

第9章 金属结构和性质

9.1 金属键

1 自由电子模型

电子间无相互作用，平均势能为零[称电子气].

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0$$

对于边长为 l 的立方体，有：

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\left(\frac{2}{l}\right)^3} \sin \frac{n_x \pi x}{l} \sin \frac{n_y \pi y}{l} \sin \frac{n_z \pi z}{l}$$

(驻波)

$$E = \frac{\hbar^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2}{8ml^2}$$

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad n_x, n_y, n_z \text{ 为正整数.}$$

考虑晶体的周期性

x 方向: $\psi(x+l) = \psi(x)$ 有

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{l^3}} \exp\left[\frac{2\pi i}{l}(n_x x + n_y y + n_z z)\right] \quad (\text{平面波})$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

n_x, n_y, n_z 为正, 零, 负整数.

另有自旋磁量子数 m_s ，共4个量子数(n_x, n_y, n_z, m_s)

基态时:

第一能级: $n^2=0, n_x=n_y=n_z=0, m_s=\pm 1/2$ 放2个电子;

第二能级: $n^2=1, (n_x, n_y, n_z, m_s)$ 有12种简并态, 放12个电子;

第三能级: $n^2=2, (n_x, n_y, n_z, m_s)$ 有24种简并态, 放24个电子.

Fermi能级: 0K时导体中电子所能占据的最高能级.

$$E_F = \frac{h^2}{8m\pi^2} (3\pi^2 N)^{2/3}$$

N 为单位体积中的电子数.

如Na, $E_F=3.15\text{eV}$. 即0K时, 电子仍有相当大的动能.

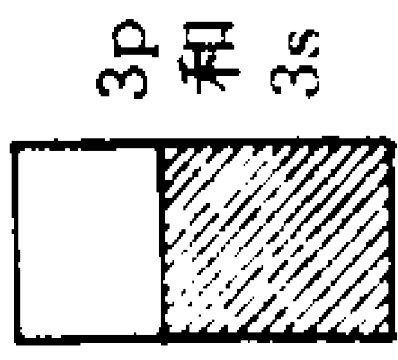
2 固体能带理论

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V\right)\psi = E\psi$$

$V \neq 0$, V 为周期性函数 $V(x)=V(x+l)$

固体能带理论将整块金属当作一个巨大的分子, N 个原子, 每一种能级相等的原子轨道线性组合为分子轨道(为扩展到整块金属的离域轨道).

由于 $N \sim 10^{23}$, 各个分子轨道能级间隔极小, 形成一个能带。内层AO形成的能带窄, 外层AO形成的能带宽。各个能带能量高低排列, 形成能带结构。如下图为金属钠和金属镁的能带结构示意图。

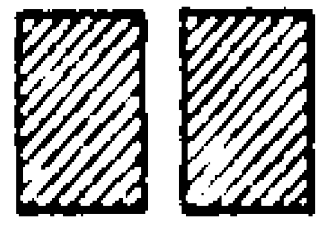


3p
和
3s

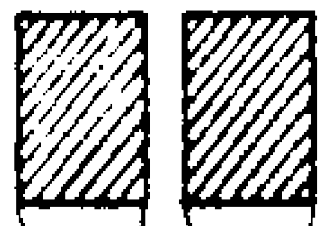
导带



N 个 3s



满带
满带



$3N$ 个 2p

N 个 2s



满带



N 个 1s

Mg

Na

AO

导带：未充满电子的能带(空带和满带重叠的结果)；

满带：充满电子的能带(价带:能级最高的满带)；

空带：未填充电子的能带(导带:能级最低的空带)；

禁带：能带间的间隙；

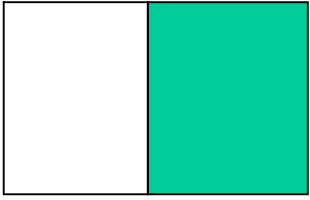
绝缘体：能级最高的满带(价带)与能级最低的空带(导带)之间的禁带宽度 $E_g > 5\text{eV}$ ；

导体：空带和满带重叠($E_g = 0$)；

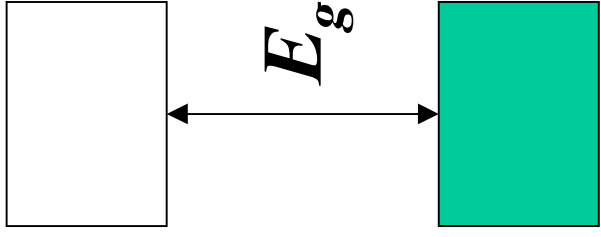
半导体： $E_g < 3\text{eV}$.

如 Si: $E_g = 1.1\text{eV}$, Ge: $E_g = 0.72\text{eV}$, GaAs: $E_g = 1.4\text{eV}$.

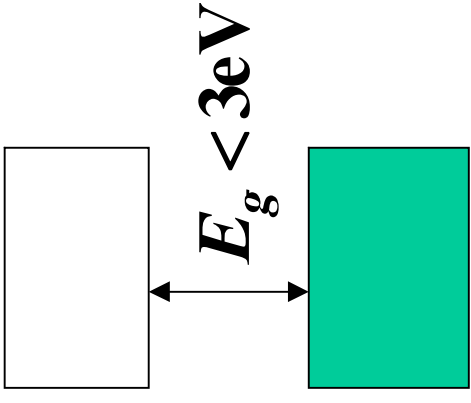
下图表示出导体，绝缘体和半导体的能带结构特征。



导体



绝缘体



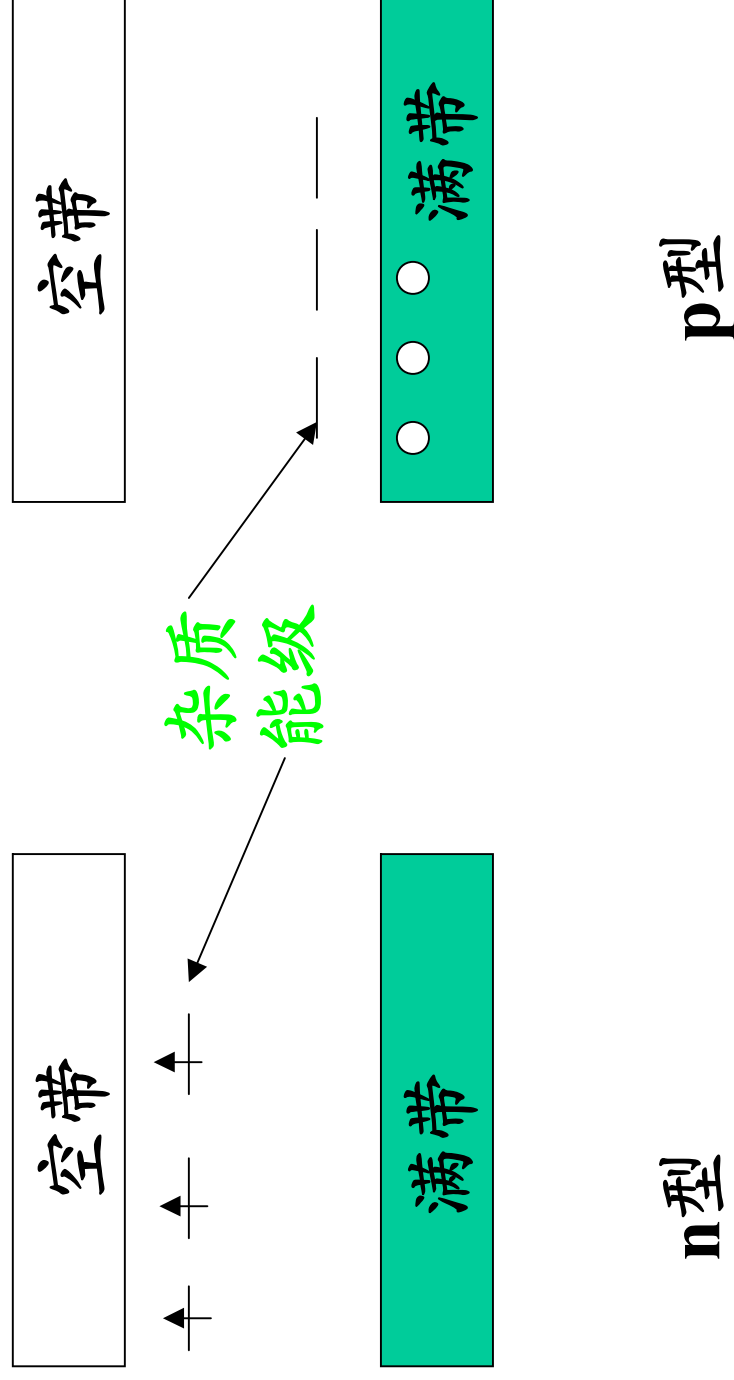
半导体

半导体掺入不同杂质，可改变性质。

在Si中掺入P，P的价电子比Si多，称n型半导体。

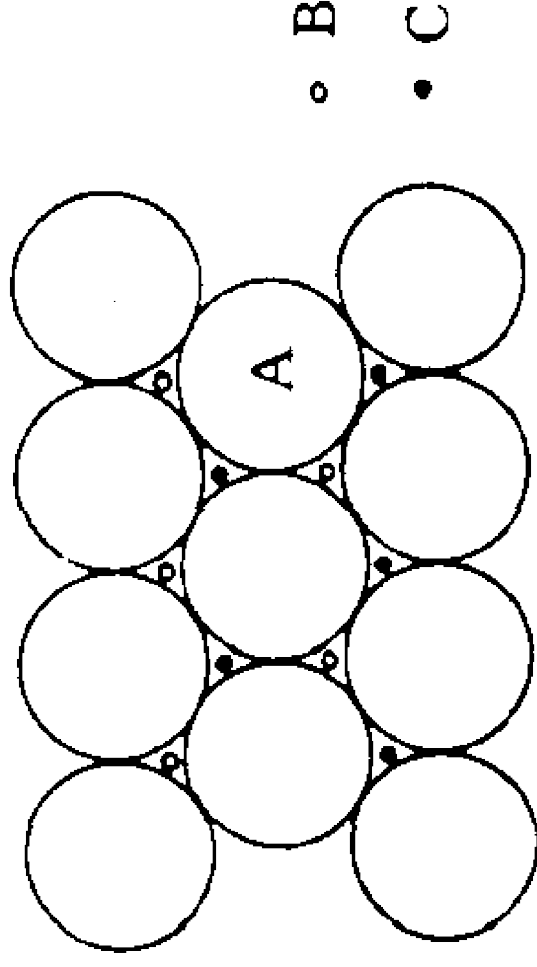
在Si中掺入Ga，Ga的价电子比Si少，称p型半导体。

下图左边示出硅中掺入磷后的能级，磷的价电子比硅多，形成n型半导体；右边示出硅中掺入镓后的能级，镓的价电子比硅少，形成p型半导体。利用这两种形式的半导体，可制作p-n结，它是生产各种晶体管的基础。



9.2 密堆积

等径圆球堆积时，每个球只与6个球接触，周围形成6个空隙，称密堆积层。平均每个球平均分到2个空隙，空隙的顶点一半朝上，一半朝下。



图中A表示球心的位置，B表示顶点向上的三角形空隙的中心位置，C表示顶点向下的三角形空隙的中心位置。

B: 第2层位于第1层的间隙处(只能占据一半的空隙);

C: 第3层位于第1层另一半的空隙处.

密堆积时, 每一个原子只能与相邻层的3个球接触, 有2种密堆积方式.

1) 立方最密堆积: **ABCABC.....**

可划出面心立方晶胞, 又称**ccp(cubic closest packing)**或**A1**型结构.

2) 六方最密堆积: **ABAB.....**

可划出六方晶胞, 又称**hcp(hexagonal closest packing)**或**A3**型结构.

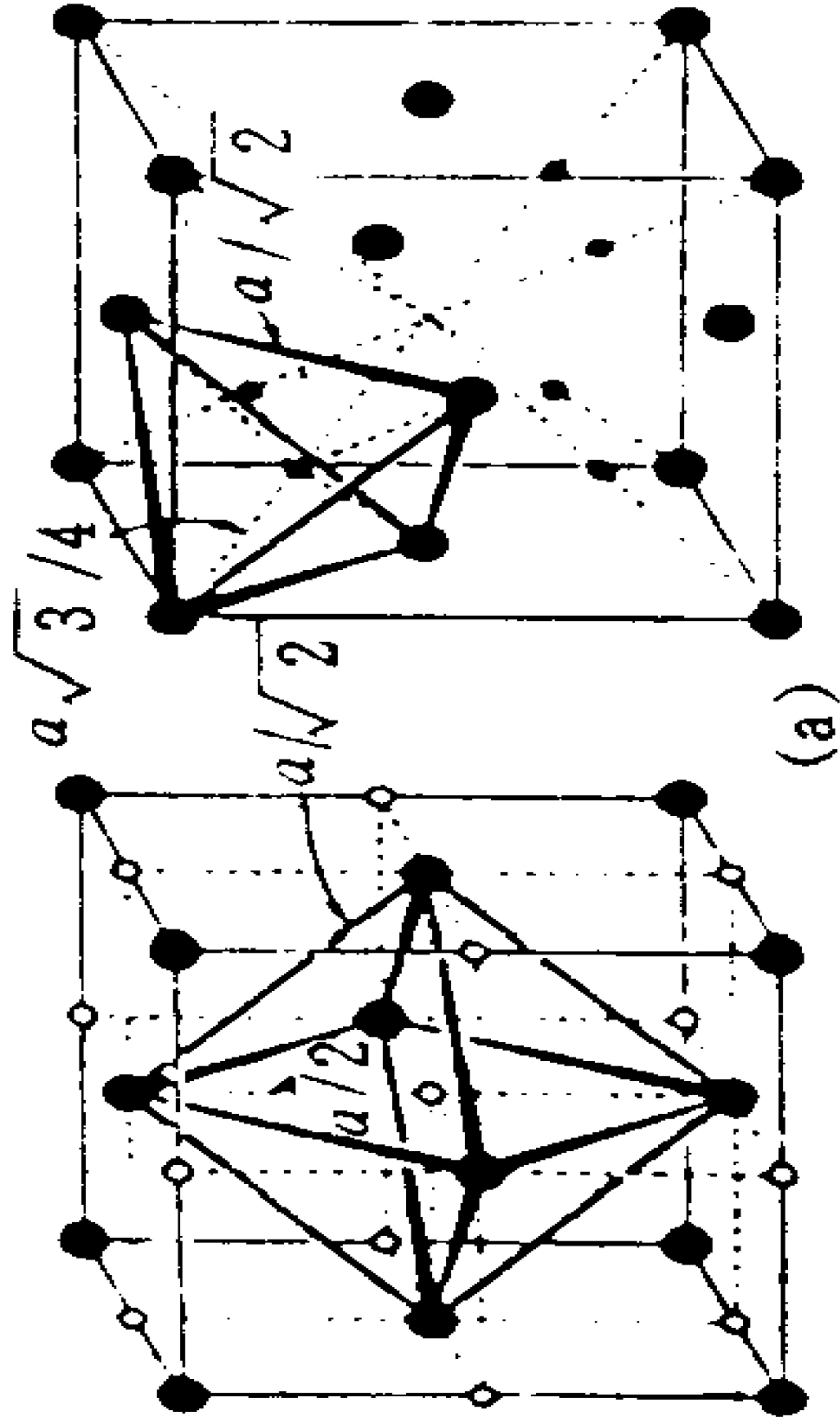
这2种结构**A1, A3**中, 配位数为**12**.

堆积系数(空间利用率)最高, 为**74.05%**.

空间利用率: 圆球体积占整个空间的百分比.

如图(a) A1型(面心立方)

● 金属原子 ○ 八面体空隙 ● 四面体空隙



设晶胞参数为 a ，球半径为 R ，
则面对角线为 $4R$ ，即：

$$a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$a^2 = 8R^2 \quad a = 2\sqrt{2}R$$

空间体积

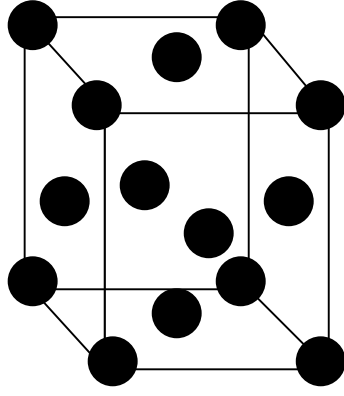
$$V_{\text{晶胞}} = a^3 = 16\sqrt{2}R^3$$

晶胞内共有4个球(顶点算
1/8，面心算1/2)：

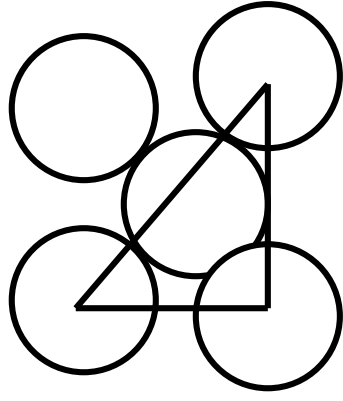
$$V_{\text{球}} = 4 \cdot \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{16}{3}\pi R^3$$

一个面

$$\text{堆积系数(空间利用率)} = \frac{V_{\text{球}}}{V_{\text{晶胞}}} = \frac{\frac{16}{3}\pi R^3}{16\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

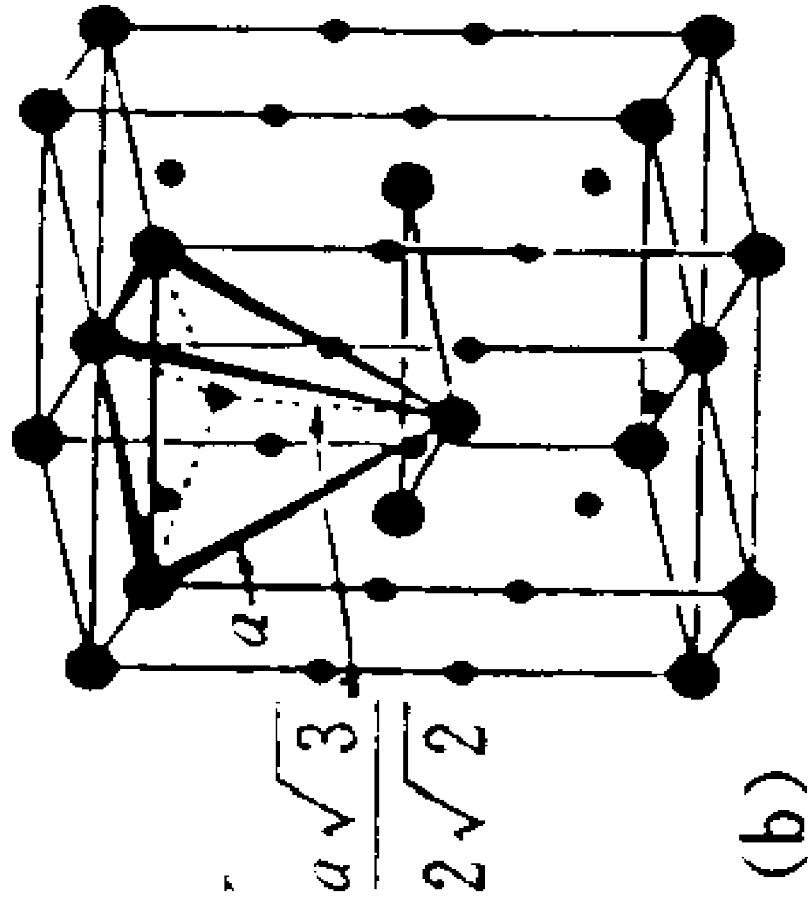
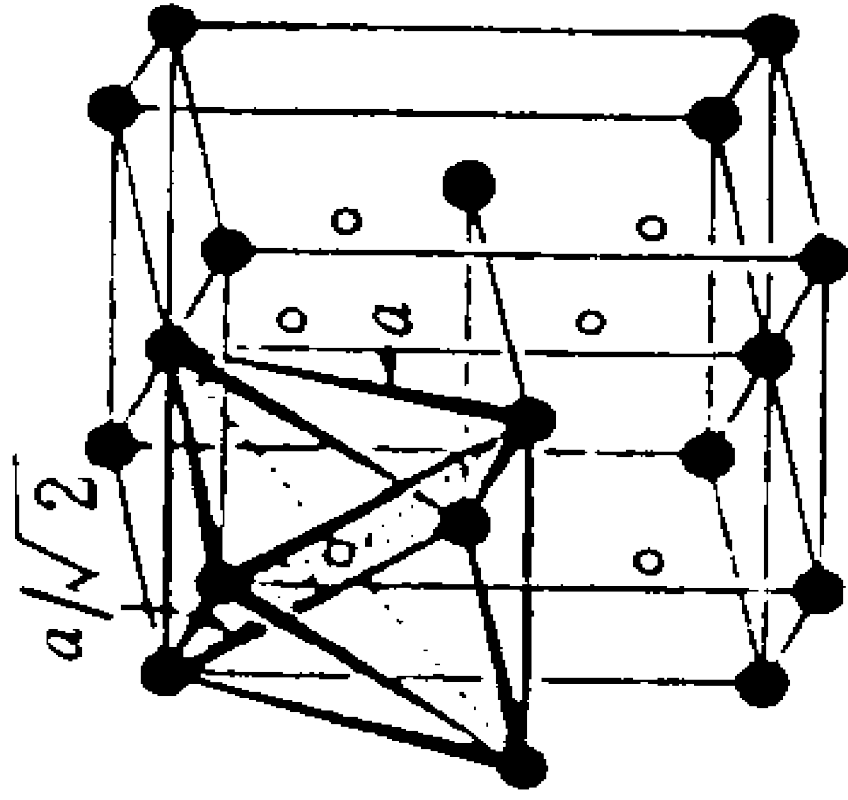


A1晶胞



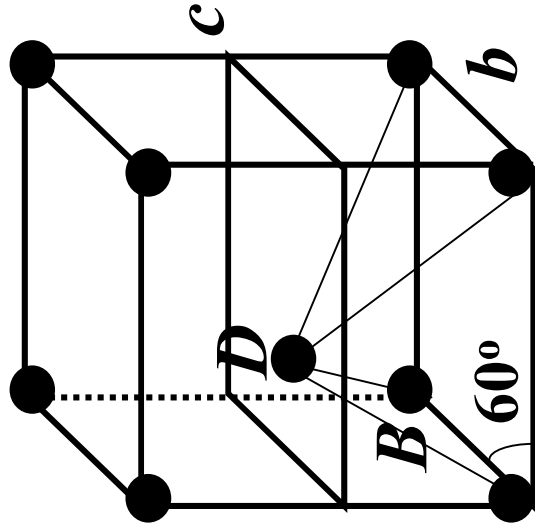
如图(b) A3型(六方晶胞)

● 金属原子 ○ 八面体空隙 ● 四面体空隙



(b)

六方晶胞中, $DABO$ 为正四面体, 正四面体的高为 $c/2$.



$$a = b = 2R$$

$$AE = a \sin 60^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

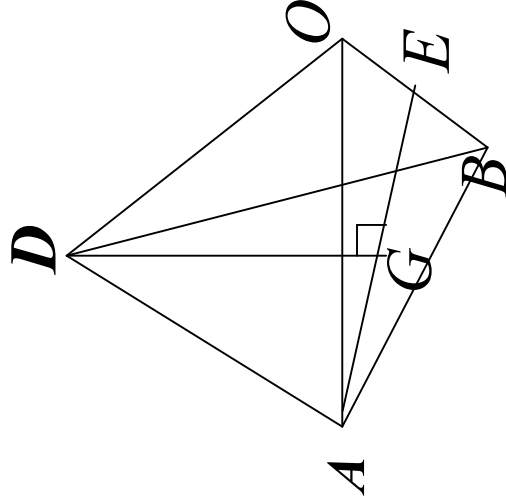
$$AG = \frac{2}{3}AE = \frac{\sqrt{3}}{3}a$$

$$DG^2 + AG^2 = AD^2 \quad (AD = a)$$

即 $DG = \frac{\sqrt{6}}{3}a$

$$\frac{c}{2} = \frac{\sqrt{6}}{3}a$$

$$c = \frac{2}{3}\sqrt{6}a = \frac{4}{3}\sqrt{6}R$$



$$S_{\text{底面积}} = a \cdot a \sin 60^\circ = 2\sqrt{3}R^2$$

$$V_{\text{晶胞}} = S \cdot c = 2\sqrt{3}R^2 \cdot \frac{4}{3}\sqrt{6}R = 8\sqrt{2}R^3$$

晶胞中有2个球(8个顶点算1个, 体内算1个):

$$\text{A3 空间利用率} = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{8\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

除A1, A3外, 金属的堆积还有体心立方堆积 bcp (body cubic packing), 又称A2型结构; 四面体堆积, 如金刚石, 灰锡, 称A4型结构. 以及A5(白锡), A6(四方晶系), A7, A10(三方晶系), A11(Ga), A12(α -Mn), A13(β -Mn)等.

金属单质的晶体结构类型见表9.2.1(p311).

晶体结构类型与价电子数, 元素电负性, 半径等密切相关.

A2空间利用率:

A2体心立方, 体对角线上3个圆球相切:

$$a^2 + a^2 + a^2 = (4R)^2$$

$$\sqrt{3}a = 4R, a = \frac{4}{\sqrt{3}}R$$

$$\text{空间利用率} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{\left(\frac{4}{\sqrt{3}}R\right)^3} = \frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 68.02\%$$

A4空间利用率:

球半径与晶胞参数关系:

$$2R = \frac{1}{4} \times \text{体对角线长}$$

$$2R = \frac{1}{4} \times \sqrt{3}a$$

$$a = \frac{8}{\sqrt{3}}R$$

一个晶胞内含有8个原子(见P₂₆₆). [8个顶点算1个, 6个面上的算3个, 体内有4个]

$$\begin{aligned} \text{空间利用率} &= \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{a^3} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi R^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}}R\right)^3} = \frac{4\sqrt{3}\pi}{64} \end{aligned}$$

$$= \frac{\sqrt{3}\pi}{16} = 34.01\% \quad (\text{正好是A2的一半})$$

金属半径的变化规律见p311.

金属半径的测定方法：用X-射线测定结果计算.

如 W 的半径测定：

X-射线结果为体心立方，且 $a = 3.163 \times 10^{-10} \text{ m}$

体对角线为 $\sqrt{3}a$ ，则 $4R = \sqrt{3}a$

$$R = \frac{\sqrt{3}}{4}a = 137 \text{ pm}$$

常见结构类型的性质

类型	A1	A2
堆积系数	74.05%	68.02%
晶系	立方	立方
晶胞型式	面心立方	体心立方
Z	4	2
坐标	$(0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
晶胞参数与球半径R的关系	面对角线上原子接触 $a = b = c = 2\sqrt{2}R$	体对角线上原子接触 $a = b = c = \frac{4}{\sqrt{3}}R$
配位数	12	8

构型	A3	A4
堆积系数	74.05%	34.01%
晶系	六方	立方
晶胞型式	简单六方	
Z	2	8
坐标	$(0,0,0)$ $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$	$(0,0,0), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}),$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}),$ $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
晶胞参数与球	$a = b = 2R$ $c = \frac{4}{3}\sqrt{6}R$	$a = b = c = \frac{8}{\sqrt{3}}R$
半径R的关系		
配位数	12	4

9.3 合金结构

合金分为金属固溶体和金属间化合物。

1 金属固溶体

a 置换固溶体

金属晶体结构中一部分原子的位置被另一种金属取代(或置换),且结构型式不发生变化,每一位置2种金属均可能占据。

或者: 每一位置占据一个统计原子。

$A_x B_{1-x}$ x : 0~1, 无限固溶体;

0< x <1, 有限固溶体。

条件: 原子半径相近, $\Delta r / r < 0.15$;

2种金属晶型相同;

电负性差 Δx 小。

b 填隙式固溶体

小原子如H, B, C, N等填入到金属的间隙之中形成的固溶体, 也称为金属间隙化合物。

c 有序化结构

置换固溶体中, 溶质原子是无规则地占据晶格中的格点(无序固溶体)。冷却时, 溶质原子的无序排列将过渡到有序排列, 占据晶格中固定的格点位置, 形成有序化结构(又称超结构)。

如当75%的Cu和25%的Au淬火处理(快速冷却)形成无序固溶体; 但在低于395°C退火处理(缓慢冷却), 形成有序化结构, 晶型由面心立方变为简单立方, 称 α 相。因此 Cu_3Au 是金属间化合物。

当50%的Cu和50%的Au在低于380°C进行退火处理, 出现四方晶系的有序化结构。CuAu金属间化合物又称 β 相。

固溶体的无序到有序的转变是一个突变过程。
395°C, 380°C 等称临界温度, 许多物理性质有反常现象。

2 金属间化合物(中间相)

当金属原子半径, 电负性及晶型相差较大时, 倾向于形成金属间化合物。

金属间化合物晶型不同于纯组分的晶型, 且不同原子占据不同的位置。

a 正常价化合物

按原子价规律形成的化合物。

如: 2价Mg和4价Pb, Sn, Ge, Si形成 Mg_2Pb , Mg_2Sn , Mg_2Ge , Mg_2Si 等。

b 电子化合物

化合物的组成、晶体结构由电子浓度决定。

电子浓度(e/a): 每个原子的平均价电子数.

e/a	21/14	21/13	21/12
结构型式	体心立方 或 β -Mn	γ 黄铜	ϵ 相 (六方密堆积)

c Laves相 (AB_2 型化合物)

[Cd ₂ Mg]	C ₁₅	面心立方
[MgZn ₂]	C ₁₄	密排六方
[MgNi ₂]	C ₃₆	密排六方

附:

[NaCl]	B1
[β -CuZn]	B2 (简单立方)
[ZnS]	B3