

无机材料基础

李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第 2 章 晶体几何基础

本章学习要求：

- ① **了解**：晶体的结构与描述方式(晶体结构几何描述)[主要在《晶体学基础》课程中学习]；了解典型材料的结构特征。
- ② **理解和掌握**：晶体结构中的多面体(四面体和八面体)选取、多面体间隙及其含义。
- ③ 利用“多面体”的特点**了解**无机非金属材料的结构，达到初步分析能力。

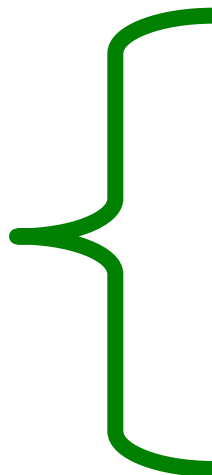


1 晶体的概念与含义

1.1 晶体的概念

晶体 是内部质点(原子、离子或离子团)在三维空间作周期性重复排列的固体，即晶体是具有规则格子构造的固体。

固体的结构



非晶体结构

单晶体结构

多晶体结构

准晶体结构



1 晶体的概念与含义

1.1 晶体的概念

在几何结晶学中，把晶体内部的原子、离子或原子集团等结构基元抽象成**几何的点**，
实际晶体就可以用三维点阵代替，
晶体的结构可以看成是由几何点阵组成的具有空间格子构造的固体。

固定熔点：在熔化过程中，晶态固体的长程有序解体，此时对应一定的温度。

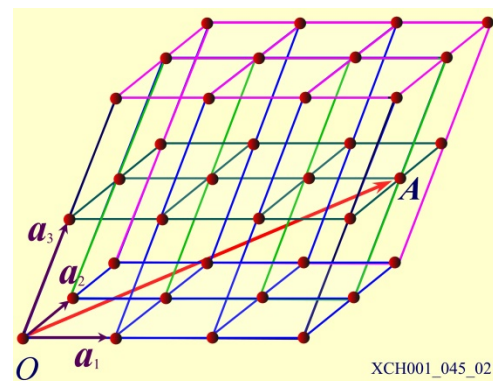
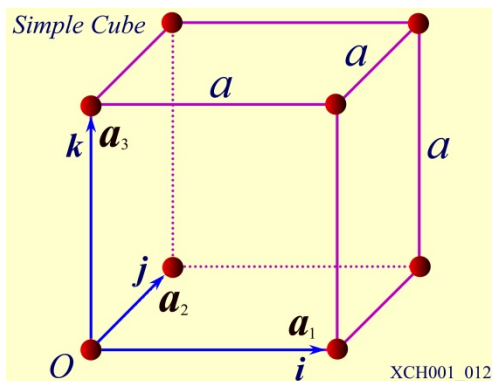
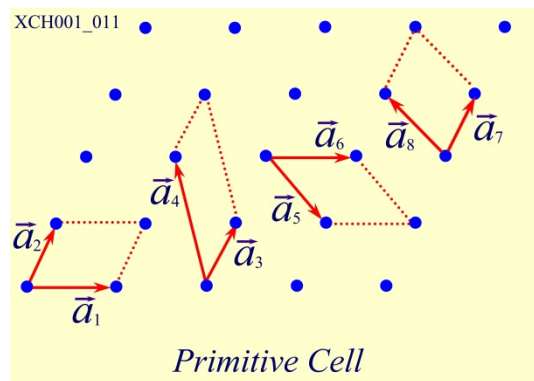


1 晶体的概念与含义

1.2 晶体中的等同点

晶体结构中在同一取向上几何环境和物质环境皆相同的点称为**等同点**。

在同一晶体中可以找出无穷多类等同点，每一类等同点集合而成相同图形。

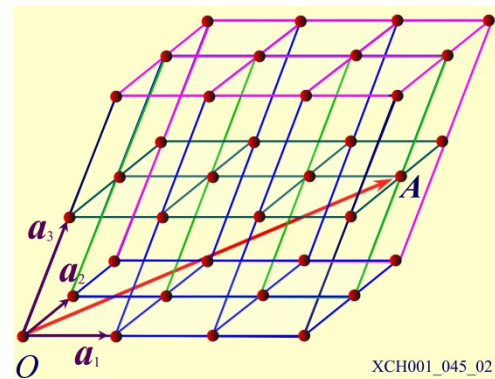


1 晶体的概念与含义

1.3 空间点阵与晶胞

为了便于分析研究晶体中质点的排列规律性，可先将实际晶体结构看成完整无缺的理想晶体并简化，将其中每个质点抽象为规则排列于空间的几何点，称之为**阵点**。

这些阵点在空间呈周期性规则排列并具有完全相同的周围环境。这种由它们在三维空间规则排列的阵列称为**空间点阵**，简称**点阵**。



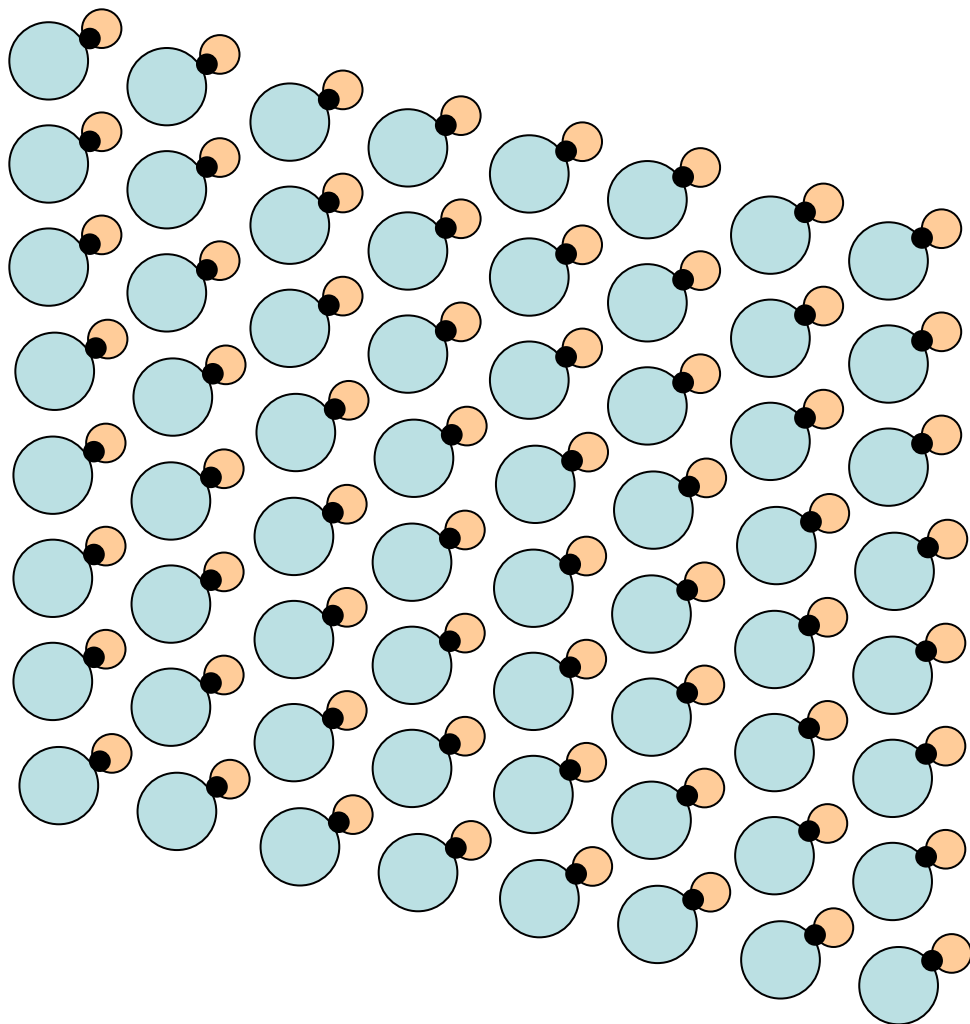
XCH001_045_02



1 晶体的概念与含义

1.3 空间点阵与晶胞

- 点阵反映晶体结构的平移对称
- 点阵是抽象的几何图形
- 点阵中每个阵点的周围环境均相同



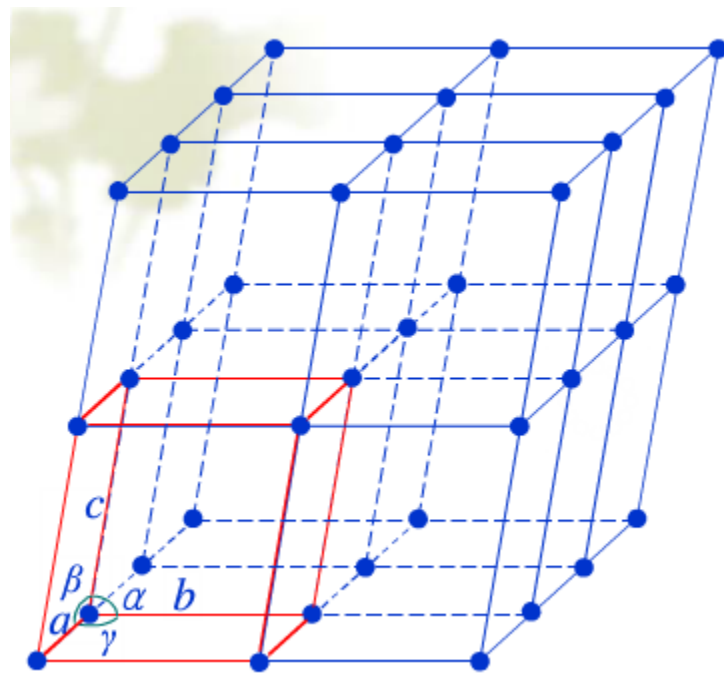
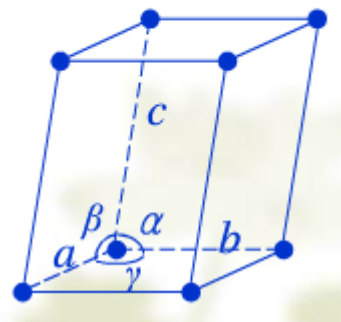
1 晶体的概念与含义

1.3 空间点阵与晶胞

具有代表性的基本单元（最小平行六面体）作为点的组成单元，称为**晶胞 (Unit Cell)**。

将晶胞作三维的重复堆砌就构成了**空间点阵**。

晶胞

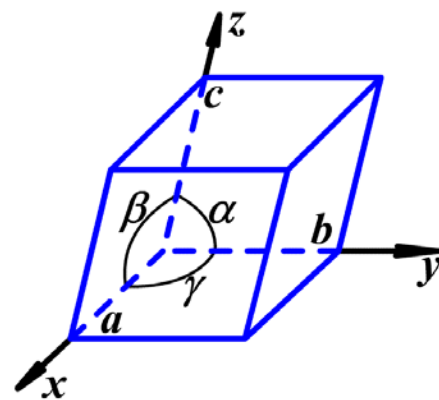
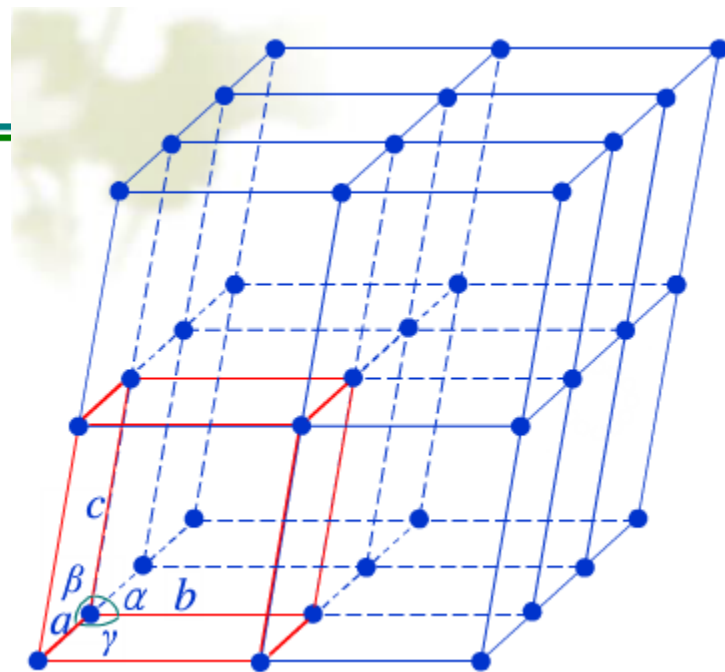


1 晶体的概念与含义

1.3 空间点阵与晶胞

选取晶胞的原则

- I) 选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性；
- II) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；
- III) 当平行六面体的棱角存在直角时，直角的数目应最多；
- IV) 在满足上条件，晶胞应具有最小的体积。



1 晶体的概念与含义

1.3 空间点阵与晶

由此，获得
7个晶系、14
种空间格子

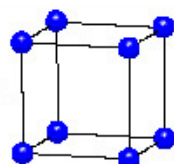
CUBIC

立方

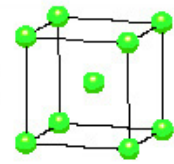
$$a = b = c$$

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

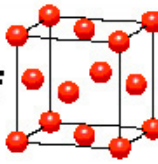
P



I



F

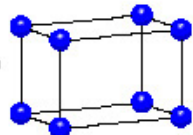


TETRAGONAL

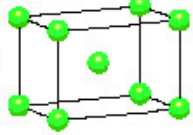
$$a = b \neq c$$

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

P



I



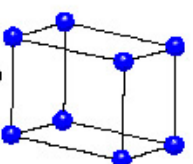
正交

ORTHORHOMBIC

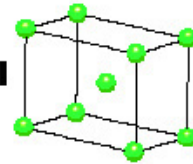
$$a \neq b \neq c$$

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

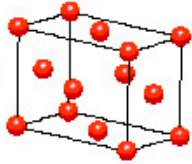
P



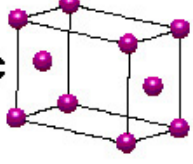
I



F



C



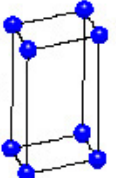
HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

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

$$\gamma = 120^\circ$$

P



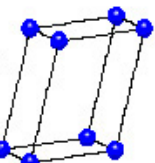
MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

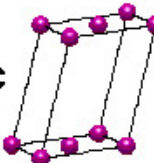
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

P



C



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

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

P

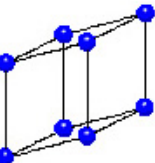


TRIGONAL

$$a = b = c$$

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

P



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

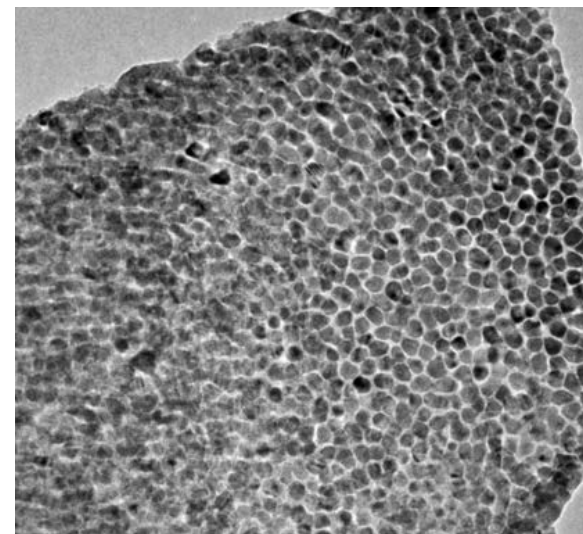
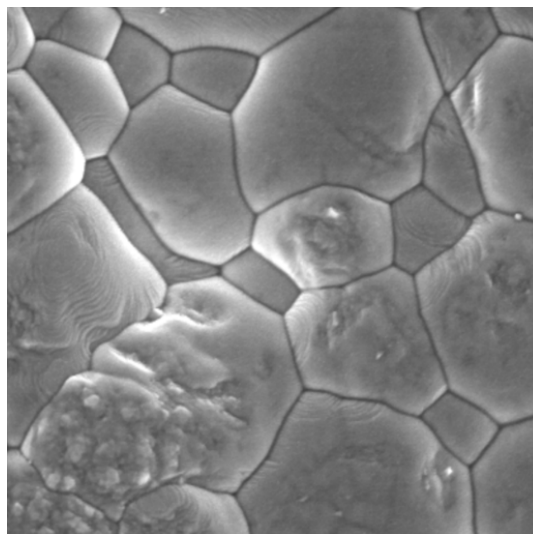
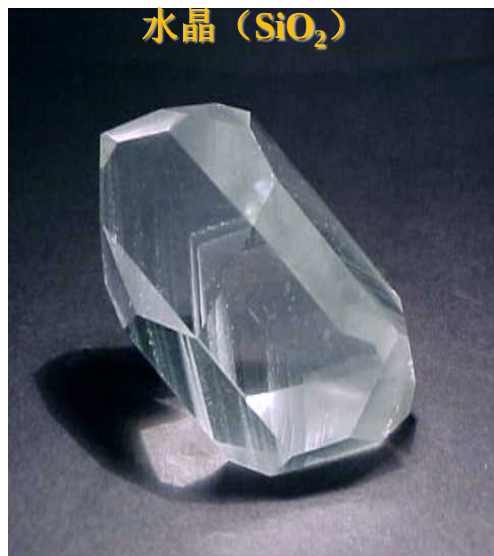
7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

1 晶体的概念与含义

1.4 单晶体与多晶体

- **单晶**：具有完整晶体外形（晶棱，晶面完备）的单个颗粒，颗粒内部的晶格是周期排列。
- **多晶体**：由两个以上的同种或异种单晶组成的结晶物质，各单晶通过晶界结合在一起。多晶体可由成千上万的晶粒构成，没有单晶所特有的各向异性特征。



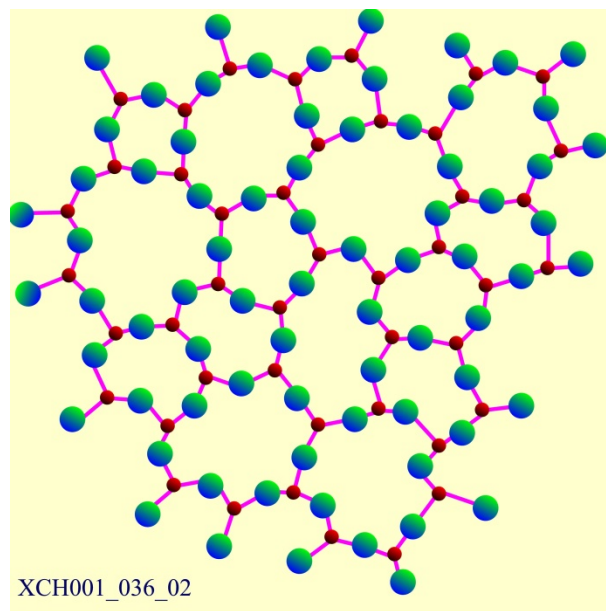
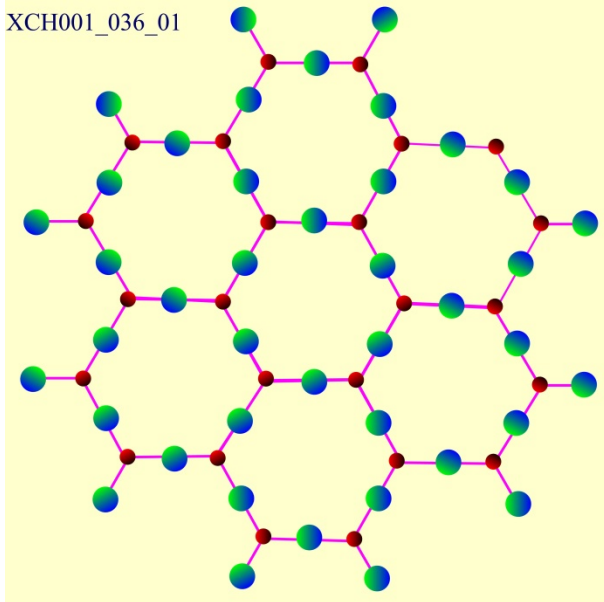
1 晶体的概念与含义

1.5 非晶体

非晶体结构：不具有长程有序（原子排列长程无序）。
有此排列结构的材料为非晶体。

在凝结过程中不经过结晶的阶段，非晶体中分子与分子的结合是无规则的。

XCH001_036_01



XCH001_036_02

Be₂O₃晶体与Be₂O₃玻璃的内部结构



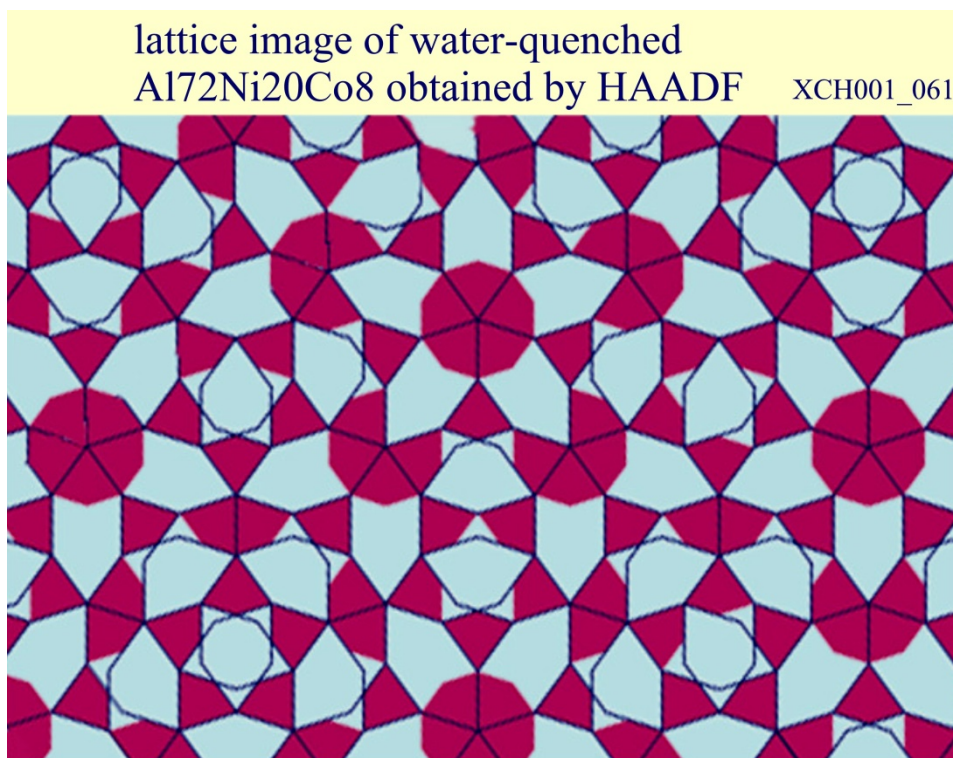
1 晶体的概念与含义

1.6 准晶体

准晶体：1984 年Shechtman用快速冷却方法制备的AlMn准晶，结构有别于晶体和非晶体。

存在5重对称轴

Lattice image of water-quenched $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{20}\text{Co}_8$ obtained by the High Angle Annular Dark Field (HAADF)



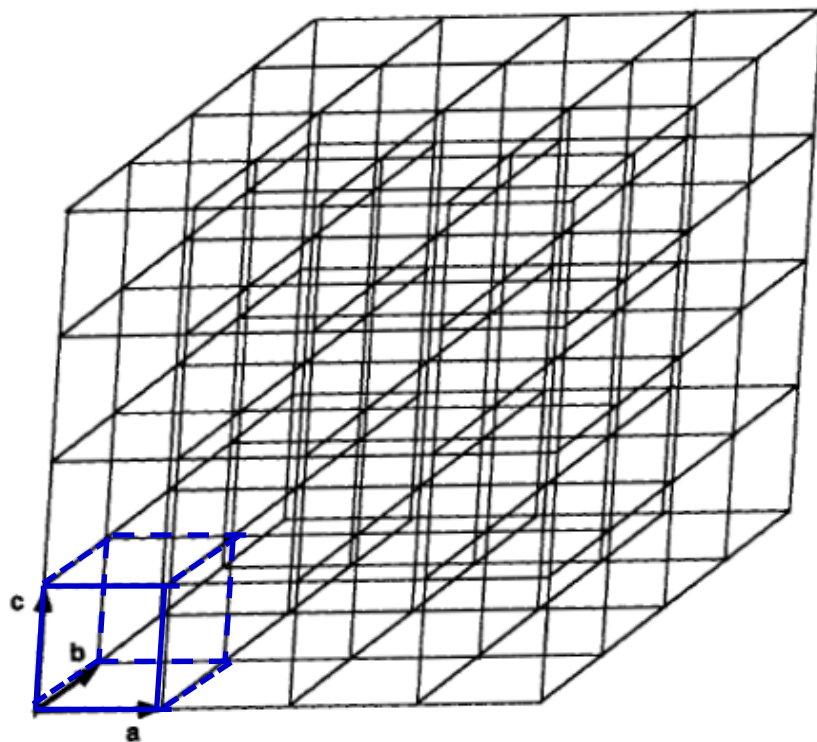
2 晶体的布喇菲空间点阵学说

点阵学说概括了晶体结构的周期性

晶体由基元沿空间三个不同方向，各按一定的距离周期性地平移而构成，基元每一平移距离称为**周期**。

在一定方向有着一定周期，不同方向上周期一般不相同。

基元平移结果：点阵中每个结点周围情况都一样。



2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞(重复单元)的选取规则

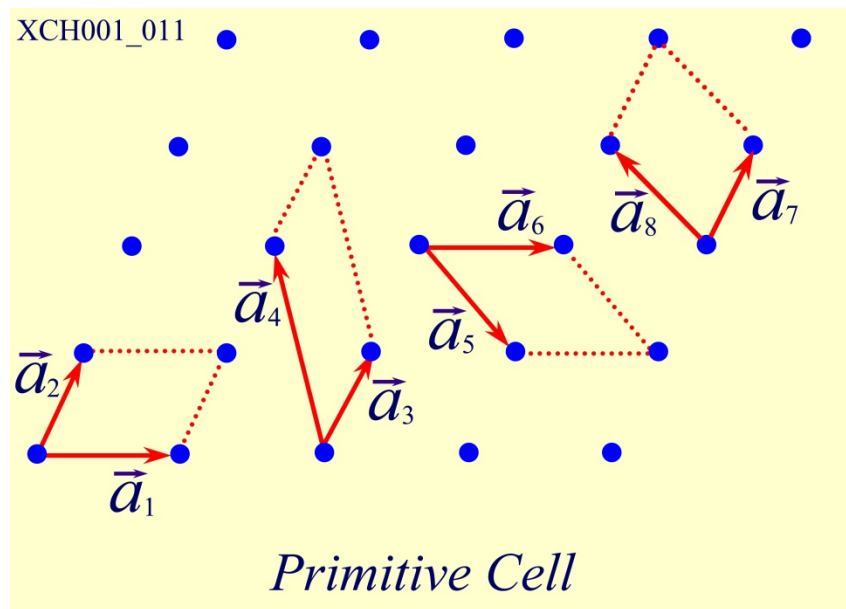
反映周期性特征

反映对称性特征

晶体都具有自己特殊对称性。

原胞边长总是一个周期，并各沿三个晶轴方向；

晶胞体积为原胞体积的整数倍数。



2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞和基矢

晶格共同特点：周期性，可以用原胞和基矢来描述

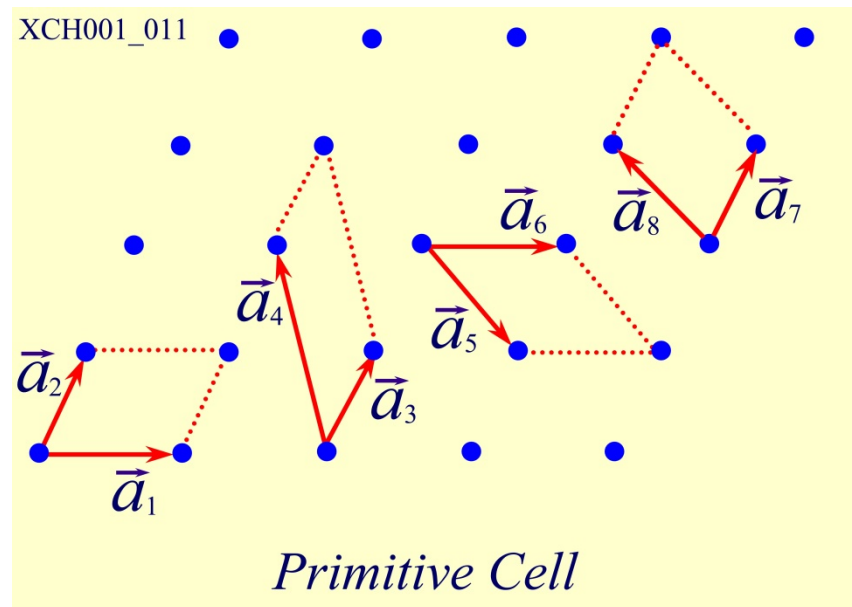
原胞：一个晶格中最小重复单元

基矢：原胞的边矢量

三维晶格的重复单元是平行六面体

重复单元的边长矢量

$$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$$



2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞与单胞

单胞：为了反映晶格的对称性，常取最小重复单元的几倍作为重复单元

单胞的边在晶轴方向，边长等于该方向上的一个周期

—— 代表单胞三个边的矢量称为**单胞的基矢**

单胞基矢 $a\ b\ c$

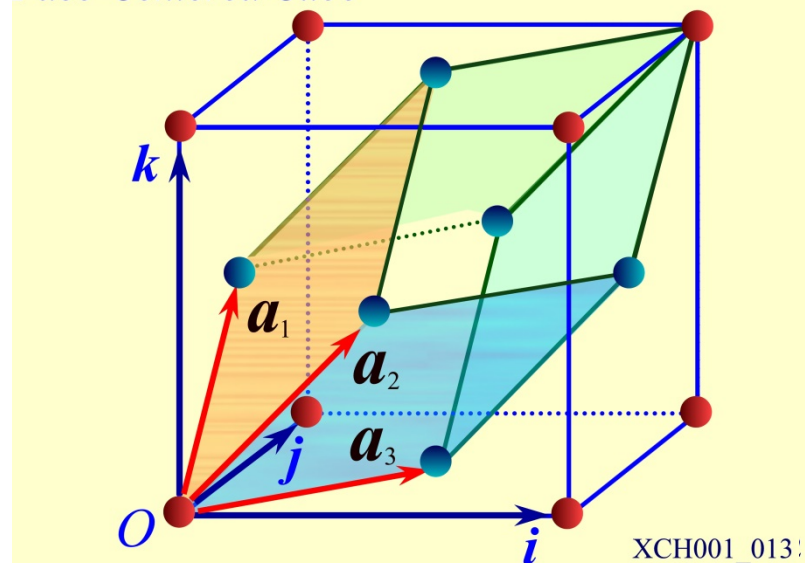
一些情况下，单胞就是原胞

一些情况下，单胞不是原胞

简单立方晶格——单胞是原胞

面心立方晶格——单胞不是原胞

Face-Centered Cube



XCH001_013



中南大学
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞与单胞

面心立方晶格

原胞基矢 $\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(\bar{j} + \bar{k})$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\bar{k} + \bar{i})$$

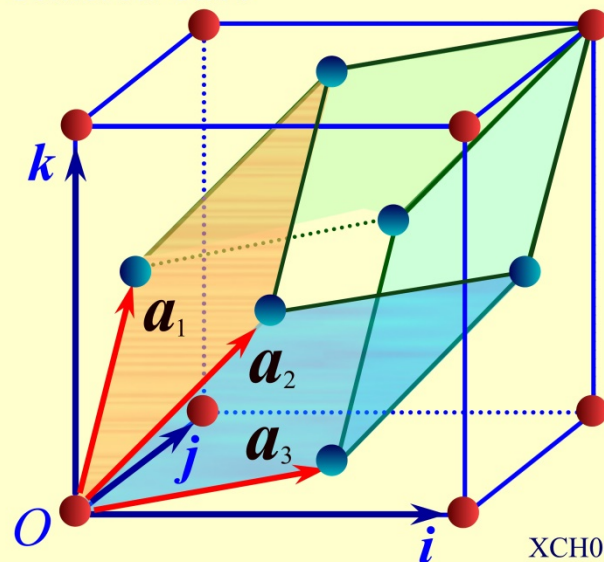
$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\bar{i} + \bar{j})$$

原胞的体积 $V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$

单胞基矢 $\bar{a} = a\bar{i}, \bar{b} = a\bar{j}, \bar{c} = a\bar{k}$

单胞的体积 $V = \bar{a} \cdot (\bar{b} \times \bar{c}) = a^3$

Face-Centered Cube



XCH001_013



2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞与单胞

简单立方晶格

—— 原胞为简单立方晶格的立方单元

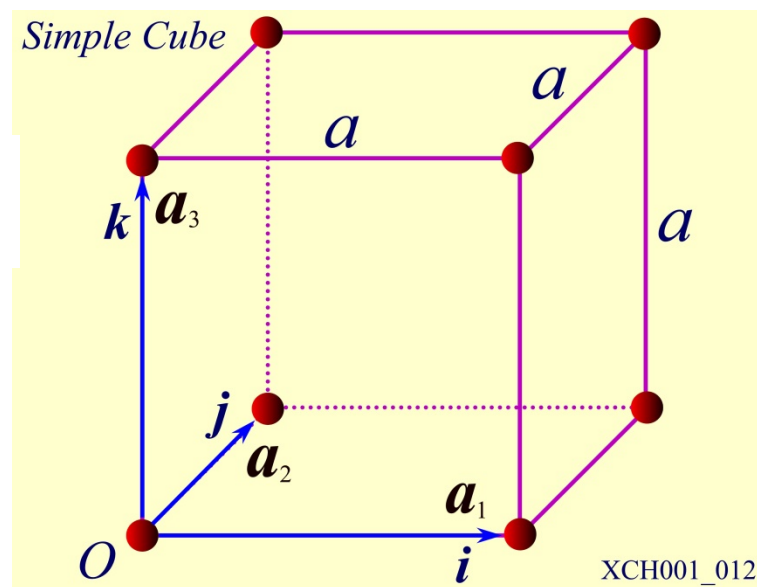
基矢

$$\bar{a}_1 = a\bar{i}, \bar{a}_2 = a\bar{j}, \bar{a}_3 = a\bar{k}$$

原胞体积

$$V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = a^3$$

—— 原胞中只包含一个原子



2 晶体的布喇菲空间点阵学说

原胞与单胞

体心立方晶格

由立方体的中心到三个顶点引三个基矢

$$\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$$

基矢 $\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(-\bar{i} + \bar{j} + \bar{k})$

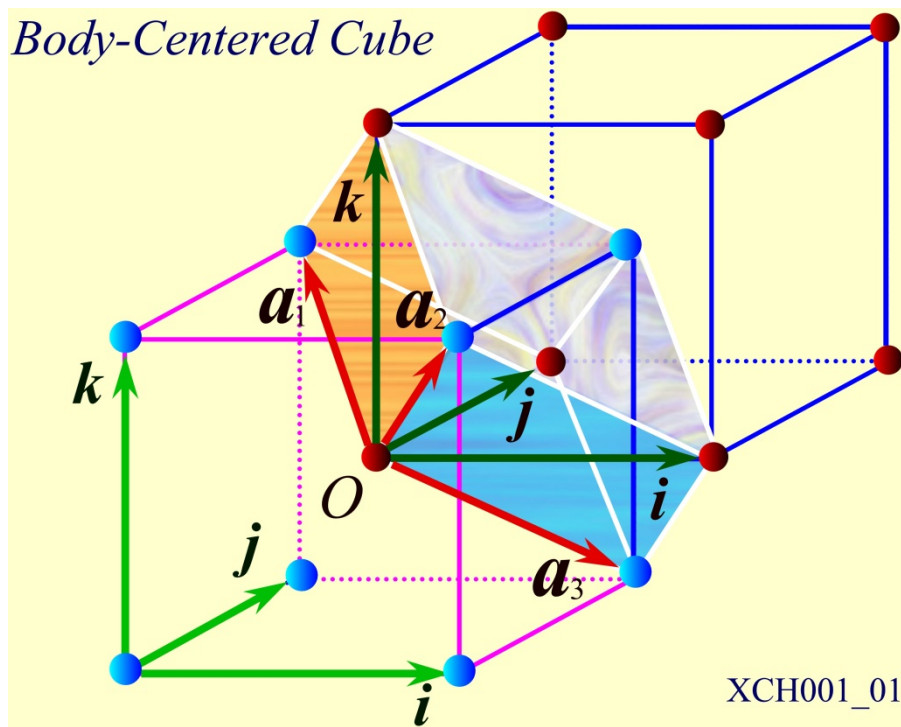
$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\bar{i} - \bar{j} + \bar{k})$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\bar{i} - \bar{j} - \bar{k})$$

原胞体积

$$V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{1}{2} a^3$$

——原胞的体积为单胞的一半



XCH001_014



中南大学
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

2 晶体的布喇菲空间点阵学说

晶格的周期性

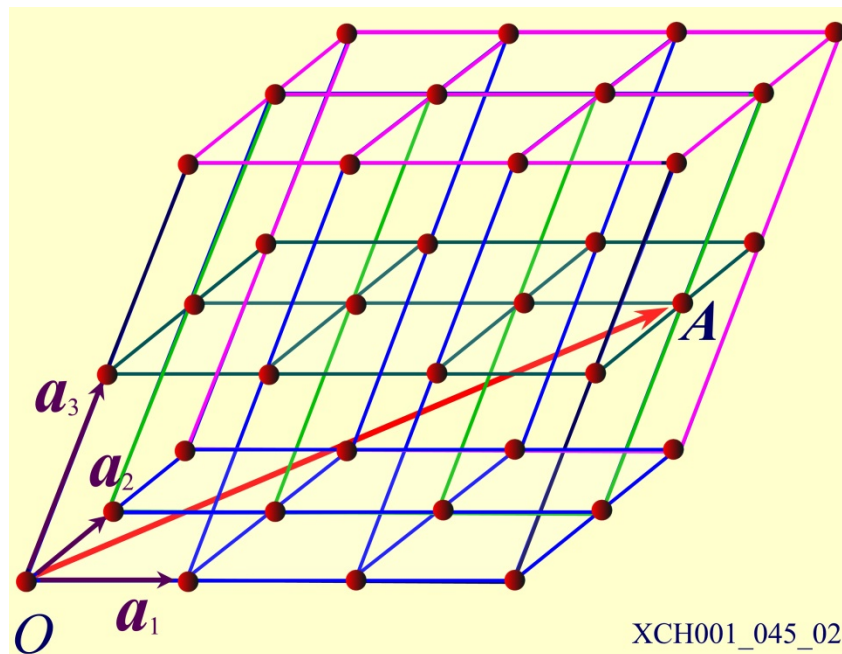
三维格子的周期性可用数学的形式表示如下：

$$\Gamma(r) = \Gamma(r + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3)$$

$\mathbf{r}$ 为重复单元中任意处的矢量；

Γ 为晶格中任意物理量；

l_1, l_2, l_3 是整数， $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是重复单元的边长矢量。



XCH001_045_02



中南大学
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

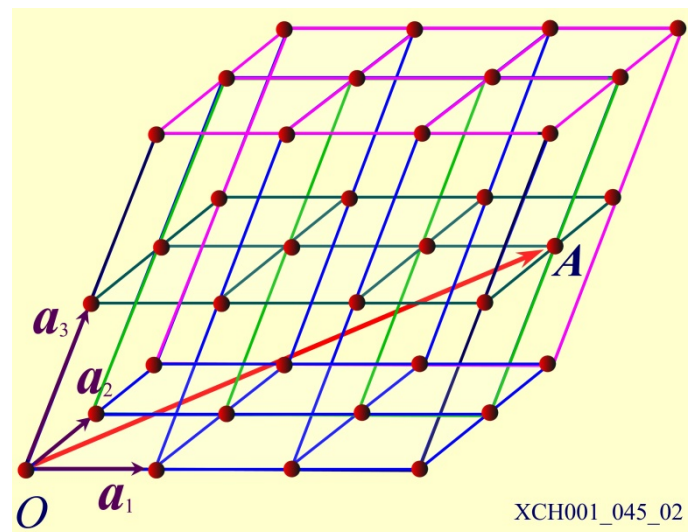
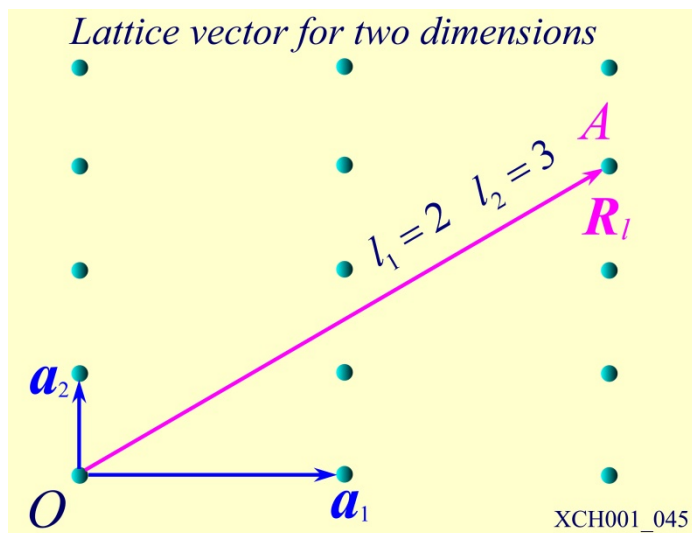
2 晶体的布喇菲空间点阵学说

晶格的周期性

简单晶格，任一原子A的位矢 $\bar{R}_l = l_1 \bar{a}_1 + l_2 \bar{a}_2 + l_3 \bar{a}_3$

$$\bar{R}_l = 2\bar{a}_1 + 3\bar{a}_2$$

$$\bar{R}_l = 3\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3$$



3 金属及合金相的晶体结构

3.1 元素的晶体结构

前面我们讨论了晶体结构的共性，即：晶体的点阵类型、周期性等问题。

接下来，我们具体分析元素特别是金属与合金的晶体结构。

参照元素周期表，有助于全面地了解元素的晶体结构。



3 金属及合金相的晶体结构

3.1 元素的晶体结构

IA		IIA																IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
3 ^{A2} A1 Li ^{A3}	4 ^(A2) A3 Be	1^{A3} H^{A1} 2^(A3) He^(A2)														5 ^H T B ^R	6 ^R H C ^{A4}	7 ^H C N	8 ^C (R) O	9 F	10 ^{A1} Ne		
11 ^{A2} A3 Na	12 ^{A3} Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	← VIII →				IB	IIB	Al ^{A1}	Si ^{A4}	15 ^C O P ^C	16 ^O M S ^R	17 ^{A1} A3 Cl ^{A2}	18 ^{A1} Ar					
19 ^{A2} K	20 ^{A2} A1 Ca	21 ^(A2) A3 Sc	22 ^{A2} A3 Ti	23 ^{A2} V	24 ^(A1) A2 Cr	25 ^{A2} A1 C Mn ^C	26 ^{A2} A1 A2 Fe ^{A2}	27 ^{A1} Co	28 ^{A1} Ni	29 ^{A1} Cu	30 ^{A3} Zn	31 ^O Ga	32 ^{A4} Ge	33 ^{A7} As	34 ^{A8} M Se ^M	35 ^O Br	36 ^{A1} Kr						
37 ^{A2} Rb	38 ^{A2} A3 A1 Sr	39 ^{A2} A3 Y	40 ^{A2} A3 Zr	41 ^{A2} Nb	42 ^{A2} Mo	43 ^{A3} Tc	44 ^{A3} Ru	45 ^{A1} Rh	46 ^{A1} Pd	47 ^{A1} Ag	48 ^{A3} Cd	49 ^{A6} In	50 ^{A5} A4 Sn ^{A4}	51 ^{A7} Sb	52 ^{A8} Te	53 ^O I	54 ^{A1} Xe						
55 ^{A2} Cs	56 ^{A2} (T) (H) Ba	57 ^{A2} A1 H La	72 ^{A2} A3 Hf	73 ^{A2} Ta	74 ^{A2} W	75 ^{A3} Re	76 ^{A3} Os	77 ^{A1} Ir	78 ^{A1} Pt	79 ^{A1} Au	80 ^R T Hg	81 ^{A2} A3 Tl	82 ^{A1} Pb	83 ^{A7} Bi	84 ^R C Po	85 ^{A1} At	86 ^{A1} Rn						
87 ^{A2} Fr	88 ^{A1} Ra	89 ^{A1} Ac	第一类 ← → 第二类 ← → 第三类																				
58 ^{A2} A1 H Ce	59 ^{A2} H Pr	60 ^{A2} H Nd	61 ^{A2} Pm	62 ^(A2) R Sm	63 ^{A2} Eu	64 ^(A2) A3 Gd	65 ^(A2) A3 Tb	66 ^(?) A3 Dy	67 ^(?) A3 Ho	68 ^{A3} Er	69 ^{A3} Tu	70 ^{A2} A1 Yb	71 ^(?) A3 Lu										
90 ^{A2} A1 Th	91 ^{A1} Pa ^T	92 ^{A2} T O U	93 ^{A2} T O Np	94 ^{A2} T A1 O M M Pu	95 ^H Am	96 ^{A1} Cm	97 ^{A1} Bk	98 ^{A1} Cf	99 ^{A1} Es	100 ^{A1} Fm	101 ^{A1} Md	102 ^{A1} No	103 ^{A1} Lr										



3 金属及合金相的晶体结构

按晶体结构类型，周期表中的元素可分为三大类

第二类包括8个金属元素，其晶体结构和第一类有些不同：

□ **铍、镉** 虽为A3结构，但已有些变化，其c/a较大；

□ **铈和铅** 的结构和第一类相同，但原子的离子化不完全，原子间距也比典型金属大；

□ **汞和锡** 的结构比较复杂，而镱则具有复杂的正交结构。

IIIA IVA VA VIA VIIA 0

	$\begin{matrix} 5H \\ T \\ B^R \end{matrix}$	$\begin{matrix} 6R \\ H \\ C^{A4} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 7H \\ C \\ N \end{matrix}$	$\begin{matrix} 8C \\ (R) \\ O \end{matrix}$	9 F	10 $\begin{matrix} A1 \\ Ne \end{matrix}$	
IIB	13 Al $\begin{matrix} A1 \end{matrix}$	14 $\begin{matrix} A4 \\ Si \end{matrix}$	15 $\begin{matrix} C \\ O \\ P^C \end{matrix}$	16 $\begin{matrix} O \\ M \\ S^R \end{matrix}$	17 $\begin{matrix} A1 \\ A3 \\ Cl^{A2} \end{matrix}$	18 $\begin{matrix} A1 \\ Ar \end{matrix}$	
	30 Zn $\begin{matrix} A3 \end{matrix}$	31 Ga $\begin{matrix} O \end{matrix}$	32 Ge $\begin{matrix} A4 \end{matrix}$	33 As $\begin{matrix} A7 \end{matrix}$	34 $\begin{matrix} A8 \\ Se^M \end{matrix}$	35 Br $\begin{matrix} O \end{matrix}$	36 Kr $\begin{matrix} A1 \end{matrix}$
	48 Cd $\begin{matrix} A3 \end{matrix}$	49 In $\begin{matrix} A6 \end{matrix}$	50 $\begin{matrix} A5 \\ Sn^{A4} \end{matrix}$	51 Sb $\begin{matrix} A7 \end{matrix}$	52 Te $\begin{matrix} A8 \end{matrix}$	53 I $\begin{matrix} O \end{matrix}$	54 Xe $\begin{matrix} A1 \end{matrix}$
	80 $\begin{matrix} R \\ T \\ Hg \end{matrix}$	81 $\begin{matrix} A2 \\ Tl^{A3} \end{matrix}$	82 Pb $\begin{matrix} A1 \end{matrix}$	83 Bi $\begin{matrix} A7 \end{matrix}$	84 $\begin{matrix} R \\ C \\ Po \end{matrix}$	85 At	86 Rn
← 第二类 →				← 第三类 →			
	66 $\begin{matrix} (?) \\ A3 \\ Dy \end{matrix}$	67 $\begin{matrix} (?) \\ A3 \\ Ho \end{matrix}$	68 Er $\begin{matrix} A3 \end{matrix}$	69 Tu $\begin{matrix} A3 \end{matrix}$	70 $\begin{matrix} A2 \\ A1 \\ Yb \end{matrix}$	91 $\begin{matrix} (?) \\ A3 \\ Lu \end{matrix}$	
	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Th ^{A2} _{A1}	Pa ^T	U ^{A2} _T O	Np ^{A2} _T O	Pu ^{A2} _T O ^{A1} M ^M	Am ^H	Cm	Bk
--------------------------------	-----------------	-----------------------------------	------------------------------------	--	-----------------	----	----



3 金属及合金相的晶体结构

按晶体结构类型，周期表中的元素可分为三大类

IA	IIA		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
3^{A2}_{A1} Li^{A3} 11^{A2}_{A3} Na	4^(A2)_{A3} Be 12^{A3} Mg	1^{A3}_{A1} H 2^(A3)_(A2) He	5^H_T B^R 13^{A1} Al	6^R_H C^{A4} 14^{A4} Si 32^{A4} Ge 50^{A5}_{A4} Sn^{A4} 82^{A1} Pb	7^H_C N 15^C_O P^C 33^{A7} As 51^{A7} Sb 83^{A7} Bi	8^C_(R) O 16^O_M S^R 34^{A8} Se^M 52^{A8} Te 84^R_C Po	9 F 17^{A1}_{A3} Cl^{A2} 35 Br^O 53 I^O 85 At	10^{A1} Ne 18^{A1} Ar 36^{A1} Kr 54^{A1} Xe 86 Rn
					类 →	← 第三类		
					68 ^{A3} Er	69 ^{A3} Tu	70 ^{A2} _{A1} Yb	91 ^(?) _{A3} Lu
					100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

第三类多数为非金属元素，也包括少数亚金属，如硅、锗、锑、铋等，这类元素多数具有复杂的晶体结构。



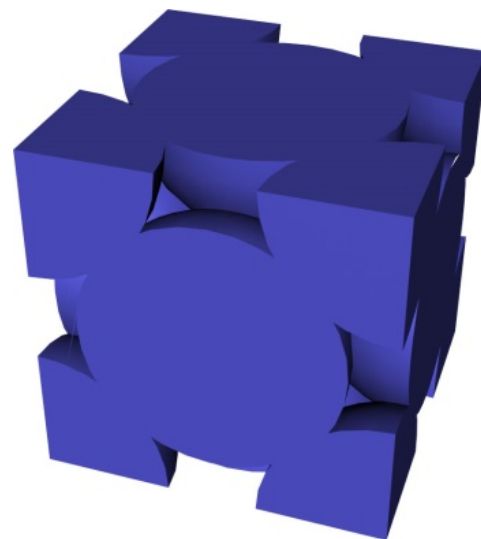
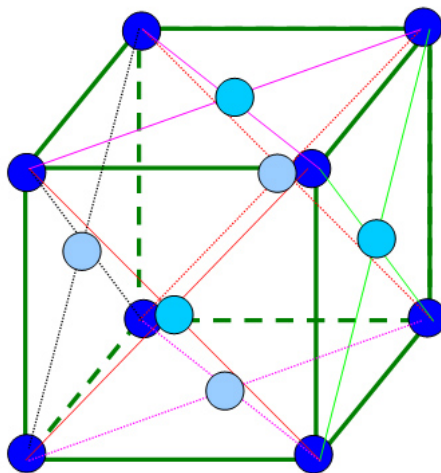
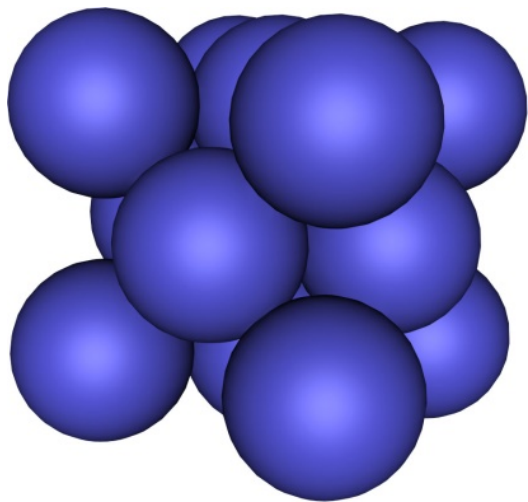
3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

绝大多数典型金属都具有高对称性的简单晶体点阵。
最典型的是面心立方点阵、体心立方点阵和密排六方点阵。

1. 面心立方结构及其结构特征：

在元素周期表中约有20种金属具有这种晶体结构。



3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

1、面心立方结构及其结构特征：

(1) 晶胞中原子数： $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

(2) 点阵常数：晶胞大小是用点阵常数来衡量的，它是表征物质晶体结构的一项基本参数。对于立方晶系，点阵常数只用晶胞的棱边长度a一个数值。

常见FCC结构金属点阵常数和原子间距

金 属	Al	γ -Fe	β -Co	Ni	Cu	Rh	Pt	Ag	Au
点阵常数 $a(\text{\AA})$	4.0496	3.6468 (916°C)	3.544	3.5236	3.6147	3.8044	3.9239	4.0857	4.0788
原子间距 $d(\text{\AA})$	2.8683	2.579 (916°C)	2.506	2.492	2.556	2.690	2.775	2.889	2.884

注：在面心立方晶胞中，a并不是原子间的最近距离，沿其面对角线<110>方向原子排列最密集，故最近原子间距 $d = \frac{\sqrt{2}}{2}a$



3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

1. 面心立方结构及其结构特征：

(3) 配位数和致密度

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关。为了定量地表示原子排列的紧密程度，通常应用配位数和致密度这两个参数。

①配位数：是指晶体结构中，与任一原子最近邻并且等距离？的原子数。面心立方结构的配位数是12。

②致密度：可把金属晶体中的原子看作是直径相等的刚球，原子排列的密集程度可以用刚球所占空间的体积百分数来表示，称为致密度。如以一个晶胞来计算，致密度K就等于晶胞中原子所占体积 nv 与晶胞体积 V 之比，即

$$K = nv/V$$



3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

1. 面心立方结构及其结构特征：

(3) 配位数和致密度

对面心立方结构来说，面对角线上相邻的原子彼此接触，因此刚球的直径就等于最近邻原子间距 d 。 $n=4$ ，故致密度为：

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{4 \times \frac{1}{6} \pi d^3}{a^3} = 0.74 \text{ 或 } 74\%$$

表明，面心立方结构的晶体中，有74%的体积为原子所占据，其余26%则为空隙体积。

注：这与固态物质宏观致密度的概念有些差异



3 金属及合金相的晶体结构

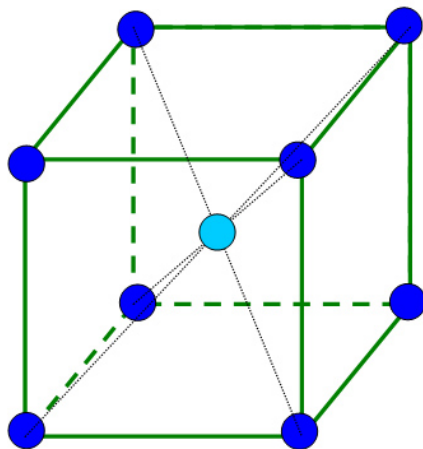
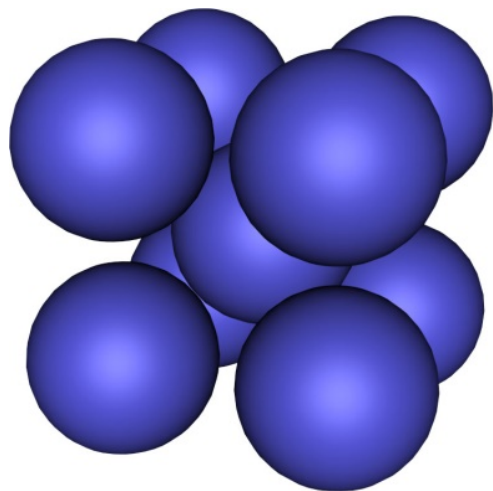
3.2 典型金属的晶体结构

2. 体心立方结构及其结构特征：

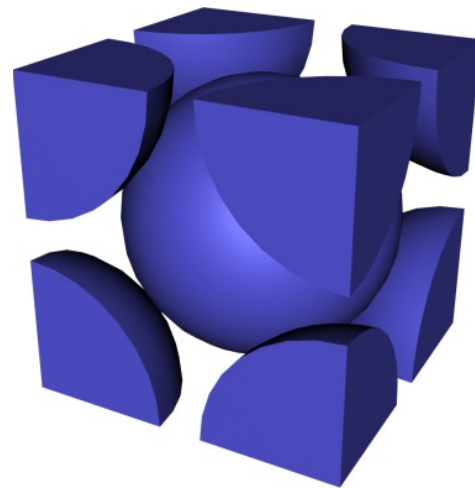
(1) 原子数：体心立方晶胞原子数为2。

(2) 点阵常数与原子间距：在体心立方结构中，原子沿立方体对角线方向上排列得最紧密。设晶胞的点阵常数为a，则原子间距

$$d = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$



点阵常数为a



3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

2. 体心立方结构及其结构特征：

(3) 配位数：每原子的最近邻原子数为 8，所以配位数等于 8；

(4) 致密度：

$$K = \frac{nv}{V} = \frac{2 \times \frac{1}{6} \pi d^3}{a^3} = 0.68 \text{ 或 } 68\%$$

可见，体心立方结构的配位数与致密度均小于面心立方结构，亦即其原子密集程度低于面心立方结构。

具有体心立方结构的金属有 α -Fe、Cr、V、Nb、Mo、W 等共约 30 种，约占金属元素的一半左右。



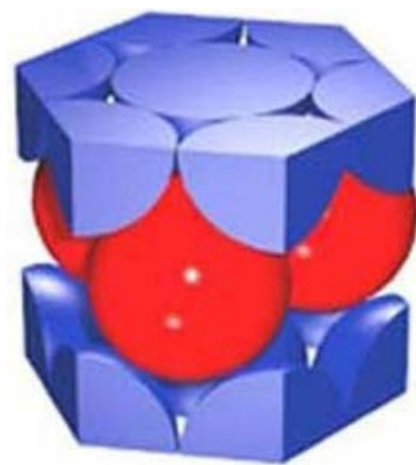
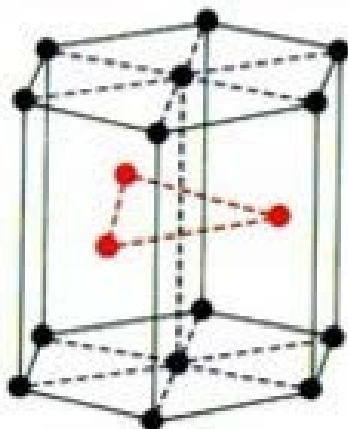
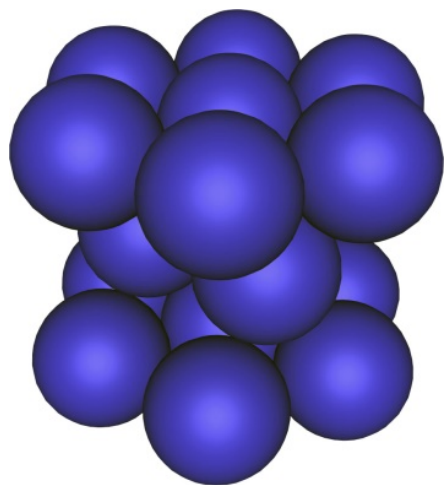
3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

3. 密排六方结构及其结构特征：

密排六方结构可看成是由两个简单六方晶胞穿插而成。密排六方结构亦是原子排列最密集的晶体结构之一。

(1)晶胞原子数：六方柱每个角上的原子属6个相邻的晶胞所共有；上下底面中心的每个原子同时为两个晶胞所共有；再加上晶胞内的三个原子，故晶胞内原子数为6。



3 金属及合金相的晶体结构

3.2 典型金属的晶体结构

3. 密排六方结构及其结构特征：

(2) 配位数：在理想的密排情况下，以晶胞上底面中心的原子(刚球)为例，它不仅与周围六个角上的原子相接触，还与其下的三个位于晶胞之内的原子相接触，此外又与其上面相邻晶胞内的三个原子相接触，所以密排六方结构的配位数等于 12；

(3) 原子间距： $d = a$ ，

(4) 致密度：可算出密排六方结构的致密度亦是74%。其配位数和致密度都与面心立方结构相同。



4 晶体结构中的间隙

在固体的晶体结构中，原子并不是理想的密集堆积结构。在晶体结构中，沿着某个方向的原子是相互接触的，但沿其他方向就可能存在间隙空间。

比如：钢中碳原子的有效半径为 $0.7\text{\AA}$ ，而铁原子的有效半径为 $1.24\text{\AA}$ 。碳溶解于铁中时，或者替代点阵阵点上的铁原子(作为置换型溶质)，或者挤进铁原子的间隙位置(作为间隙型溶质)。由于碳的原子半径很小，于是象氮、氢和氧一样，碳在铁中也呈间隙型溶解。

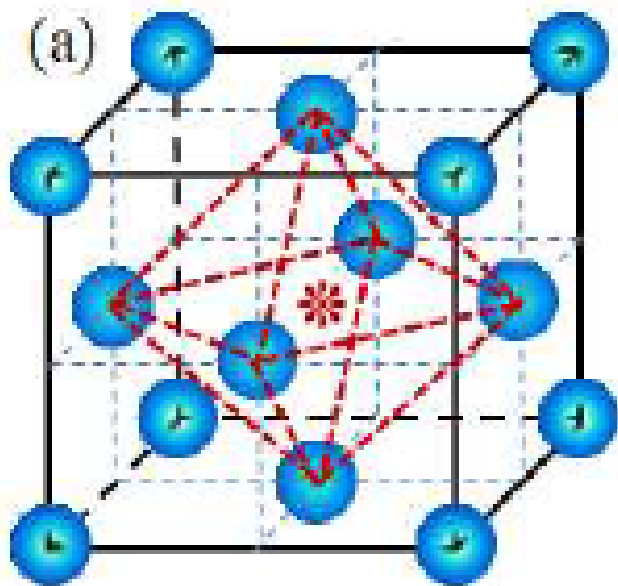


4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

面心立方结构有两种间隙。

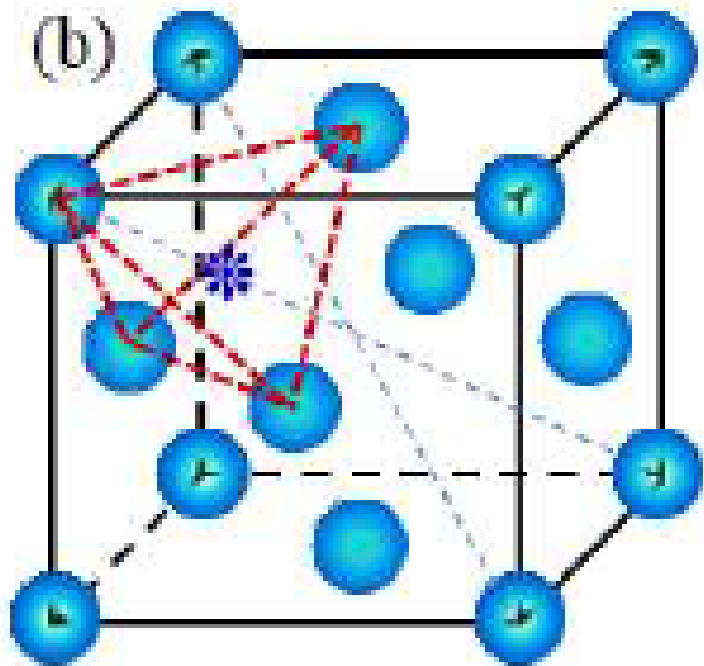
□ 第一种是比较大的间隙(见图), 位于六个面心位置的原子所组成的八面体中间, 称为八面体间隙;



4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

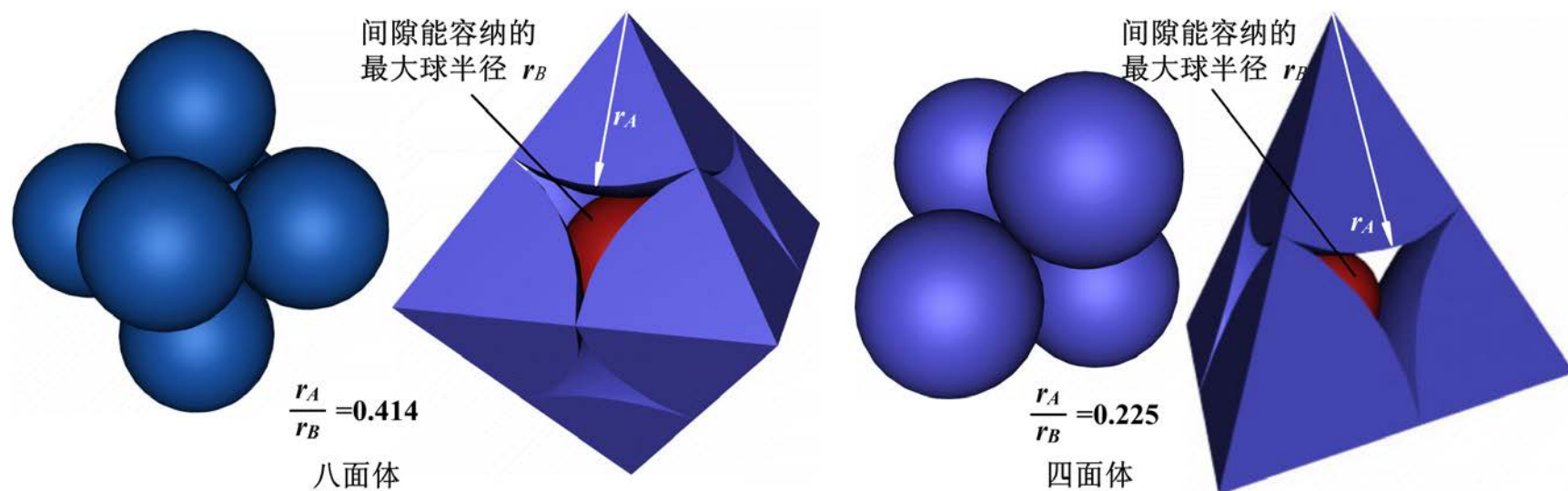
□ 第二种间隙(见图), 位于四个原子所组成的四面体中间, 称为**四面体间隙**。四面体由3个面心原子和一个顶点原子组成



4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

面心立方晶体中间隙的刚球模型



相邻的原子相互接触，原子中心就是多面体的各个角顶。

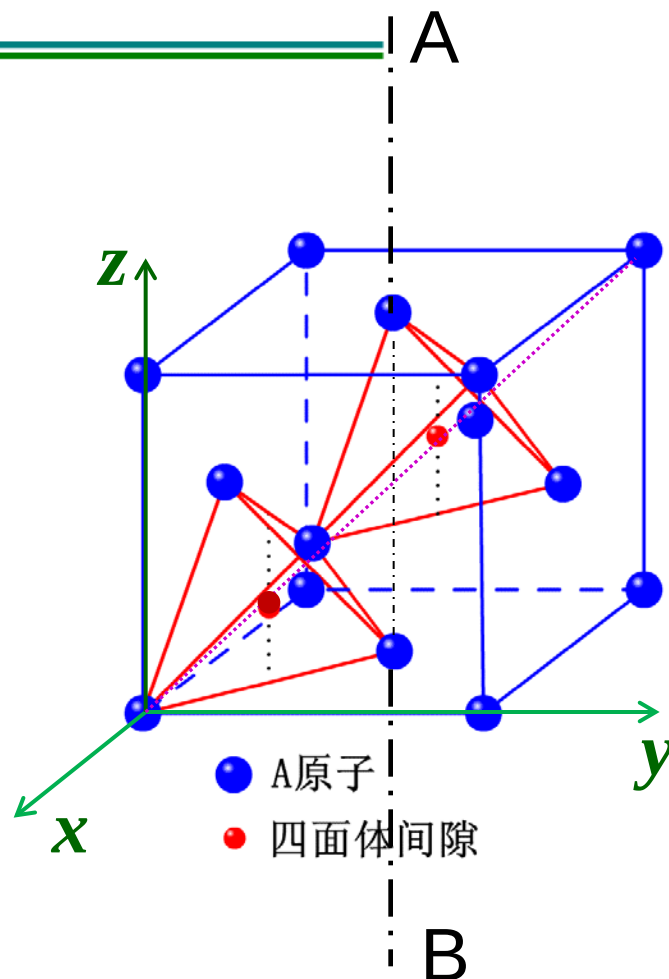
4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

面心立方晶胞中两个含四面体间隙的四面体的位置如右图。

分析该图可以看出，相对于A原子来说，左下位置的那个空隙的中心的坐标为 $(-\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ，是在立方体的体对角线上。

问题：在该晶胞中包含有多少个这类四面体空隙？



这个问题可以容易地用面心立方晶体的四次转动对称轴来解答，通过绕垂直轴的四重转动，上述两个空隙都会产生另外另外三个空隙，因此，这个晶胞共包含**8**个这种空隙。

4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

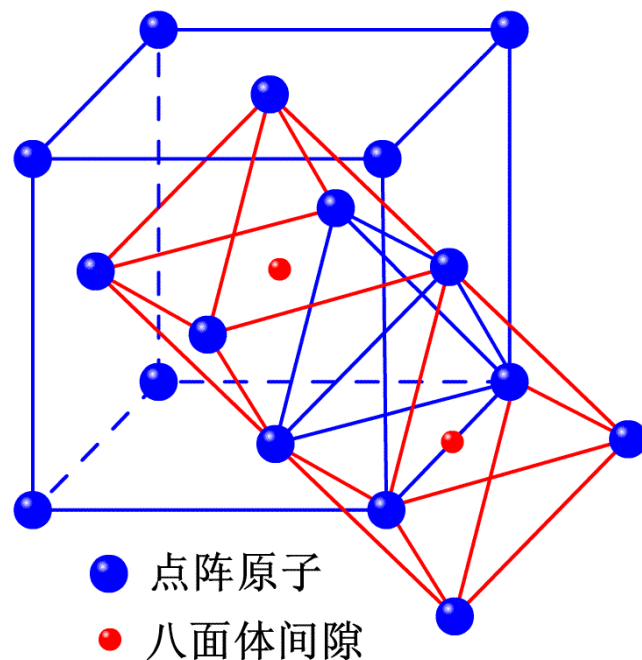
面心立方晶体有一个恰好位于晶胞中心处的**八面体间隙**。

该图还表明，另一个八面体空隙位于晶胞一条棱边的中点处。

而且运用面心立方晶体的四次转动对称轴，很容易推知在晶胞的十二条棱边的中点处必然各有一个八面体空隙。

问题：在这个面心立方晶胞中包含多少个八面体空隙？

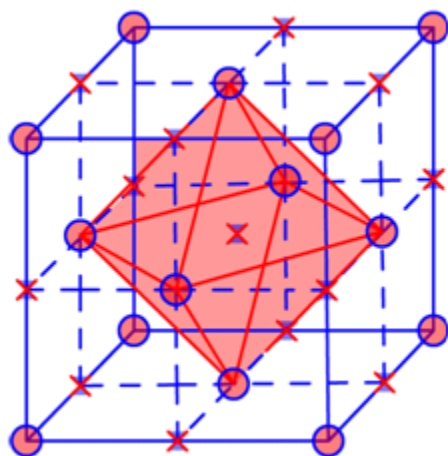
可以求得其答案为 4。



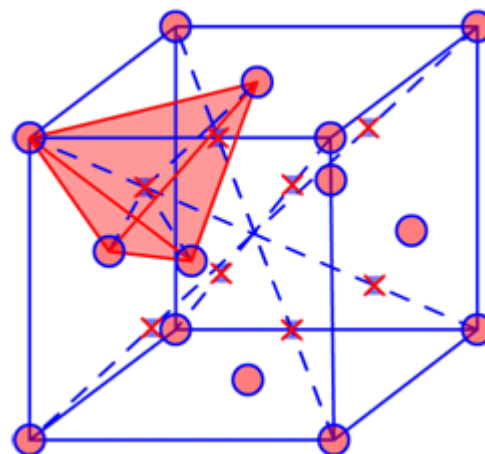
4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

图中清楚地标明了两种不同间隙在晶胞中的位置，它们是有规律地分布于晶体空间之中。



● 点阵原子
× 八面体间隙



● 点阵原子
× 四面体间隙

4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

根据几何学关系可以求出两种间隙能够容纳的最大圆球半径。设原子半径为 r_A ，间隙中能容纳的最大圆球半径为 r_B ，则对于面心立方结构的四面体间隙和八面体间隙， r_B/r_A 数值见表

三种典型晶体中的间隙信息表

晶体结构	八面体间隙		四面体间隙	
	间隙数/原子数	r_B/r_A	间隙数/原子数	r_B/r_A
BCC	$6/2=3$	0.155	$12/2=6$	0.291
FCC	$4/4=1$	0.414	$8/4=2$	0.225
HCP	$6/6=1$	0.414	$12/6=2$	0.225



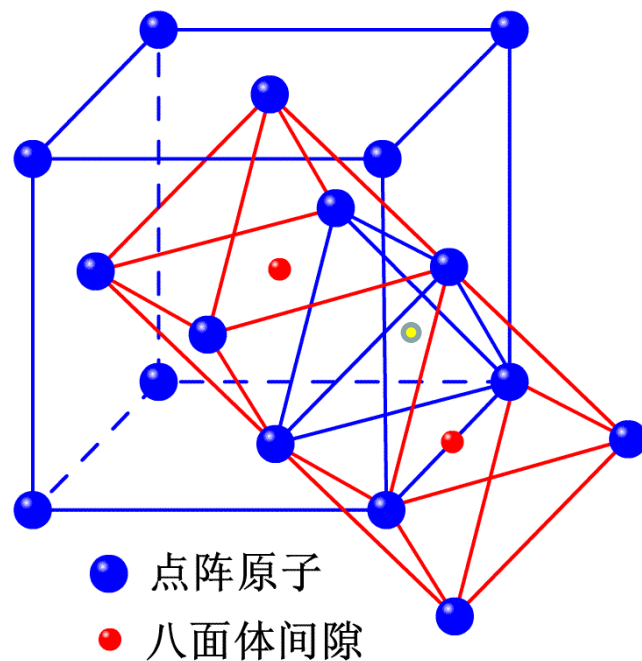
4 晶体结构中的间隙

4.1 面心立方结构中的间隙

如右图，在二个八面体空隙之间紧连着一个四面体空隙。

如果在图上把其它八面体空隙的四面体都画出来，那么将可得出各四面体空隙恰好处于各八面体之间，以致不再存在自由空间。

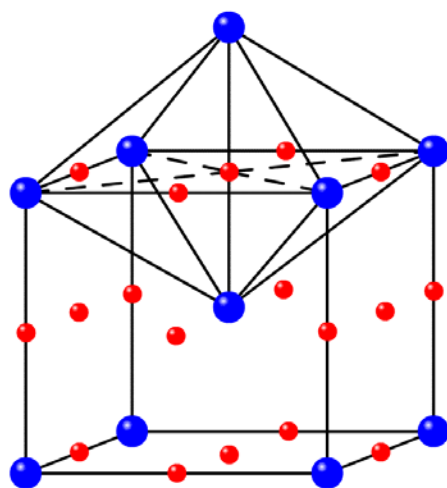
这就表明：**整个空间可以通过棱边长度相同的规则四面体和八面体堆积而被完全填满。**



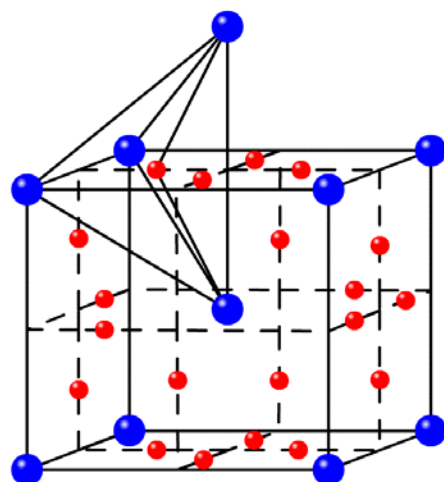
4 晶体结构中的间隙

4.2 体心立方结构中的间隙

体心立方结构的八面体和四面体都是不对称的，其棱边长度不全相等：八面体的顶角间距沿某个方向(如图中Z轴方向)较另外两个方向为短；而四面体是不规则的。



● 点阵原子
● 八面体间隙



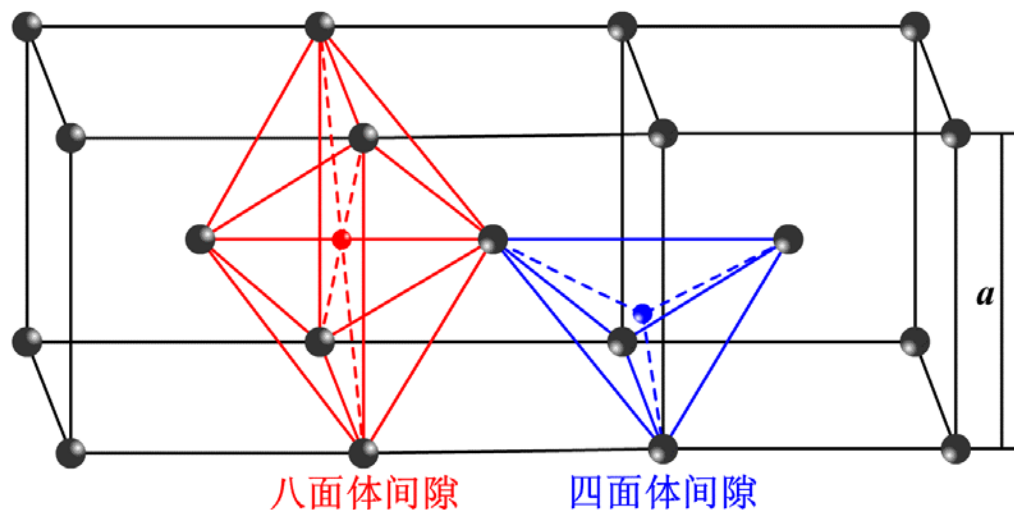
● 点阵原子
● 四面体间隙

4 晶体结构中的间隙

4.2 体心立方结构中的间隙

如前所述，连接最邻近原子所形成的多面体是不规则的多面体，其中有的边长为 a ，而另一些边长却为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ 。

八面体空隙位于晶胞中各个面的中心处和每条棱边的中心处。四个四面体空隙位于晶胞的各个面上。



4 晶体结构中的间隙

4.2 体心立方结构中的间隙

请注意：体心立方晶体中的四面体实际上被包含于八面体之中。

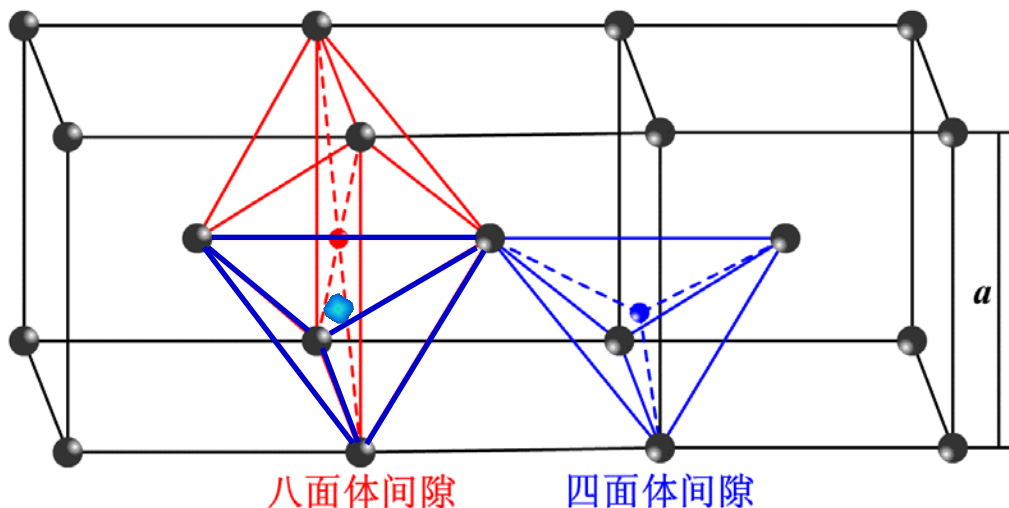
为什么不把四面体空隙简单地当作八面体空隙的一部分来考虑呢？

理由是，如果在四面体空隙中放置一个最大尺寸的刚球，这个刚球就会陷在那里，除非它把邻近的原子推开，这个刚球是不能移到邻近的八面体空隙中去的。

四面体空隙所能容纳的最大尺寸的球体比八面体空隙所能容纳者为大。

$$r_B/r_A=0.291$$

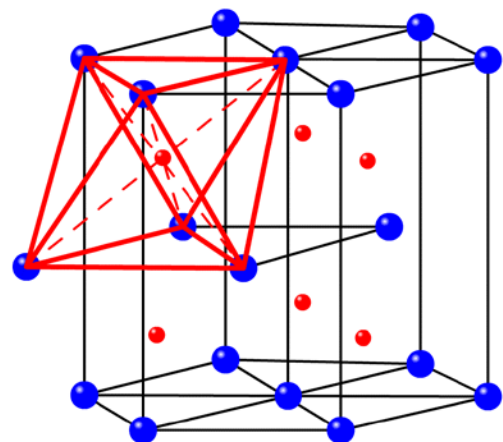
$$r_B/r_A=0.155$$



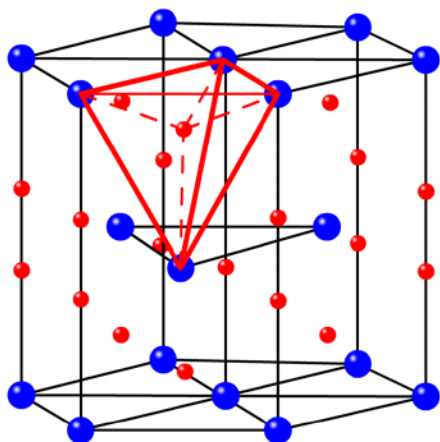
4 晶体结构中的间隙

4.3 密排六方结构中的间隙

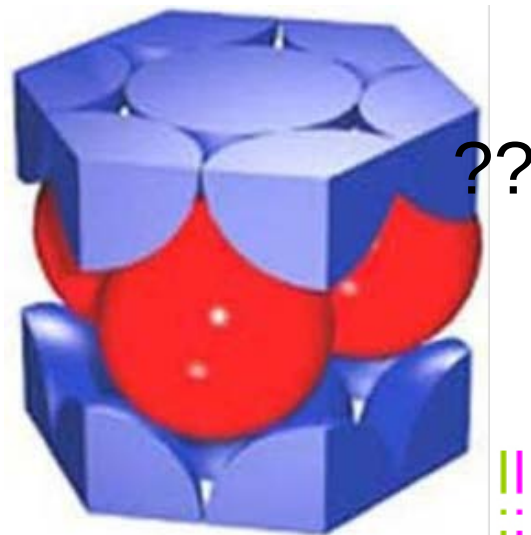
与面心立方结构相比，FCC、HCP这两种结构的八面体和四面体的形状完全相似，但位置不同。在原子半径相同的条件下，两种结构的同类间隙的大小也是相同的



● 点阵原子
● 八面体间隙



● 点阵原子
● 四面体间隙



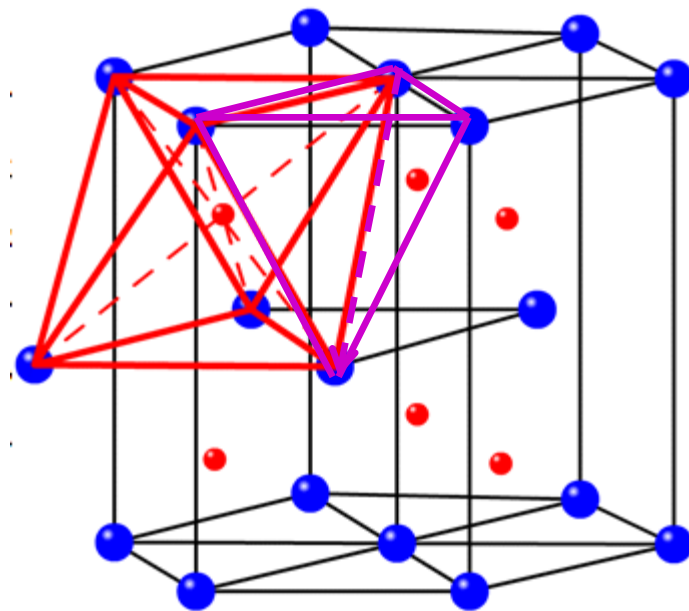
4 晶体结构中的间隙

4.3 密排六方结构中的间隙

密排六方晶体：四面体与八面体是紧密地连接在一起并充满整个空间的。

但是，对于密排六方结构而言，在C轴方向，八面体之间以面与面相接触；而在其它方向是棱边与棱边相接触。

显然，由上述讨论可知，将规则的四面体和八面体堆积起来使晶体空间能够完全被填满。



4 晶体结构中的间隙

4.3 密排六方结构中的间隙

在密排六方结构中，

- 一个晶胞内有2个八面体间隙(以平行六面体记晶胞)，它们的中心位置的晶体坐标是 $(2/3, 1/3, 3/4)$ 。
- 一个晶胞内有4个四面体间隙，它们的中心位置的晶体坐标是 $(2/3, 1/3, 7/8)$ 。

