线性组合，重新分配能量和确定空间方向，组成数目相等的新原子轨道，这种能够轨道重新组合的方式称为**杂化**（hybridizaion），杂化后形成的新轨道成为**杂化轨道**（hybrid orbital）。

2、杂化轨道的角度函数在某个方向的值比杂化前的大得多，更有利于原子轨道间最大程度的重叠，**杂化轨道比原来轨道的成键能力强。**

3、杂化轨道之间力图在空间取最大的夹角分布，使相互间的排斥能最小，形成的键较稳定。**不同类型的杂化轨道之间夹角不同，成键后形成的分子具有不同的空间构型。**

在Si晶体中，每个Si原子的外层4个成价键电子的  $3S^23P^2$  相互作用形成4个等同的  $SP^3$  杂化轨道，其电子云分布如下图，形成四面体结构。键角为  $109^\circ 28'$ 。Si原子之间沿此四面体键共价结合，构成金刚石型结构。





**共价键晶体的特点：**

**硬度和熔点一般比较高！**

**常温下纯净的共价晶体一般不导电。硅、锗、砷化镓等共价晶体，通常要控制掺入一定量的杂质原子后才成为可以应用的半导体材料。**

### 3、金属键和金属晶体

原子的电负性较小，原子对外层电子的吸引作用较低，因此金属原子之间相互作用时**既不能形成离子键，也不能形成共价键**，而是采取核外电子公有化。游离出来的价电子为全部阳离子所有，称为“电子气”。

**电子气和阳离子之间的相互作用，形成金属键**

**金属晶体的特点：**

**具有良好的导电性和延展性。**

**最紧密堆积-->单质金属晶体中的原子在空间的排布呈等径球体密堆积 --> 稳定化  
(六方密积、立方密积)**

## 4、分子键和分子晶体

由分子之间作用力构成的晶体称分子晶体。例如：绝大多数有机化合物晶体、以及 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{I}_2$ .....在低温条件下形成的晶体。分子间的作用力也称之为范德华力。分为以下三种形式：

|             |                 |
|-------------|-----------------|
| (1)静电力(葛生力) | 极性分子间相互作用       |
| (2)诱导力(德拜力) | 极性分子和非极性分子间相互作用 |
| (3)色散力(伦敦力) | 非极性分子间的相互作用力    |

---

**电子云的分布并不是始终都是均匀分布的，热运动。**

**电子云分布瞬间分布不均匀→瞬间偶极矩。**

**分子键的特点是作用力 比较弱。**

**分子晶体的一般特点是 硬度小，熔点低。**

(1)静电力(葛生力)

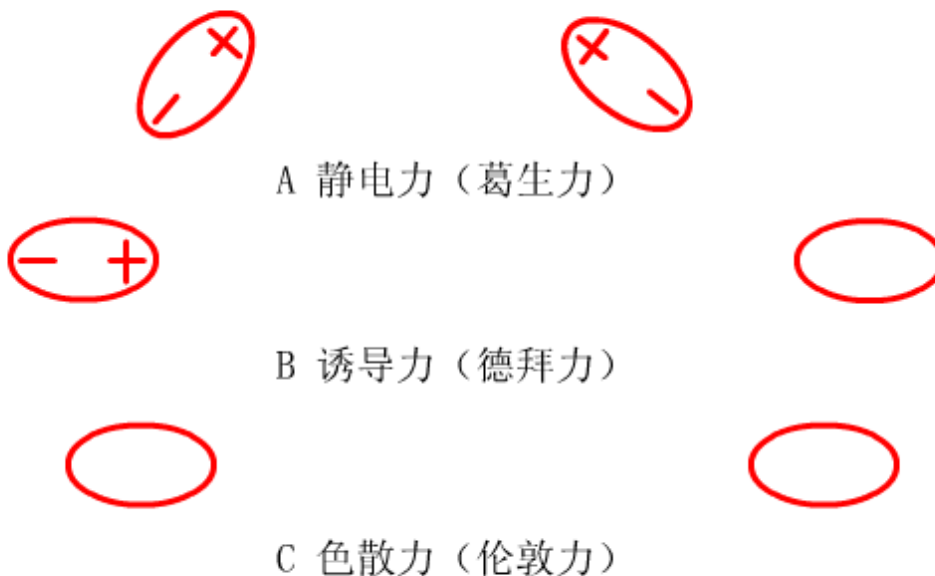
极性分子间相互作用

(2)诱导力(德拜力)

极性分子和非极性分子间相互作用

(3)色散力(伦敦力)

非极性分子间的相互作用力

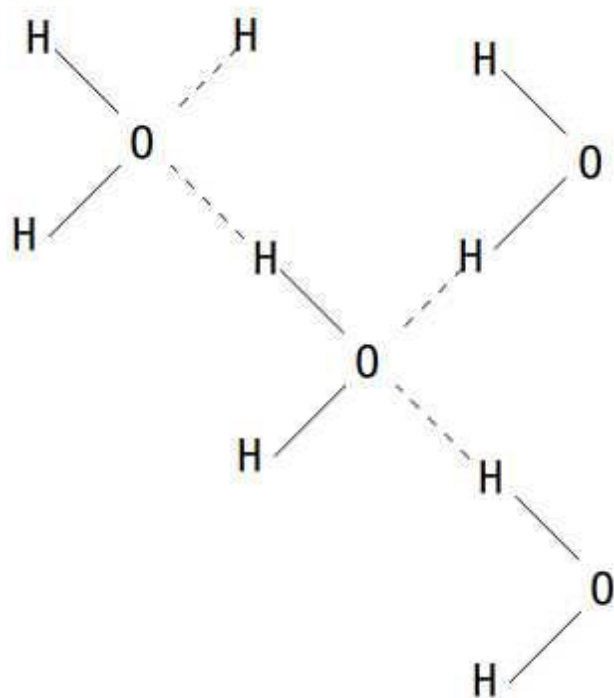


## 5、氢键和氢键型晶体

具有-OH、-NH基的分子或HF分子间会产生另外一种分子间作用力。O、N、F 电负性大，O-H、N-H沿键轴方向间存在较大的极性 & 电偶极矩，H原子半径小，易伸入N、O原子的电子壳中去，彼此产生较强的静电吸引。

**氢键的特点：有饱和性、方向性、且作用力比较弱。氢键型晶体具有配位数低、密度小、熔点低等特点。**

**例如：草酸、硼酸、 $\text{NaHCO}_3$ 、间苯二酚、冰(水分子之间范德华力/氢键)**



**H<sub>2</sub>O的晶体结构**



**HF 的晶体结构**



## 6、混合价键型晶体

**离子键、共价键、金属键、分子键(包括氢键)是构成晶体的四种典型价键。**

**对于一种晶体的结构中往往存在有多种类型的键，称这类晶体为混合键型的晶体。**

**前述的极性共价键型晶体就可以认为是由共价键和离子键构成的一种混合键型的晶体。**

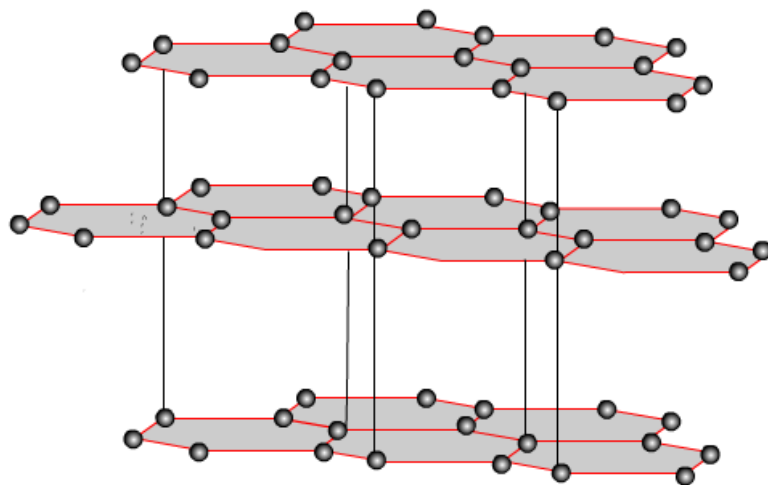
**混合键型的晶体的典型例子：石墨晶体。**

**石墨晶体中的碳原子是 $SP^2$ 杂化。**

**(1) 每个C原子与相邻的三个C原子以  $\sigma$  键结合，形成六角蜂巢状的平面结构层；**

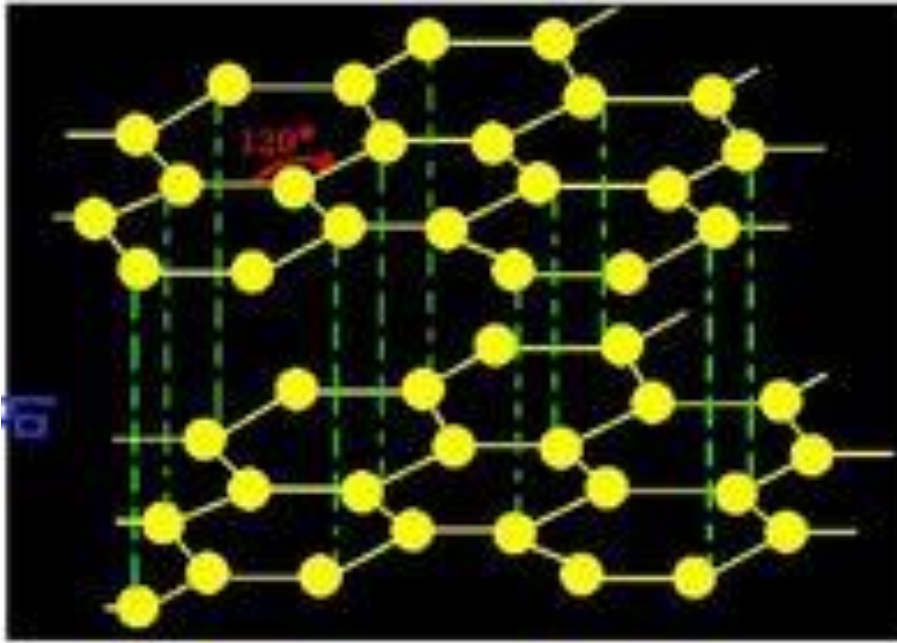
**(2) 每个C原子还有一个P轨道，P电子生成大  $\pi$  键。它们互相平行且垂直于 $SP^2$ 杂化构成的平面；**

**(3) 层与层之间具有分子键作用力**

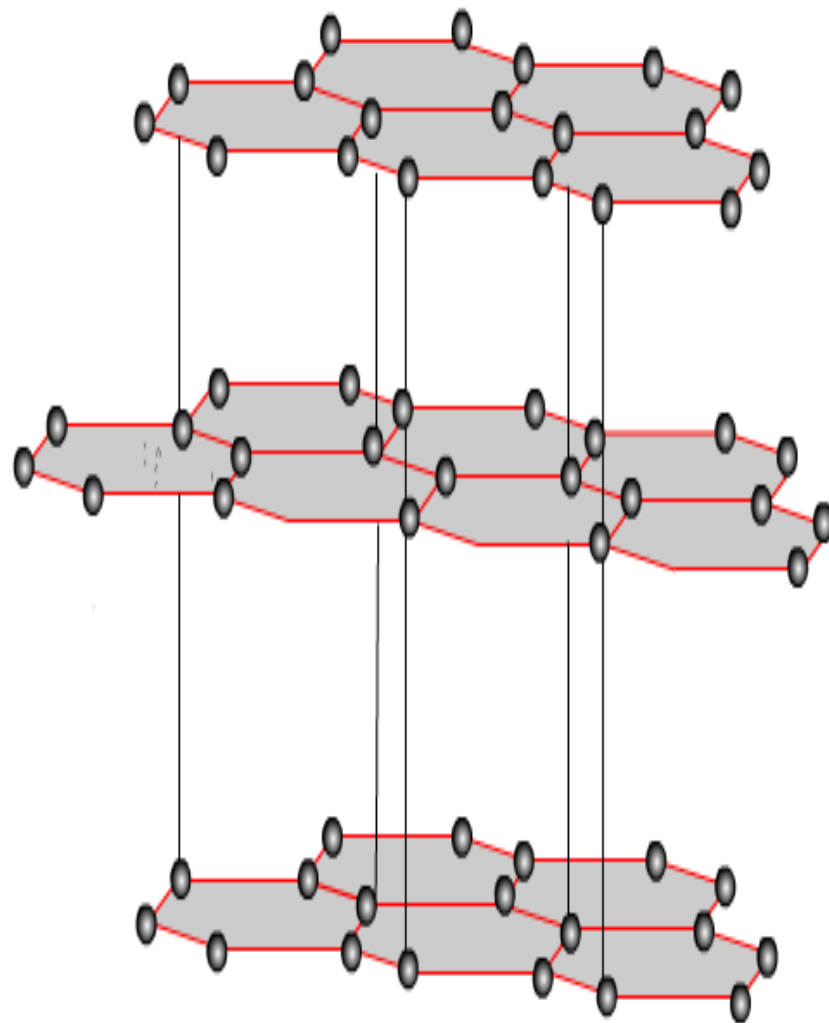


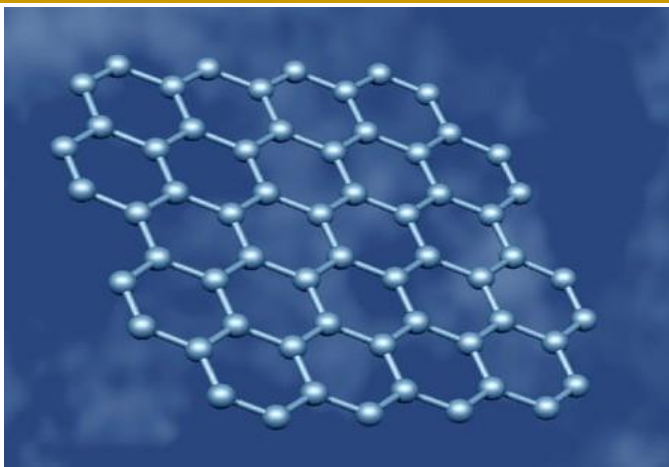
**石墨晶体的结构**

- 在石墨晶体中，同层的碳原子以 $sp^2$ 杂化形成共价键，每一个碳原子以三个共价键与另外三个原子相连。六个碳原子在同一个平面上形成了正六边形的环，伸展成片层结构，这里C-C键的键长皆为142pm，这正好属于原子晶体的键长范围，因此对于同一层来说，它是**原子晶体**。
- 在同一平面的碳原子还各剩下一个p轨道，它们相互重叠。电子比较自由，相当于金属中的自由电子，所以石墨能导热和导电，这正是金属晶体特征。因此也归类于**金属晶体**。
- 石墨晶体中层与层之间相隔340pm，距离较大，是以范德华力结合起来的，即层与层之间属于**分子晶体**。



**性质：有金属光泽，  
在层平面方向导电性好，  
层与层之间的作用力弱  
易滑移，耐高温。优良  
的导电固体润滑剂和高  
温电极。**





石墨烯结构示意图



石墨烯薄膜

## 石墨烯，英文名Graphene

是从石墨材料中剥离出来的由碳原子组成的二维晶体，是目前已知世界上强度最高的材料。2008年4月，英国科学家宣布他们用石墨烯制造出一种只有1个原子厚、10个原子宽的超微型晶体管，从而使石墨烯替代硅材料成为可能。

(<http://www.hudong.com/wiki/石墨烯>)

**瑞典皇家科学院10月5日宣布，2010年诺贝尔物理学奖将授予英国曼彻斯特大学两位俄裔科学家：安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，以表彰他们在石墨烯材料开发领域的“突破性研究”。这种最薄、也最坚硬的“超级材料”来自于常见的铅笔芯。**



51岁的海姆



36岁的诺沃肖洛夫



# 最薄但也最硬

石墨烯是一种从石墨材料中剥离出的单层碳原子面材料，这种二维石墨晶体薄膜的厚度只有一个碳原子厚，强度却是钢材的100倍。它是目前室温导电速度最快、力学强度最大、导热能力最强的材料。

2004年，以铅笔芯主要成分——石墨为实验对象，海姆和诺沃肖洛夫成功通过机械微应力技术，将石墨分离成较小的碎片，最终得到了石墨烯这种新型超薄材料。当时，两人领导的研究小组利用透明胶带，将一张纸上的铅笔笔迹进行反复粘贴与撕开，这使得石墨片的厚度逐渐减小，最终他们通过显微镜在大量的薄片中寻找到了厚度只有0.34纳米的石墨烯，而20万片石墨烯加在一起，才相当于一根头发丝。



C原子具有的特殊结构和可实现多种类型的价键结合的特点。它不仅具有金刚石和石墨两种具有重要使用价值的结构型式。在一定条件下还可以形成球形和管形的结构。图1.3.8就由60个C原子形成奇特的称为**巴基球**的结构。亦称  $C_{60}$ 。图1.3.9是由C原子形成的碳纳米管。由于它们结构上的特异性引起它们具有许多特异的性质和潜在的应用开发价值。

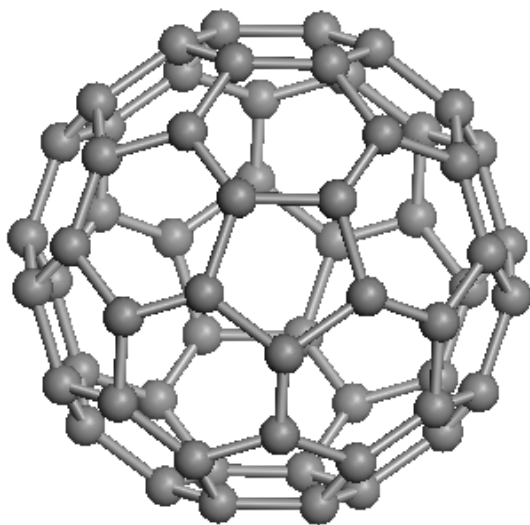


图1.3.8  $C_{60}$ 的结构

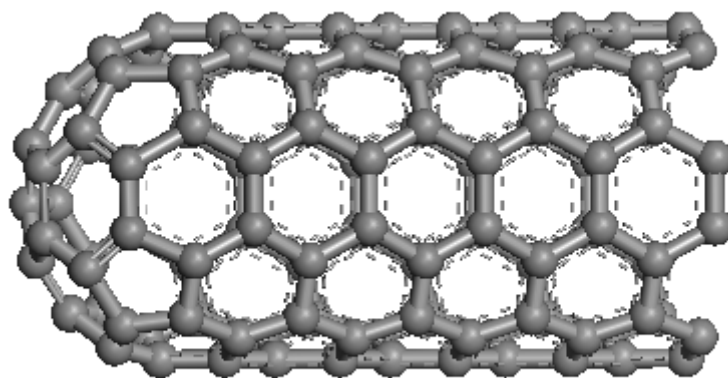


图1.3.9 C纳米管的结构

# 本章小结

- 1、什么是晶体？
- 2、晶体的基本性质？ 如何理解？
- 3、电负性的概念
- 4、构成晶体的价键类型有哪些？
- 5、认识混合价键类型石墨及其结构。