

第八章 晶体结构的几何 理论及晶格缺陷

前面我们已讨论了晶体的基本性质和晶体外形的一系列几何规律。晶体所以具有这些特征的根本原因在于它内部的格子构造。只有用格子构造的理论才能统一地解释它们。

在理想晶体中，其内部质点均严格按照格子构造规律排列。但在实际晶体中，其内部质点或多或少地在一定程度上偏离格子构造而产生晶体结构上的缺陷(亦称晶格缺陷)。晶格缺陷对晶体的许多性质具有重要的影响，因而对它的研究具有重要意义。

- 一、十四种空间格子 
- 二、空间格子中行列和面网的符号和点的坐标 
- 三、晶体内部结构的对称要素 
- 四、空间群 
- 五、等效点系 
- 六、晶格缺陷 

一、十四种空间格子

1. 平行六面体的选择

从第一章的有关论述中，我们已知：平行六面体是空间格子中的最小重复单位。整个晶体结构可视为这种平行六面体在三维空间平行的、毫无间隙的重复堆砌而成。

对于每一种晶体结构而言，其结点(相当点)的分布是客观存在的，但平行六面体的选择是人为的。选择平行六面体必须遵循一定的原则才能统一。在结晶学中，平行六面体的选择原则如下：



- 1) 所选取的平行六面体应能反映结点分布整体所固有的对称性;
- 2) 在上述前提下, 所选取的平行六面体中棱与棱之间的直角关系力求最多;
- 3) 在满足以上二条件的基础上, 所选取的平行六面体的体积力求最小;

上述条件实质上与前面所讲的晶体定向的原则, 即尽量使 $a=b=c$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 是一致的。

2. 各晶系平行六面体的形状和大小

平行六面体的形状和大小用它的三根棱长(轴长) a 、 b 、 c 及棱间的夹角(轴角) α 、 β 、 γ 表征。这组参数(a 、 b 、 c ； α 、 β 、 γ)即为晶胞参数。各晶系平行六面体形状不同、对称性不同，因而晶胞参数各异。现将七个晶系的晶胞参数列下：

等轴晶系： $a=b=c$ ； $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

四方晶系： $a=b\neq c$ ； $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

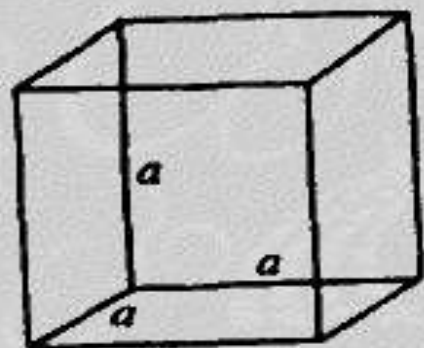
六方晶系及三方晶系： $a=b\neq c$ ； $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$

三方晶系： $a=b=c$ ； $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ ， 60° ， $109^\circ 28' 16''$

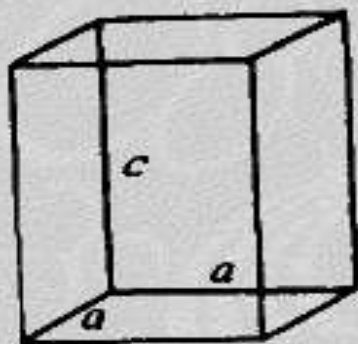
斜方晶系： $a\neq b\neq c$ ； $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

单斜晶系： $a\neq b\neq c$ ； $\alpha=\gamma=90^\circ$ ， $\beta\neq 90^\circ$

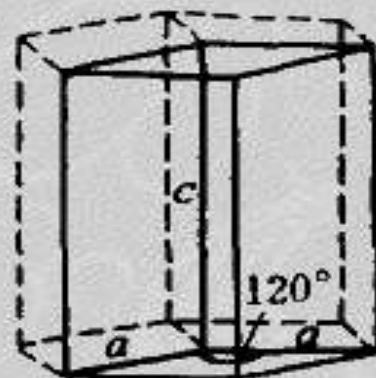
三斜晶系： $a\neq b\neq c$ ； $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$



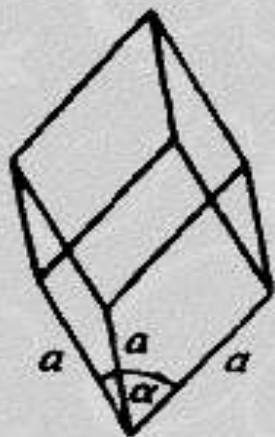
a



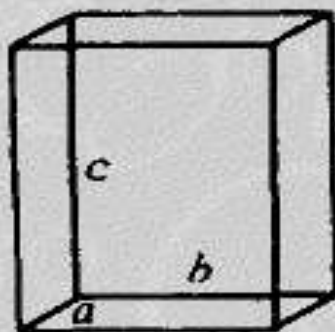
b



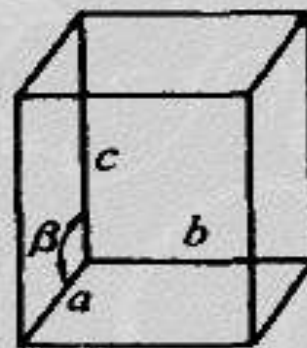
c



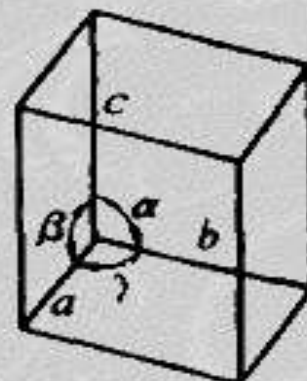
d



e



f



g

各晶系平行六面体的形状

3. 平行六面体中结点的分布

在按选择原则选择出的平行六面体中，结点(相当点)的分布只能有四种可能的情况，与其对应可分为四种格子类型。

1)原始格子：结点分布于平行六面体的八个角顶上。

2)底心格子：结点分布于平行六面体的角顶及某一对面的中心。其中又可细分为：

① C 心格子(C)：结点分布于平行六面体的角顶和平行(001)一对平面的中心。

② A 心格子(A)：结点分布于平行六面体的角顶和平行(100)一对面的中心。

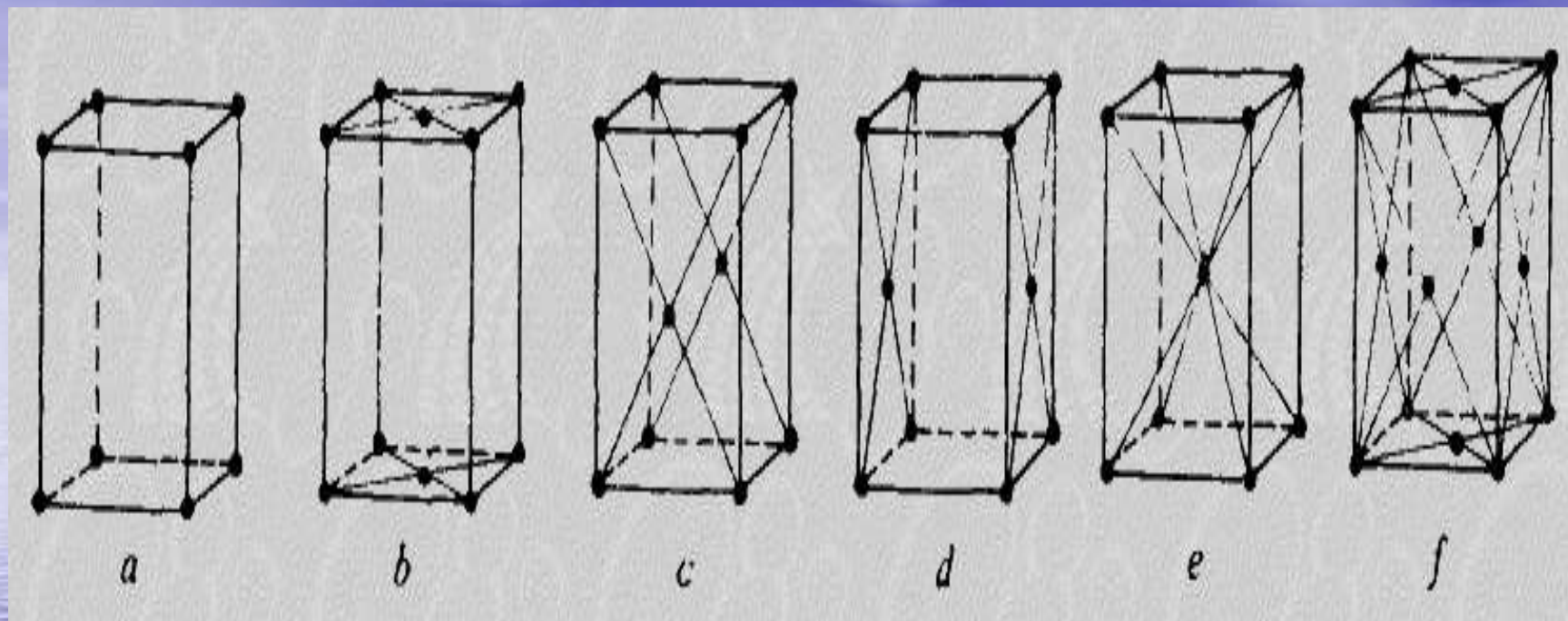
③B心格子(B)，结点分布于平行六面体的角顶和平行(010)一对面的中心。

一般情况下所谓底心格子即意为C心格子。
对A心或B心格子，能转换成C心格子

应尽可能地予以转换。当然，有时因特殊需要，可选用A心、B心格子而无需转换。

3)体心格子(I)：结点分布于平行六面体的角顶和体中心。

4)面心格子(F)：结点分布于平行六面体的角顶和三对面的中心。



四种格子类型

A、原始格子；b、c、d、底心格子 (b、C心格子c、A心格子d、B心格子)；e、体心格子；f、面心格子；

4. 十四种布拉维格子

综合考虑平行六面体的形状及结点的分布情况，在晶体结构中只可能出现**14种**不同型式的空间格子。这是由布拉维 (A. Bravais) 于**1848年**所最先推导出来的，故称为十四种布拉维格子。既然平行六面体有前述的七种形状和四种结点分布类型，为什么不是 **$7 \times 4 = 28$** 种空间格子而只有**14种**呢？这是因为某些类型的格子彼此重复并可转换，还有一些不符合某晶系的对称特点而不能在该晶系中存在。



二、空间格子中行列和面网的符号和点的坐标

空间格子中，其结点、行列和面网可以进行指标。即通过一定的方法以一定的符号形式把它们的位置或方位表示出来。

在空间格子中很容易建立坐标系统。通常把坐标原点置于平行六面体左侧后下方角顶处，以交于此角顶的三条棱分别作 x 、 y 、 z 轴，以 a 、 b 、 c 作坐标上的度量单位。

1. 点的坐标

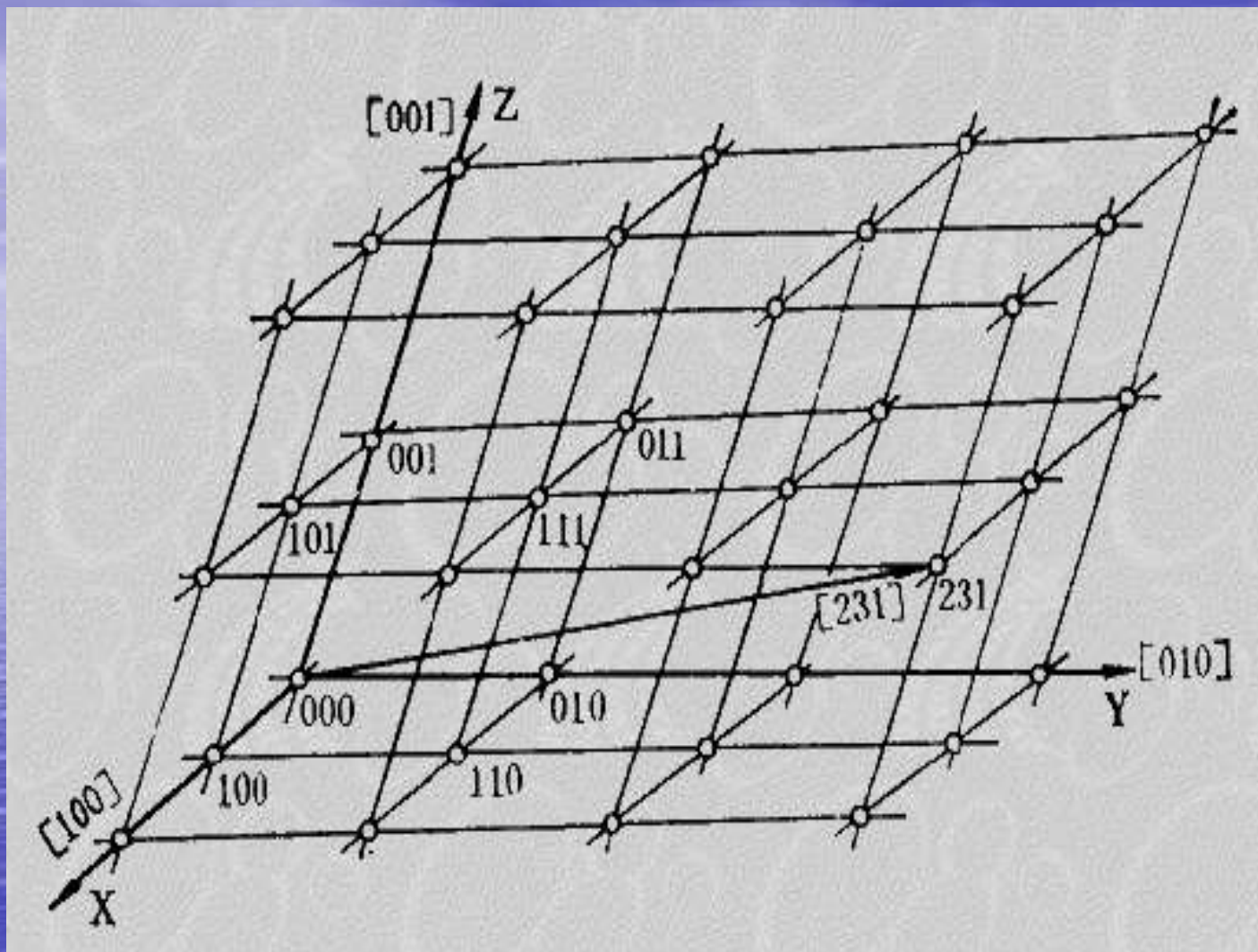
点的坐标的表示方法与空间解析几何个确定空间某点的坐标位置的标记方法全完相同。



2. 行列符号

行列符号与晶棱符号在表示方法及形式上完全相同，即 $[uvw]$ 。如一行列通过坐标原点，选一距原点距离最近的结点其坐标为 u ， v ， w ，则此行列的符号为 $[uvw]$ 。行列符号表示了一组互相平行取向相同的行列。





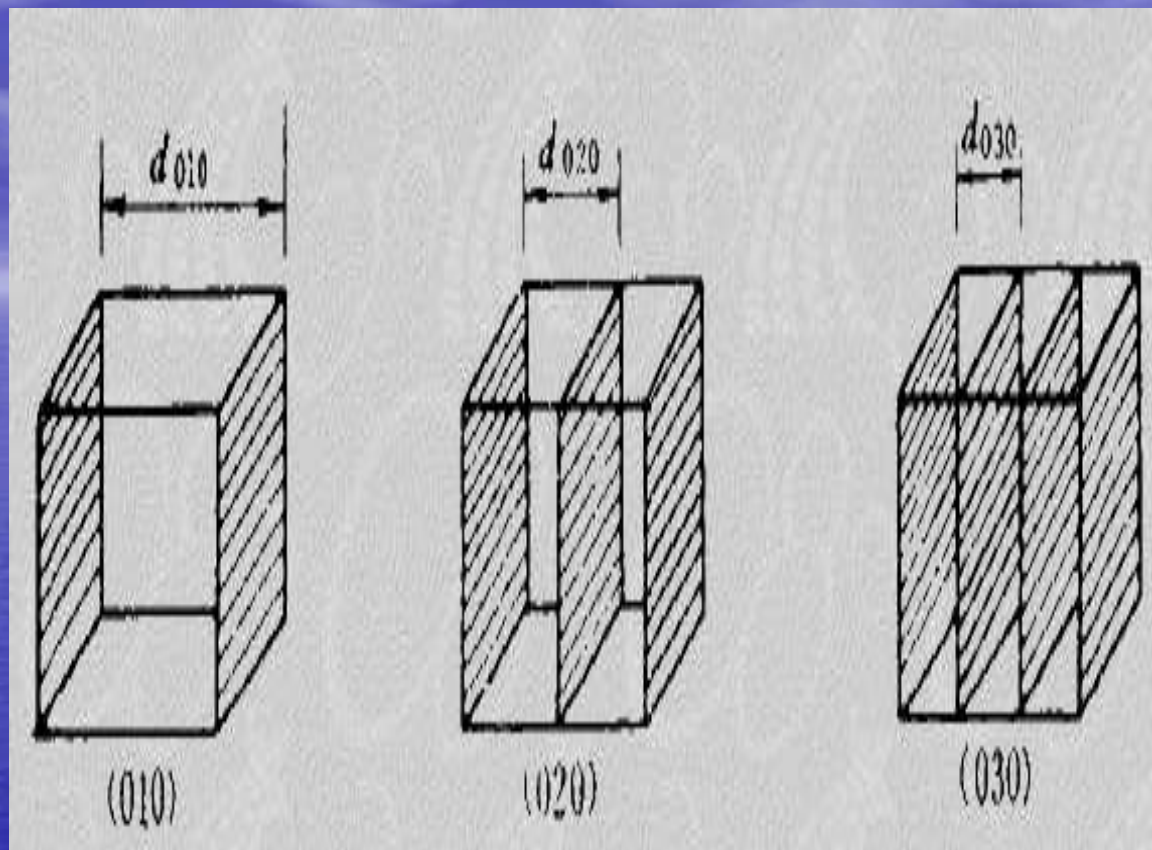
空间格子中结点，行列符号的表示方法

图中粗实线及箭头表示行列方向，圆圈代表结点



3. 面网符号

与晶面符号的表示方法及形式基本相同。但晶面符号则表示晶体外形上某一晶面的空间方位，而面网符号则表示一组互相平行且面网间距相等的面网。



平行于(010)晶面的几组面网的符号



三、晶体内部结构的对称要素

晶体外形的对称取决于晶体内部结构的对称，两者是相互联系的，彼此统一的。但是晶体外形是有限图形，它的对称是宏观的有限图形的对称；而我们在研究晶体内部结构规律的时候是把晶体结构作为无限图形来对待的，它的对称属于微观的无限图形的对称。因此这两者之间既是互相联系又是互相区别的。

首先，在晶体结构中平行于任何一个对称要素有无穷多的和它相同的对称要素。

其次，在晶体结构中出现了一种在晶体外形上不可能有的对称操作——平移操作。

晶体内部特有的对称要素如下：

1. 平移轴

平移轴为一直线，图形沿此直线移动一定距离，可使相等部分重合。晶体结构沿着空间格子中的任意一条行列移动一个或若干个结点间距，可使每一质点与其相同的质点重合。因此，空间格子中的任一行列就是代表平移对称的平移轴。空间格子即为晶体内部结构在三维空间呈平移对称规律的几何图形。

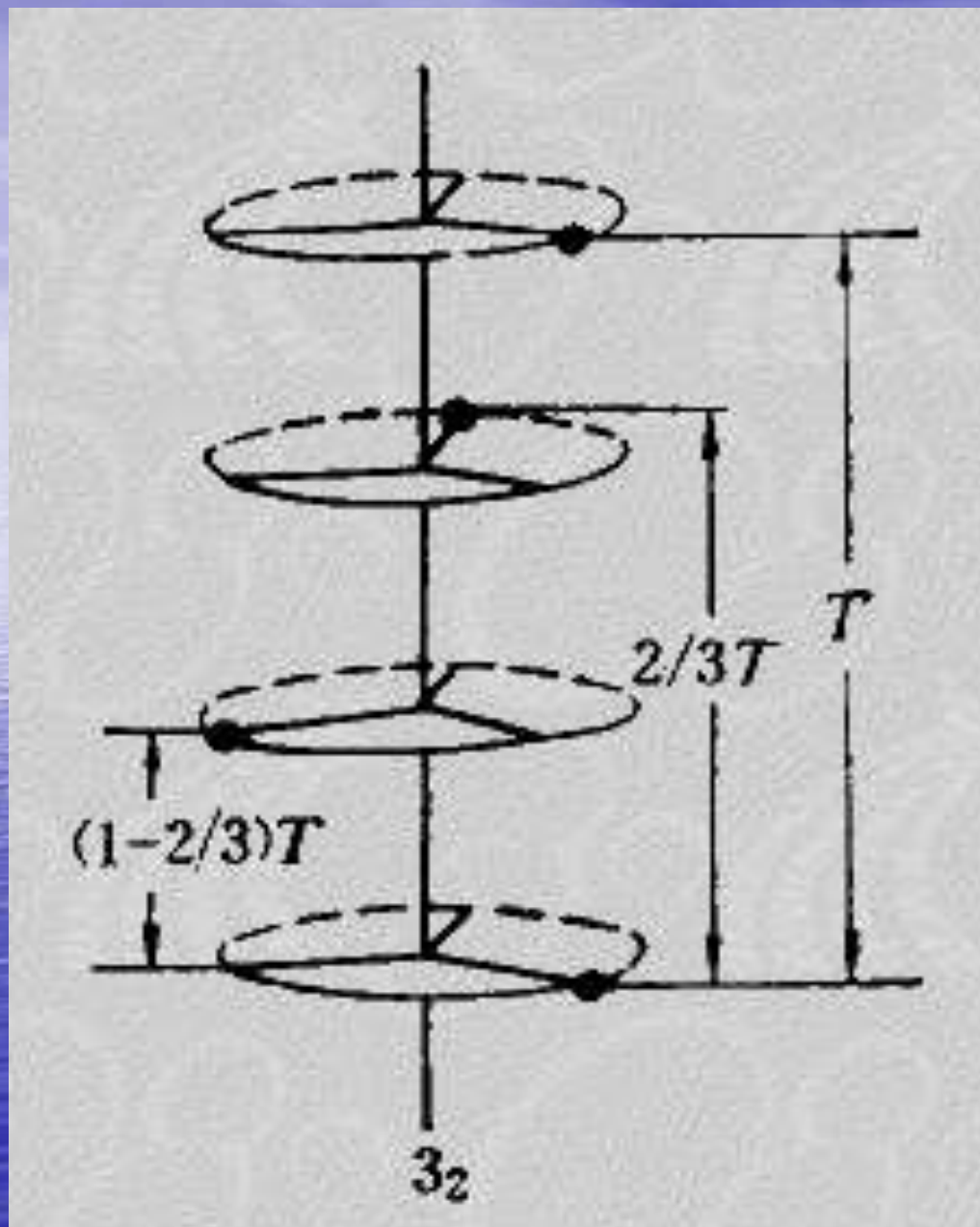
2. 螺旋轴

螺旋轴为晶体结构中一条假想直线。当构造围绕此直线旋转一定角度，并向上平移一定距离后，结构中的每一质点都与其相同的质点重合，整个结构自相重合。

螺旋轴的国际符号一般写成 n 。 n 为轴次， s 为小于 n 的自然数。与对称轴的情况一样， n 只能为1、2、3、4、6；相应的最小基转角 $\alpha = 360^\circ$ 、 180° 、 120° 、 90° 、 60° 。若沿螺旋轴方向的结点间距标记为 T ，则质点平移的距离 t 应为 $(s/n) \cdot T$ 。螺旋轴据其轴次和平移距离可分为 2_1 ； 3_1 3_2 ； 4_1 4_2 4_3 ； 6_1 6_2 6_3 6_4 6_5 共11种。对于一次轴，由于不存在小于 n 的 s 值，故它实际上只是可视为移距为零的同轴次的“螺旋轴”。

螺旋轴据其旋转的方向可有左旋螺旋轴(顺时针旋转)和右旋螺旋轴(逆时针旋转)及中性螺旋轴(顺、逆时针旋转均可)之分。一般规定：对螺旋轴 n_s 而言：凡 $0 < s < n / 2$ 者，为右旋螺旋轴(包括 $3_1 4_1 6_1 6_2$)；凡 $n / 2 < s < n$ 者，为左旋螺旋轴(包括 $3_2 4_3 6_4 6_5$)；而 $s = n / 2$ 者，为中性螺旋轴(包括 $2_1 4_2 6_3$)。

螺旋轴 ∞_2 以右旋、左旋方式的两种平移距离图解



3. 滑移面

滑移面是晶体结构中一假想的平面，当结构对此平面反映，并平行此平面移动一定距离后，构造中的每一个点与其相同的点重合，整个构造自相重合。

滑移面按其滑移的方向和距离可分为a、b、c、n、d五种。其个a、b、c为轴向滑移；n为对角线滑移；d为金则石型滑移。



四、空 间 群

空间群为晶体内部结构的对称要素的组合。空间群共有**230**种。它是由费德洛夫于**1889**年首先推导出来的，随后不久圣佛利斯也独立地推导出了同样的结果。故空间群亦称之为费德洛夫群或圣佛利斯群。

如前所述，晶体外形为有限图形，其对称要素有对称轴、对称面、对称中心、旋转反伸轴和旋转反映轴，其相应的对称操作只有旋转、反映、反伸，而无平移。对称要素相交于一点(晶体中心)。在进行这样的对称操作时，至少一个点是不动的。故这些对称操作属于点操作。点操作对称要素的组合称为点群，共有**32种**，即前述的**32种**对称型。而晶体的内部结构被视为无限图形，其内部除了能出现晶体外形所出现的对称要素之外，还可出现如平移轴、滑移面、螺旋轴等包含有平移操作的、特有的对称要素。正因为如此，空间群的数目增至**230种**。

空间群与对称型体现了晶体内部结构的对称与晶体外形对称的统一。每一个对称型有若干种空间群与之相适应。即外形上属于同一对称型的晶体，其内部结构可分属于若干空间群。以对称型 $4(L^4)$ 为例：从内部结构来看，它属于四方晶系，可存在着两种空间格子，即四方原始格子(P)和四方体心格子(I)；而外形上的四次对称轴 $4(L^4)$ ，在晶体内部结构中可能是 4 、 4_1 、 4_2 或 4_3 。所以属于对称型 4 的晶体，其内部结构中对称要素可能有下列组合： $P4$ 、 $P4_1$ 、 $P4_2$ 、 $P4_3$ 、 $I4$ 、 $I4_1$ ，($I4_2 = I4$)，($I4_3 = I4_1$)。由于后两者与前边的重复，不计在内，共有六种空间群。

空间群需用一定的符号形式来表达。目前较广泛使用的与对称型的符号一致，共有两种：即国际符号和圣佛利斯符号。

空间群的圣佛利斯符号的表示方法很简单，即在其对称型的圣佛利斯符号的右上角加上序号即可。如上述对称型 L^4 的圣佛利斯符号为 C_4 ，与它对应的六个空间群的圣佛利斯符号分别为 C_4^1 、 C_4^2 、 C_4^3 、 C_4^4 、 C_4^5 、 C_4^6 。

空间群的国际符号包括两个组成部分。前一部分为开头处的大写英文字母，表示格子类型(P、C(A、B)、I、F)；后一部分与对称型的国际符号基本相同，只是其中晶体的某些宏观对称要素的符号需换成相应的内部结构对称要素的符号。如上述对称型 $4(L^4)$ 的相应的六个空间群的国际符号分别为 $P4$ 、 $P4_1$ 、 $P4_2$ 、 $P4_3$ 、 $I4$ 、 $I4_1$ 。

表示空间群时，鉴于两种符号各自的特点，一般将两种符号并用。圣佛利期符号的优点是每一圣佛利斯符号只与一种空间群相对应，其缺点是不能直观地看出空间格子的型式和在什么方向存在着什么对称要素。国际符号的优点是能直观地看出空间格子的型式和在什么方向有什么对称要素，其缺点是同一种空间群由于不同的定向以及其他因素可以写成不同的国际符号。因此，当表示一个空间群时常将圣佛利斯符号和国际符号并用。



五、等效点系

什么是等效点系？

等效点系是指晶体结构中由一原始点经空间群中所有对称要素的作用所推导出来的规则点系。这些点所分布的空间位置称之为等效位置。

对等效点系的描述包括重复点数，魏科夫符号、点位置上的对称性、点的坐标等内容。

一套等效点系在一个单位晶胞中所拥有的等效点的数目称该等效点系的重复点数。对不同的等效点系，分别给予不同的记号如a、b、c、d、.....等小写英文字母予以代表，上述代表各套等效点系的符号称为魏科夫(Wyckoff)符号。点位置上的对称性是指该套等效点系的等效点所处位置上环境的对称性。等效点的坐标是指对一个单位晶胞中的等效点的指标。它与前述的对空间格子中结点的指标方法基本相同，其坐标位以轴单位(a、b、c)的系数形式给出。对于确定的值以分数、小数，0或1来表示；对不确定者则以x、y、z表示之。由于对等效点的指标仅局限于一个单位晶胞的范围内，故在坐标值中不可能出现大于1的情况。

等效点系与空间群的关系可与宏观晶体中的单形与对称型的关系相类比。在单形中，据晶面与对称要素的关系有一般形和特殊形之分。相似地，等效点系可有特殊等效点系和一般等效点系之分。一般等效点系对称程度最低(点位置上的对称总是1)，而重复点数总是最多。

在晶体结构中，质点(原子、离子或分子)只能按等效点的位置分布。一般情况下，每一种质点(原子、离子或分子)各自占据一组或几组等效位置，不同种的质点不能共同占据同一套等效位置。当一晶体的宏观对称、物理性质及化学成分等已知，且已确定了其晶胞参数、空间群而需解析晶体结构(即确定该晶体中各种质点的占位情况)或为了某种目的需深入讨论晶体结构中质点的占位情况时，就必须应用等效点系的理论和知识。等效点系的理论，从几何方面解决了晶体结构中质点在空间分布的规律性问题。



六、晶 格 缺 陷

晶格缺陷是指在晶体结构中的局部范围内，质点排列偏离了格子构造规律的现象。

在实际晶体中，由于内部质点的热振动以及受到辐射、应力作用等原因，而普遍存在着晶格缺陷。

晶格缺陷按其晶体结构中分布的几何特点可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷四种类型。因体缺陷主要是指晶体中的细微包裹体而可在其它有关章节中讨论，故一般情况下晶格缺陷主要指的是前三种类型，现分述如下。

1. 点缺陷 
2. 线缺陷 
3. 面缺陷 

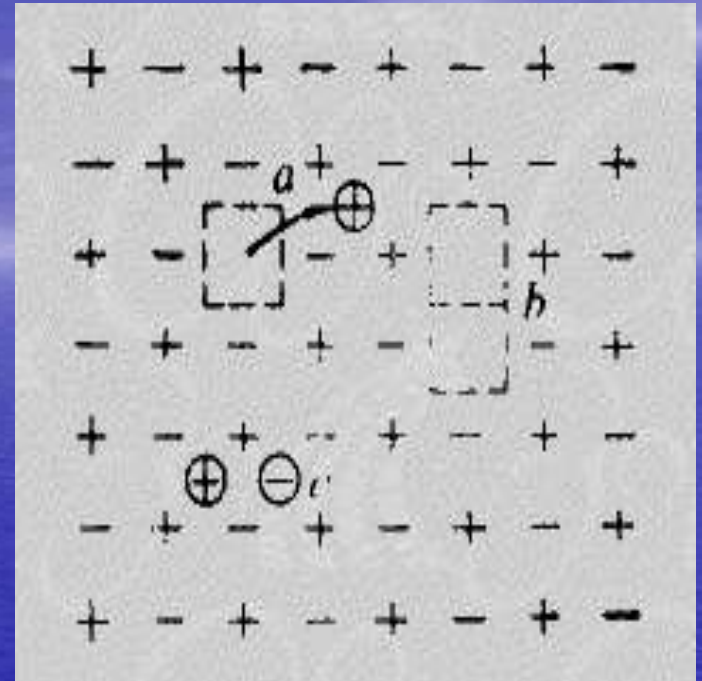
1. 点缺陷

点缺陷是发生在一个或若干个质点范围内所形成的晶格缺陷。最常见的点缺陷表现形式有下列几种。

- 1)空位 晶格中应有质点占据的位置因缺失质点而造成空位。
- 2)填隙 在晶体结构中正常排列的质点之间，存在多余的质点填充晶格空隙的现象。这种填隙的质点既可以是晶体自身固有成分中的质点，也可为其其他杂质成分的质点。当填隙质点为晶体本身固有成分中的质点时，它可具与其正常的晶格位置不相符的配位数。如在NaCl晶体中，填隙离子 Na^+ 的配位数不为正常的6而为4。
- 3)替位 杂质成分的质点代替了晶体本身固有成分的质点，并占据了被替代质点的晶格位置的现象。由于替位与被替位质点间的半径、电价等方面存在差异，因而可造成不同形式、程度不等的晶格畸变。

晶体结构中若产生其本身固有成分质点的空位或填隙部可造成晶体结构的总电价失衡。如NaCl晶体中Cl⁻的空位可造成正电荷过剩；Na⁺的空位则造成负电荷过剩；而Cl⁻或Na⁺的填隙可分别造成负、正电荷的过剩。为保持晶体结构总的电价平衡，当晶体结构个产生一个(些)点缺陷时，往往会同时伴随另一个(些)点缺陷的产生。

当晶格中某质点脱离原结构位置而成为填隙质点时，为保持总电价平衡，该质点的原位置形成空位；此时，空位和填隙同时产生且数目相等，这种类型的缺陷首先内弗伦克尔提出，故称之为弗伦克尔缺陷。当晶体为保持总电价平衡，其本身固有成分中阳、阴离子的空位同时成对出现，这种形式的缺陷称之为肖特基缺陷。如晶体固有成分中的阳、阴离子填隙同时成对出现，这种现象则称之为肖特基缺陷的反型体。



弗伦克尔缺陷(a)和肖特基缺陷(b)及肖特基缺陷的反型体(c)

热运动和能量的起伏使晶体中点缺陷不断产生、运动；也不断消失。在一定的温度条件下，单位时间内产生、消失的空位或填隙的数量具一定的平衡关系。弗伦克尔和肖特基缺陷及其反型体的最大特点之一是它们的产生主要与热力学条件有关，它们可以在热力学平衡的晶体中存在，是热力学稳定的缺陷。故又可称之为热缺陷。

弗伦克尔，肖待基缺陷及其反型体不会使晶体的化学成分发生变化。其阴、阳离子数服从严格的化学当量比例关系。但在另一些晶体中，点缺陷的产生则与晶体在成分上不符合化学当量比例有关。这类点缺陷称之为非化学当量比缺陷。如磁黄铁矿由于其中的Fe既可呈 Fe^{2+} 也可呈 Fe^{3+} 为保持电荷平衡，晶格产生空位而形成晶格缺陷。但若将磁黄铁矿中的呈 Fe^{2+} 的Fe看为它本身的固有成分，而将呈 Fe^{3+} 的Fe视为代替 Fe^{2+} 的杂质，则所形成的点缺陷可视为以替位的方式所产生的点缺陷。

在离子晶格中，点缺陷还可俘获电子或空穴。当光波入射晶体中时，可使电子发生迁移并与缺陷发生作用、吸收某些波长的光波的能量而呈色。这种能吸收某些光波能量而使晶体呈色的点缺陷又称之为色心。



2. 线缺陷

线缺陷是指：在晶体内部结构中沿某条线(行列)方向上的周围局部范围内所产生的晶格缺陷。它的表现形式主要是位错。

位错是指在晶体中的某些区域内，一系列成数列质点发生有规律的错乱排列现象。它可视为在应力作用下晶格中的一部分沿一定的面网相对于另一部分的局部滑动而造成的结果。滑动面的终止线，即滑动部分和未滑动部分的分界线称位错线。虽然位错存在着多种复杂的形式，但最简单的位错线为直线。

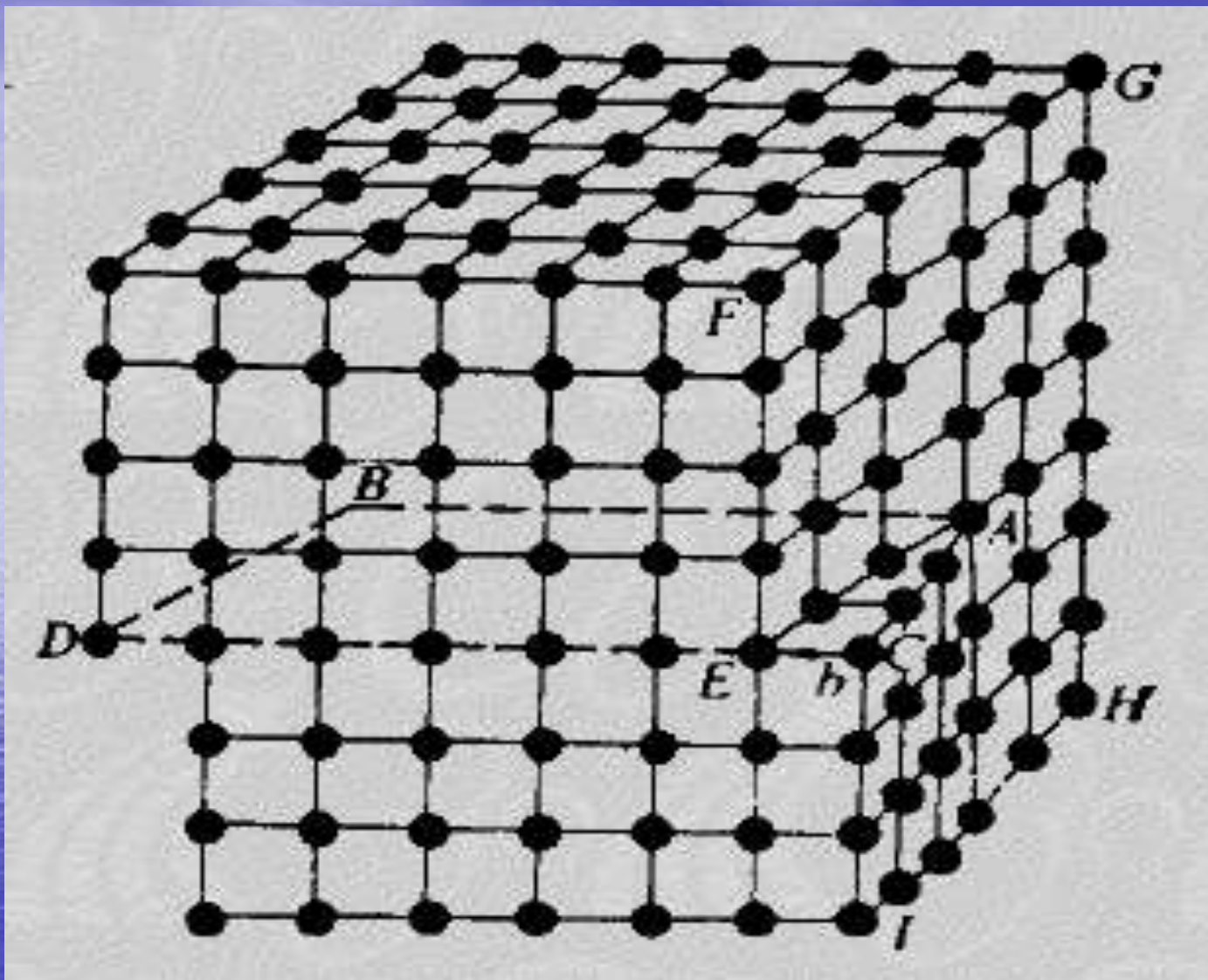
由于位错可视为晶格的局部滑动造成的，因此可借用晶格滑动的矢量来表征位错。1939年柏格斯提出用晶格滑动的矢量来表示位错的特征，此矢量称柏氏矢量，以符号 $\mathbf{b}$ 表示。确定柏氏矢量的方法是：围绕位错线，避开位错畸变区，按逆时针方向作一适当大小的封闭回路即柏氏回路。以结点间距为量步单位，按顺序记录每一方向上的步数。然后在同种无位错的晶格中作同样的回路，即使回路运行的方向和量步单位及同一方向上所走的步数与前述回路成全相同，则后一回路不能闭合。此时自终点向起点所引的矢量即为位错的柏氏矢量。

1)刃位错 是指位错线与柏氏矢量(b)垂直的位错。▶

2)螺旋位错 指位错线平行于柏氏矢量的位错。▶

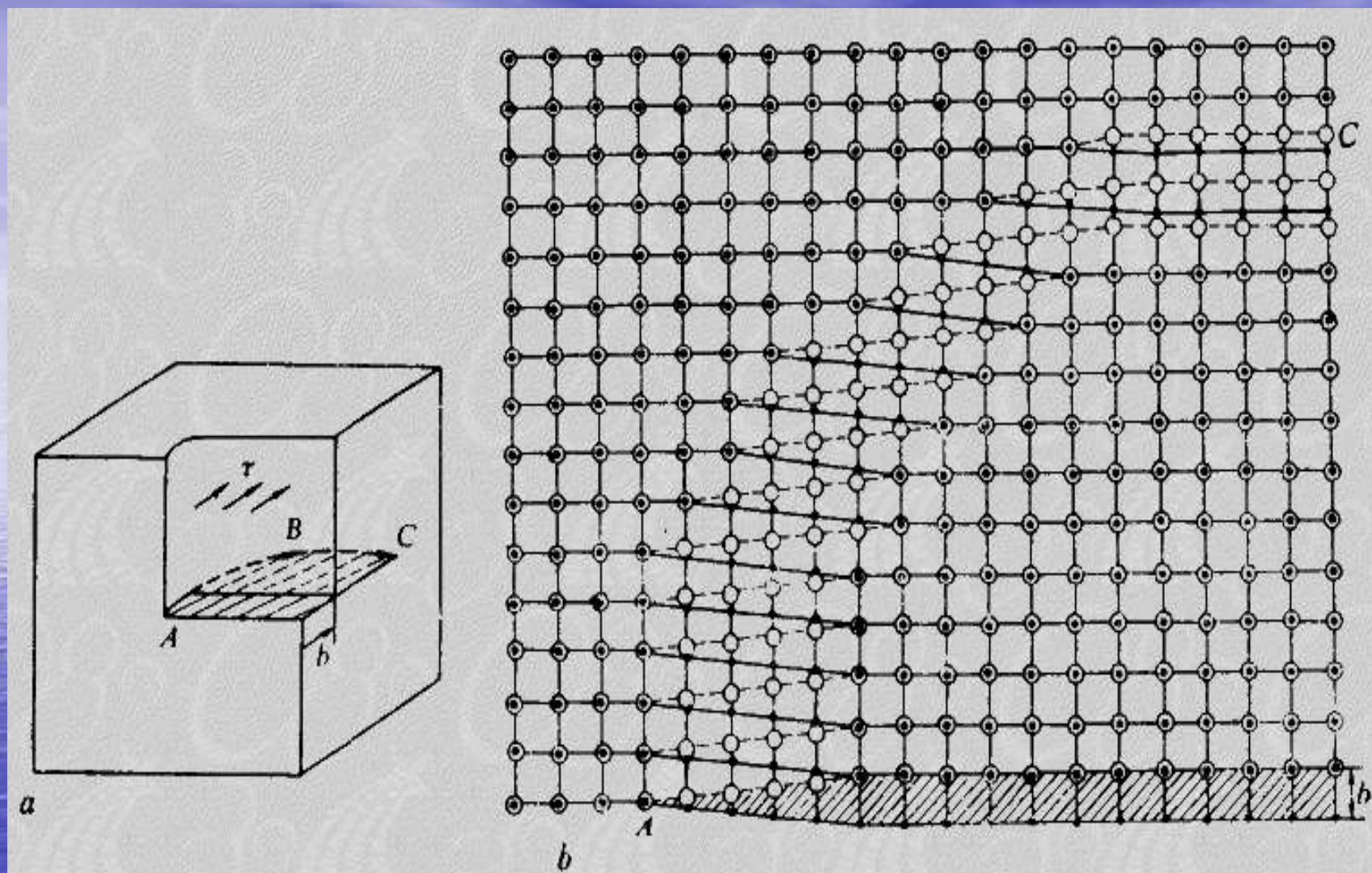
3)混合位错 为柏氏矢量与位错线既不平行也不垂直的位错。▶





螺旋位错的晶格示意图





混合位错



3. 面缺陷

面缺陷是指沿晶格内或晶粒间某些面的两侧局部范围内所出现的晶格缺陷。

- 1) 平移界面 晶格中的一部分沿某一面网相对于另一部分滑动。以滑动面为界，格子构造规律被破坏。
- 2) 堆垛层错 晶体结构中互相平行的堆积层有其固有的重复排列顺序。如果堆垛层偏离了原来固有的顺序，则视为产生了堆垛层错。
- 3) 晶界 指同种晶体内部结晶方位不同的两晶格间的界面。按结晶方位差异的大小，可将晶界分为小角晶界和大角晶界。

(1)小角晶界 两晶格间结晶方位之差小于 15° 的晶界。
最常见到的小角晶界是倾斜晶界和扭转晶界。

①倾斜晶界 为两部分晶格间相对倾斜而造成的界面，它又可分成：

a. 对称倾斜晶界

b. 不对称倾斜晶界

②扭转晶界 假设将一晶体沿某一面网方向切开，分成两块晶格。然后绕垂直切面的一中心轴相对旋转一定的角度 θ ，此时两块晶格之间形成的界面称扭转晶界它可视为由两组互相垂直的螺旋位错所组成的网络构成。

(2)大角晶界 晶格间结晶方位之差大于 15° 的晶界。

4)亚晶界 在实际晶体中，其品格可视为由许多相互间取向并非严格一致，其结晶方位有很小的差异(通化为 0.5° — 2° 、呈镶嵌状的小块晶格所组成。这些小块晶体称为亚晶(亦称亚结构或镶嵌块)。在亚晶中质点的排列是规则的，但整个晶格却违背格子构造规律。所形成的图案也就是所谓的镶嵌构造。

不同类型的晶格缺陷与其形成条件有关，进而反映在晶体物理、化学性质的变化上。因此，对晶格缺陷及矿物的物理、化学性质的研究，可从今提取很重要的成因信息。而对矿成因的研究不仅对揭示岩体、矿体等地质体的形成和演化过程具有理论意义，而且还对找矿勘探、矿床评价、矿石加工技术和综合利用等方面具有现实意义。

总之，随着人们对晶格缺陷理论的研究进一步深入，将会在晶体材料的应用及矿物学乃至整个地球科学等领域展现出一个更加广阔的前景。

