

第一章 晶体结构

- 1.1 晶体结构的周期性，晶体点阵
- 1.2 晶体结构的对称性，晶系、点群、空间群
- 1.3 典型晶体结构、晶向、晶面的表示
- 1.4 倒易点阵和布里渊区
- 1.5 晶体结构的实验测定

参考：黄昆、韩汝琦《固体物理学》第一章

Kittel 《固体物理导论》一、二章

晶体形态

- 晶体具有规则的外形，明显的宏观性对称性，遵守晶面角守恒定律。存在特定的解理面。
- 晶体的上述特点给出了晶体中原子具有周期性排列的线索。
- 1830年Bravais提出用晶体点阵来表述晶体中原子周期排列的**方式**，成为固体理论的基础。

六角相绿玉

Hexagonal beryl



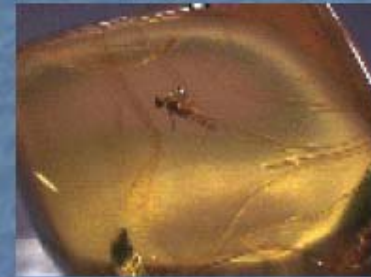
单斜相石膏

Monoclinic gypsum



Trigonal quartz

三角相石英



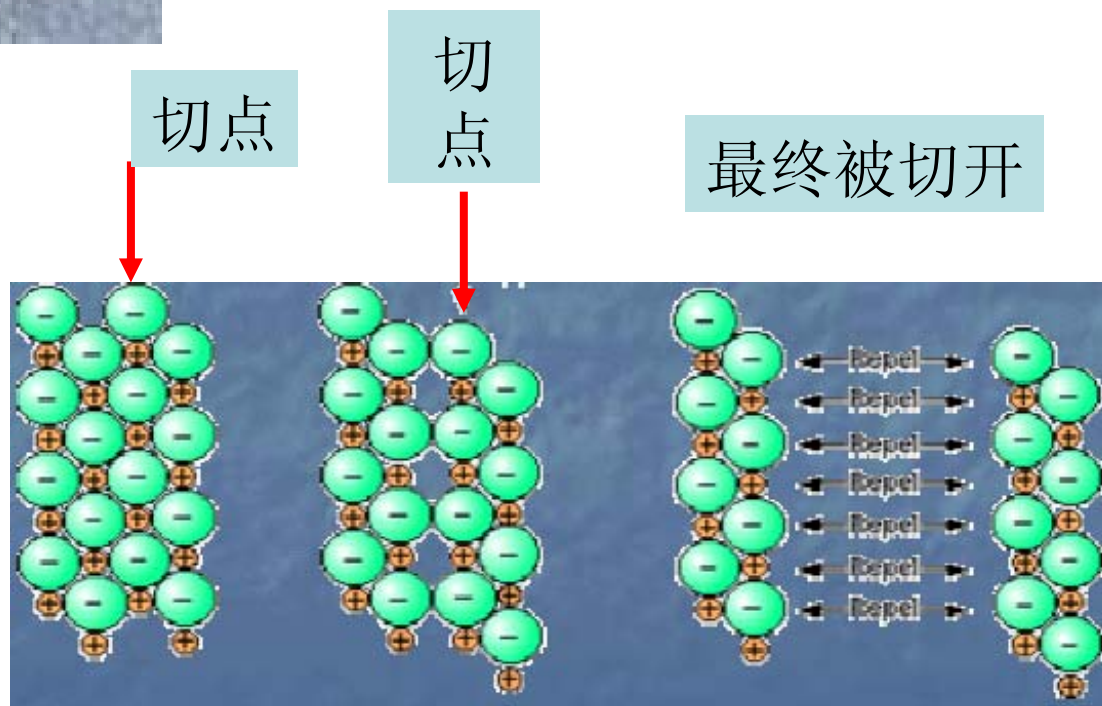
Amorphous amber
(no underlying
crystal symmetry)

非晶琥珀



石膏沿特定方向被切开。这一过程被称为**解理**，容易被切开的面被称为**解理面**。

离子晶体沿特定方向被解理的示意图。

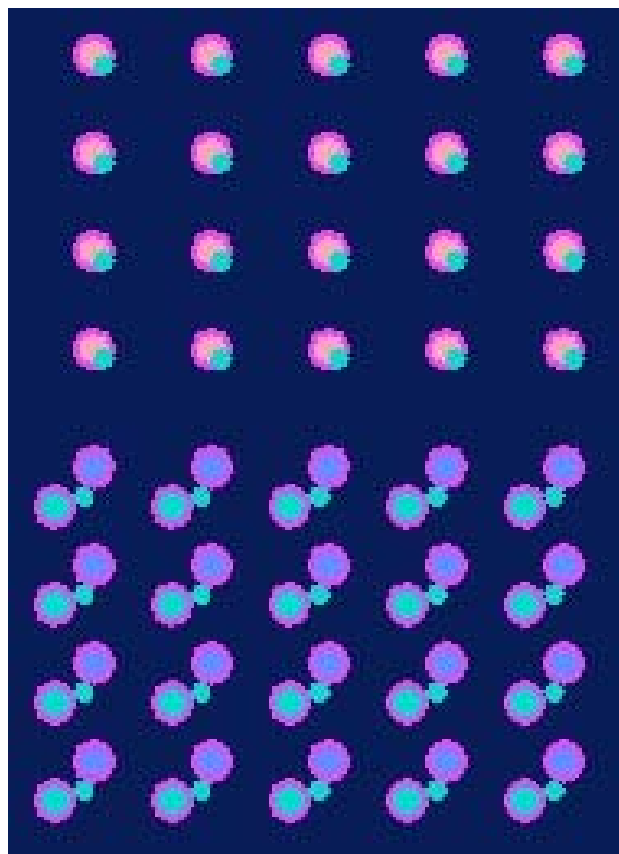


1.1 晶体点阵 (Crystal lattice)

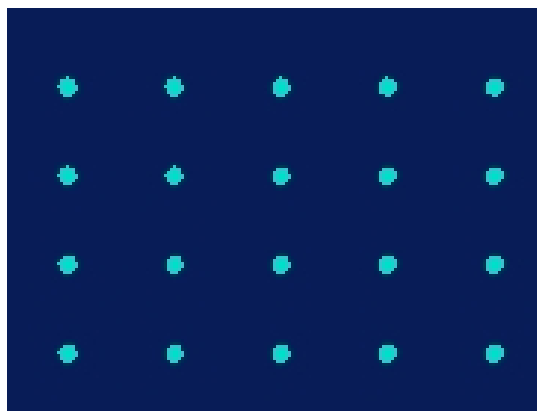
一. 什么是晶体点阵:

X光衍射证实, 晶体外形的**对称性**是其组成原子在空间做有规律的周期性排列的结果, 为了更好地观察、描述晶体内部原子排列的方式, 我们把晶体中**按周期重复排列的那一部分原子 (结构单元)**抽象成一个几何**点**来表示, 忽略重复周期中所包含的具体结构单元内容而**集中反映周期重复方式**, **这个从晶体结构中抽象出来几何点的集合称之为晶体点阵。**

晶体结构 = 晶体点阵 + 基元



二维正方点阵



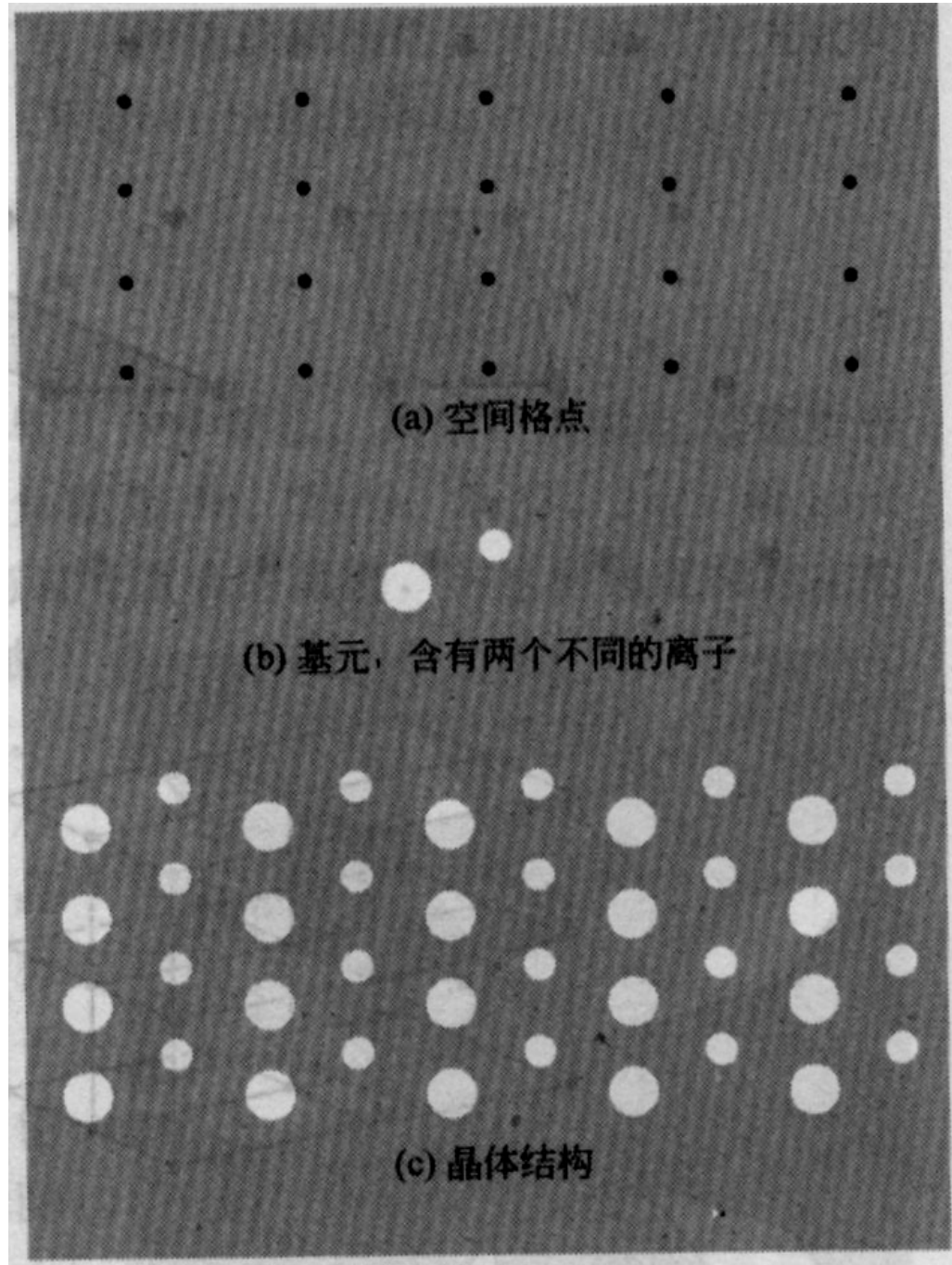
点阵学说最早在1848年由Bravais提出，所以晶体点阵又称**布拉菲格子**，也叫**空间格子**，简称为**晶格**。

Bravais lattice

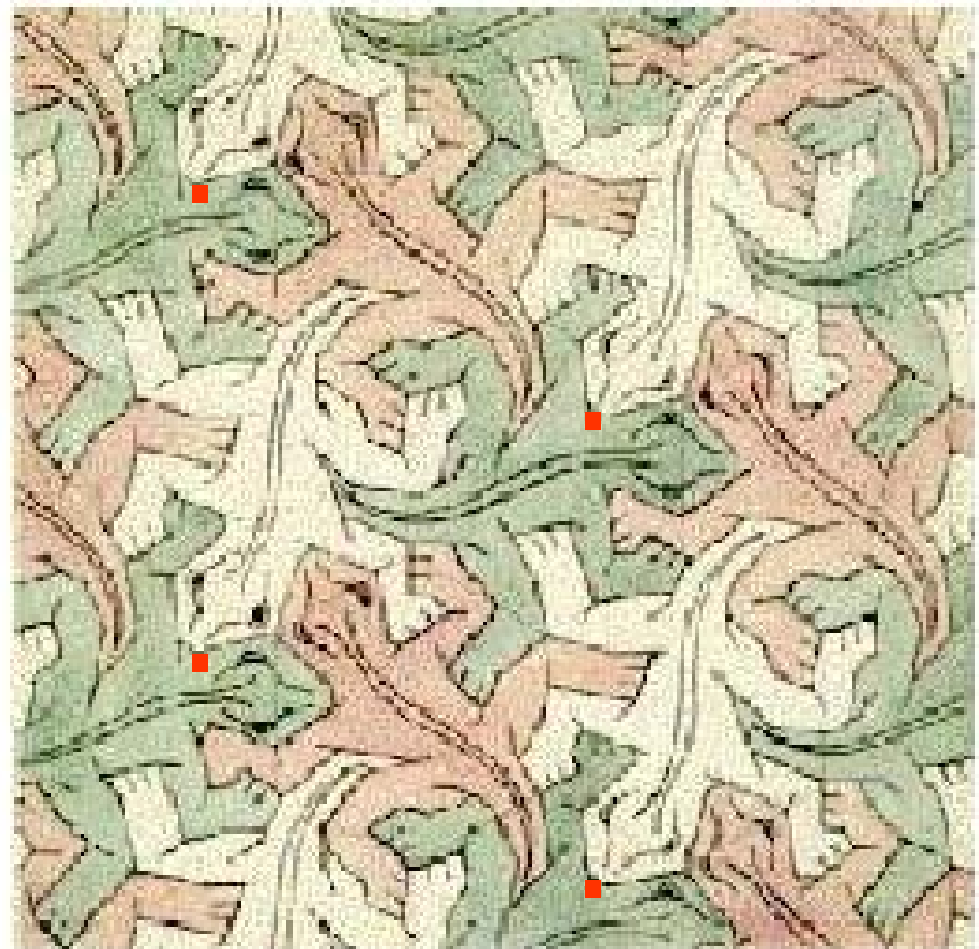
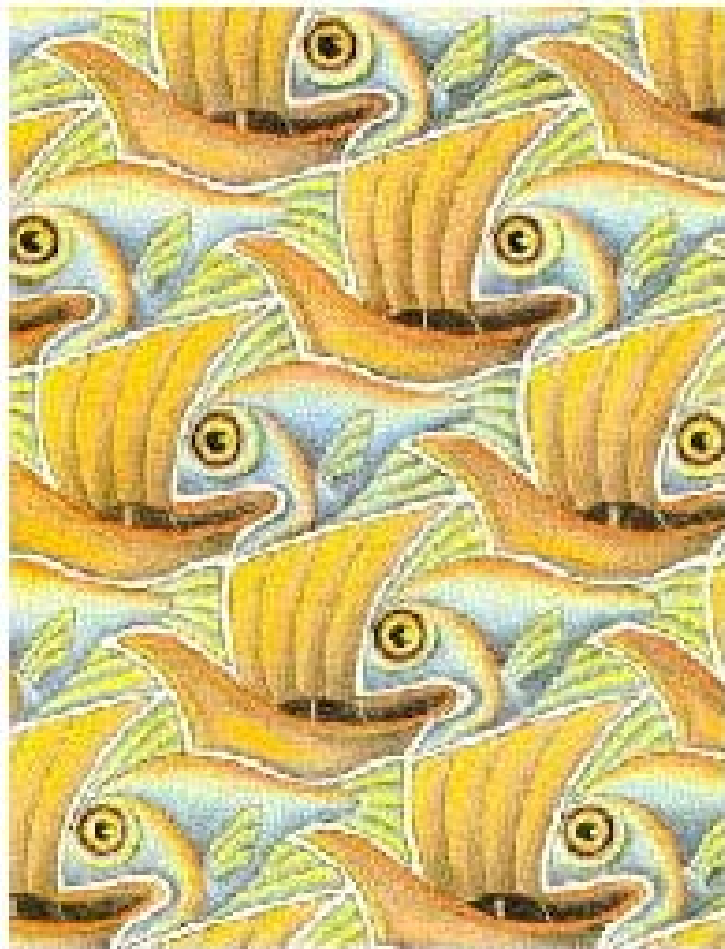
Space lattice

Crystal lattice

描述晶体表面原子排列的二维长方点阵



很多图案也具有周期排列：其排列方式可以用二维斜方点阵表示。



(M. C. Escher)

晶体点阵实例：

假定原子是球形的，在原子间相互作用力的作用下聚集成固体，用刚性球体的堆积方式来说明：

刚性单原子的正方堆积结合成元素晶体：

二维情况可以用正方点阵表示其周期排列方式。

三维情况可以用简立方点阵表示其周期排列方式，具有简立方周期排列的元素晶体只有钋（Po）。

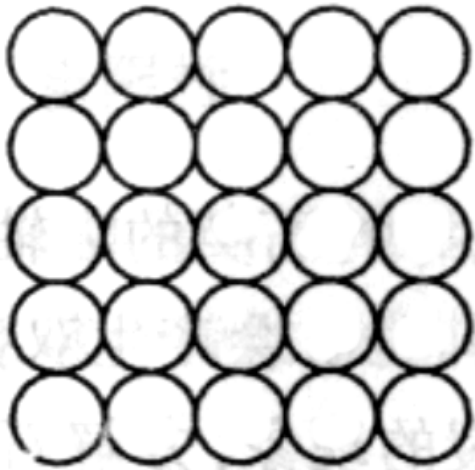


图 1.3 原子球的正方堆积

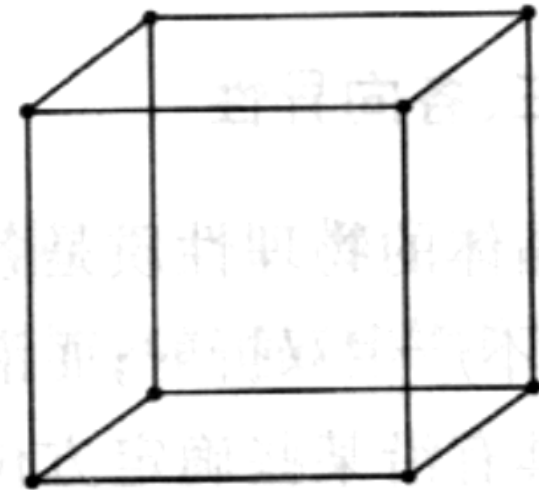


图 1.4 简立方结构单元

Po : $a=3.34, \quad (10^{-10} \text{ m})$

除去元素晶体外，很多化合物晶体的原子也都具有这种周期排列方式，都可以用简立方点阵表示。例如：**CsCl** 等，只是此时的基元不是一个原子，而是**CsCl**分子，和**CsCl**晶体相同结构的化合物还有很多，它们的原子排列方式完全相同，只是原子之间的距离不同罢了。

CsCl: $4.11 \times 10^{-10} \text{ m}$; **CuZn:** $2.94 \times 10^{-10} \text{ m}$;

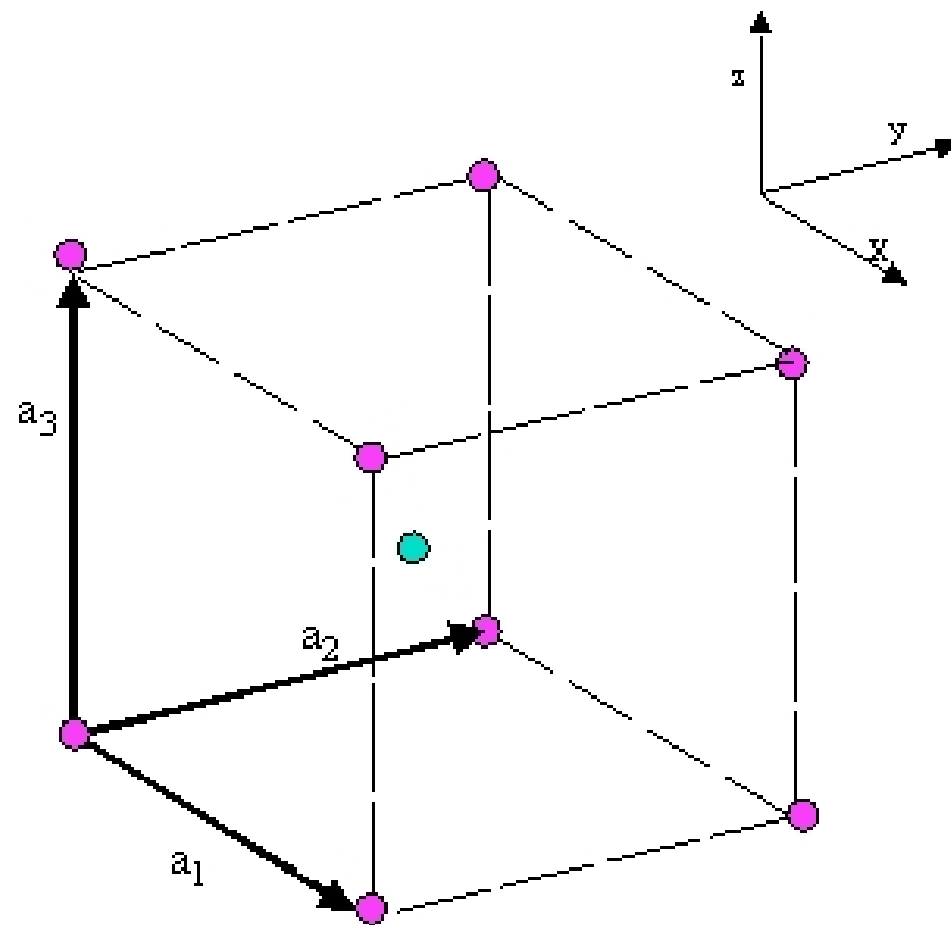
AlNi: 2.88

LiHg: 3.29

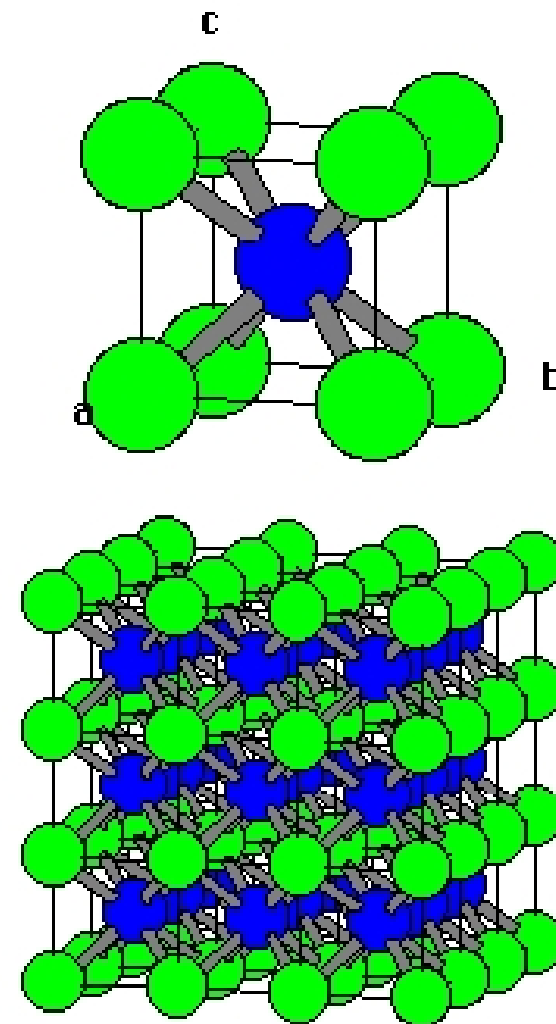
AgMg: 3.29

TlBr: 3.97

CsCl结构中的原子排列=简立方点阵+ CsCl



CsCl Structure
Simple Cubic Bravais Lattice



晶体结构 = 晶体点阵 + 结构基元



反映原子周期
排列的方式



它是等同点的集合，反映的是理想的、无限大的、没有缺陷的晶体中，原子排列的情况。是抓住晶体核心特点（平移对称性）后的一种高度概括，将在晶体理论中起到极其重要作用。



反映周期排
列的内容



可以是一个原子
可以是一个分子
可以是一组原子
可以是分子集团

二. 原胞和基矢

既然点阵是等同点的集合，我们只要绘出一个点阵的最小周期单元（一个阵点及相应空间）即可，这个**最小的周期重复单元称作点阵的原胞**（Primitive cell）。

二维点阵的原胞通常取平行四边形，三维点阵的原胞取平行六面体。（原胞可以有各种取法）

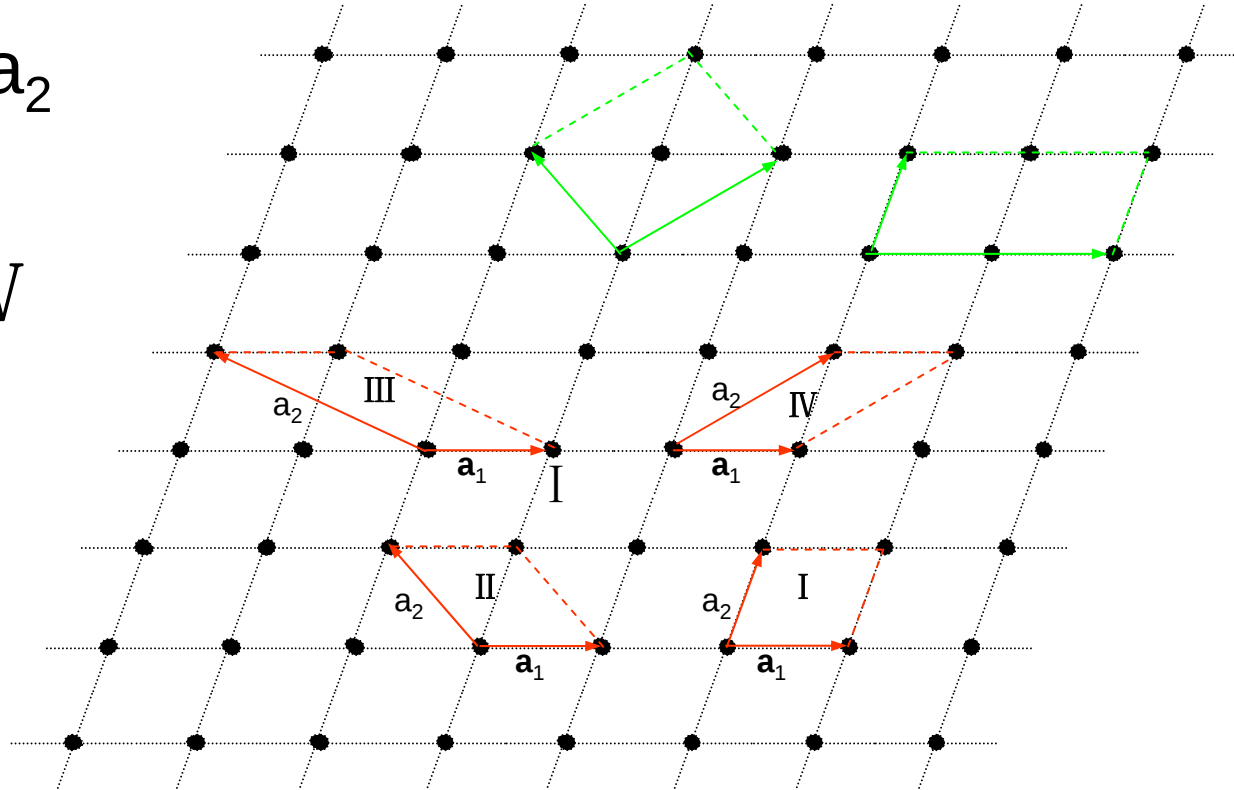
以**原胞的边长为点阵基矢**构成平移矢量，可以把原胞复制填满整个空间。

二维点阵的基矢和原胞

基矢: a_1, a_2

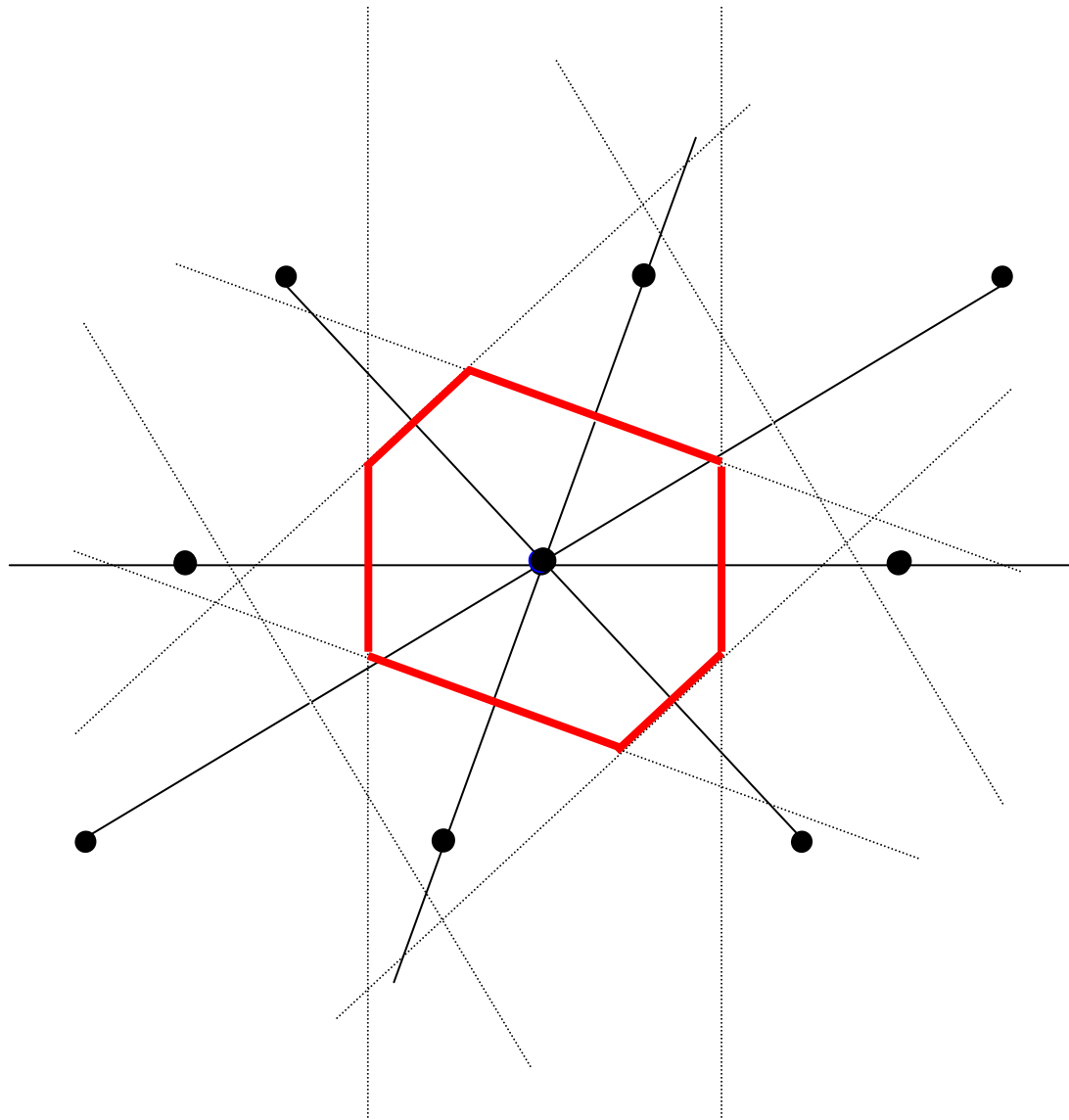
原胞:

I, II, III, IV



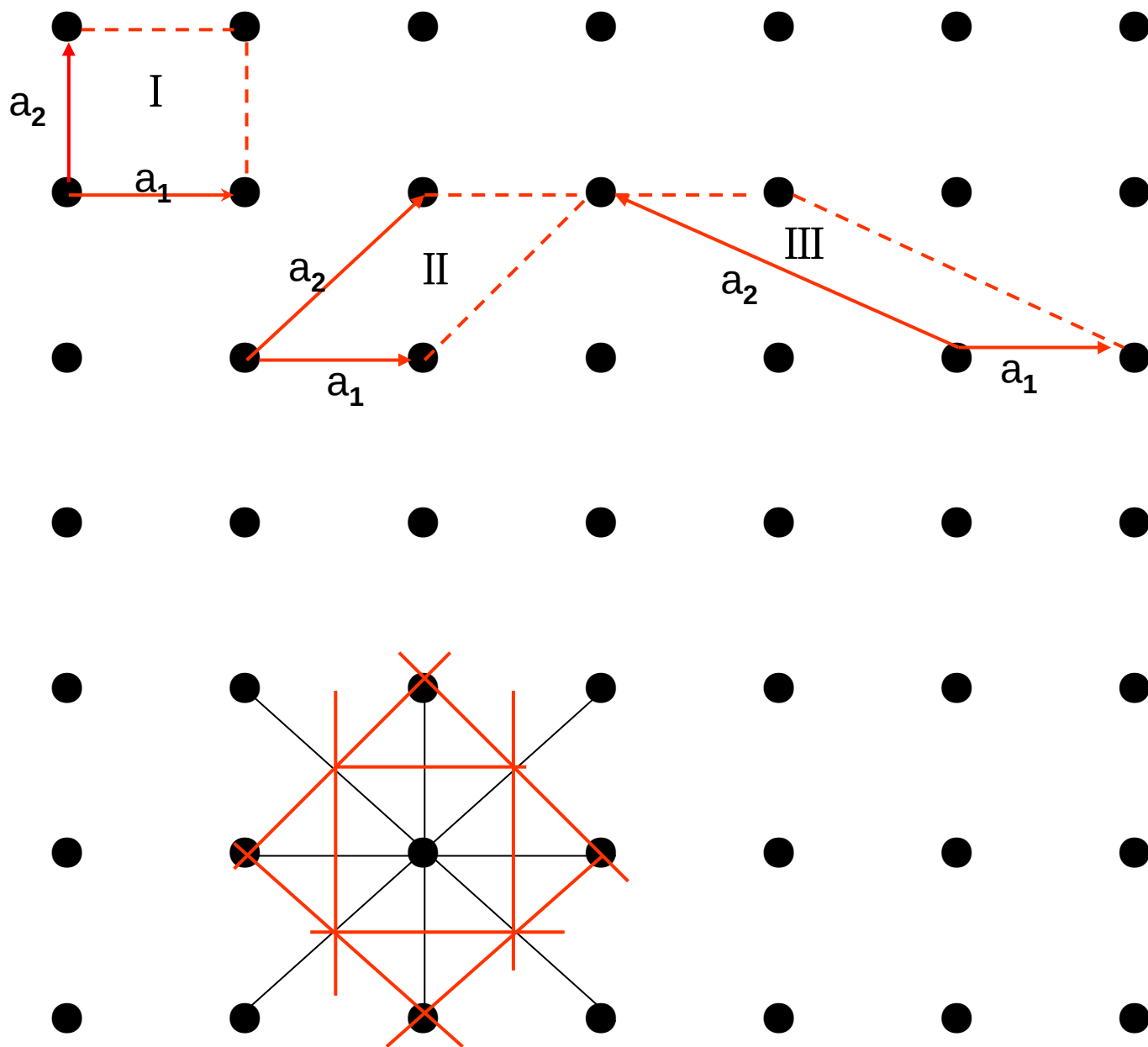
这是一个二维简单斜方点阵，原胞和基矢的选取都不是唯一的，但一定有相同的面积。一般我们选 I 为代表该点阵的原胞，称作斜方点阵。

另一标准选取法：Wigner-Seitz原胞



以格点为中心，
取和近邻格点连
线垂直平分线
（面）围成的面
积（体积）为原
胞。这种选取方
法是最唯一的，一
种点阵对应一种
形式的 Wigner-
Seitz原胞。

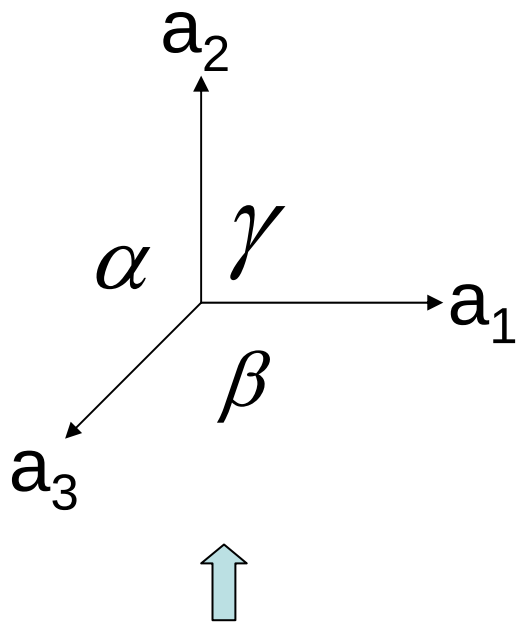
二维正方点阵的原胞选取



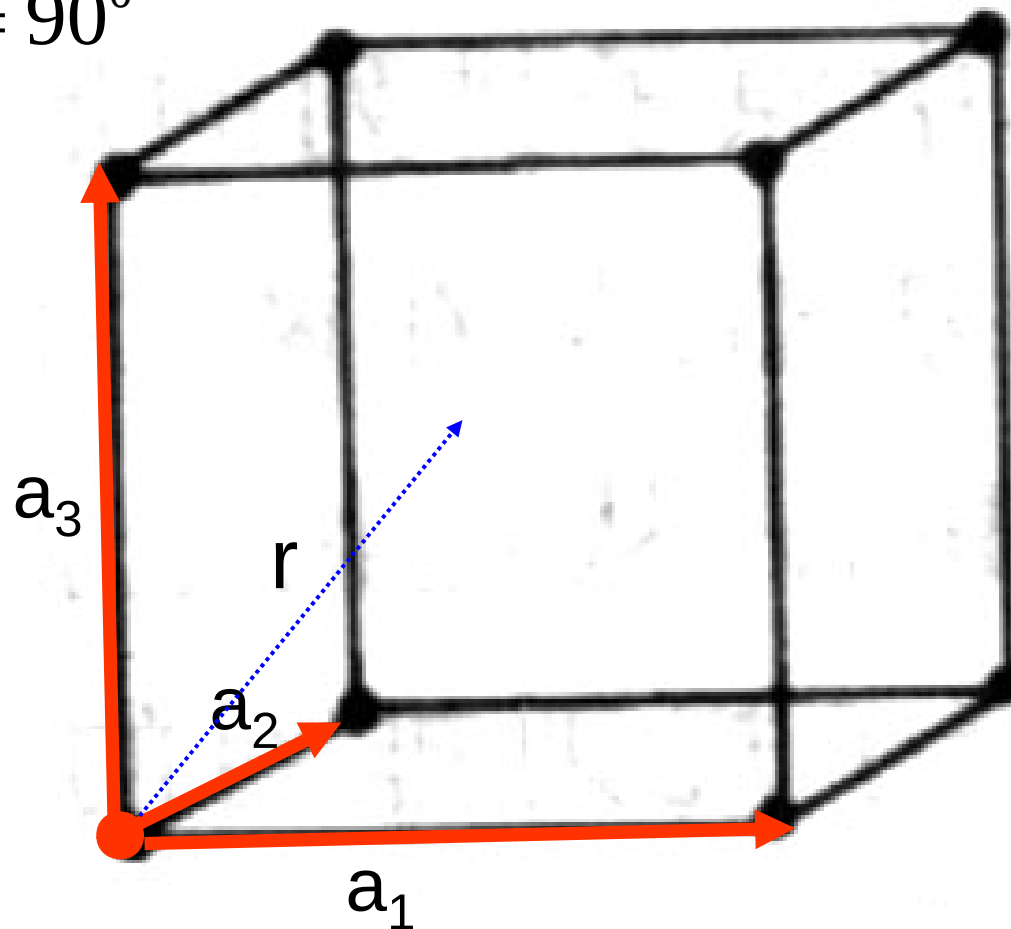
三维点阵的原胞是一个平行六面体，简立方点阵的原胞通常选用一个简立方体代表。

$$|a_1| = |a_2| = |a_3|,$$

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



晶胞参量定义



三. 晶体点阵（布拉菲格子）的数学表示

布拉菲格子（Bravais lattice）可以看成是矢量

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

所代表的全部点的集合。 n_1 、 n_2 、 n_3 取整数，这样定义表明：晶体点阵是无限大的。

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ 是三个不共面的矢量，称为布拉菲格子的基矢（Primitive vector）。

$\vec{R}_n$ 称为布拉菲格子的格矢，其端点称为格点（Lattice site）。

原胞参量： $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3, \alpha, \beta, \gamma$

原胞（**Primitive cell**）是晶体中最小的周期性重复单元。原胞常取以基矢为棱边的平行六面体，体积为：

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

原则上，原胞可以有多种取法，只要是晶体的最小重复单元即可。但无论如何选取，原胞均有相同的体积，每个原胞只含有一个格点。此外，人们约定俗成地为每种点阵规定了代表该点阵的惯用晶胞，它可以是原胞，它也可以是原胞的整倍数。

原胞也称初基晶胞，或**固体物理原胞**，求解固体性质，只需要在一个原胞内进行即可。比如已知原胞内距端点 $\mathbf{r}$ 处的某种性质，则通过格矢平移后所有 $\mathbf{r}'$ 位置处的性质都是相同的。

$$V(\vec{r}') = V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r} + n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3) = V(\mathbf{r})$$

这里，我们充分地利用了晶体中原子做周期性排列的特点，给求解晶体性质带来了极大的简化。

几个常用词的理解：

Cell 晶胞，单元，细胞

Primitive cell 原胞，(初基原胞)

Wigner-Seitz primitive cell 维格纳-塞茨原胞

Non-primitive cell 非初基晶胞

Conventional cell 惯用晶胞

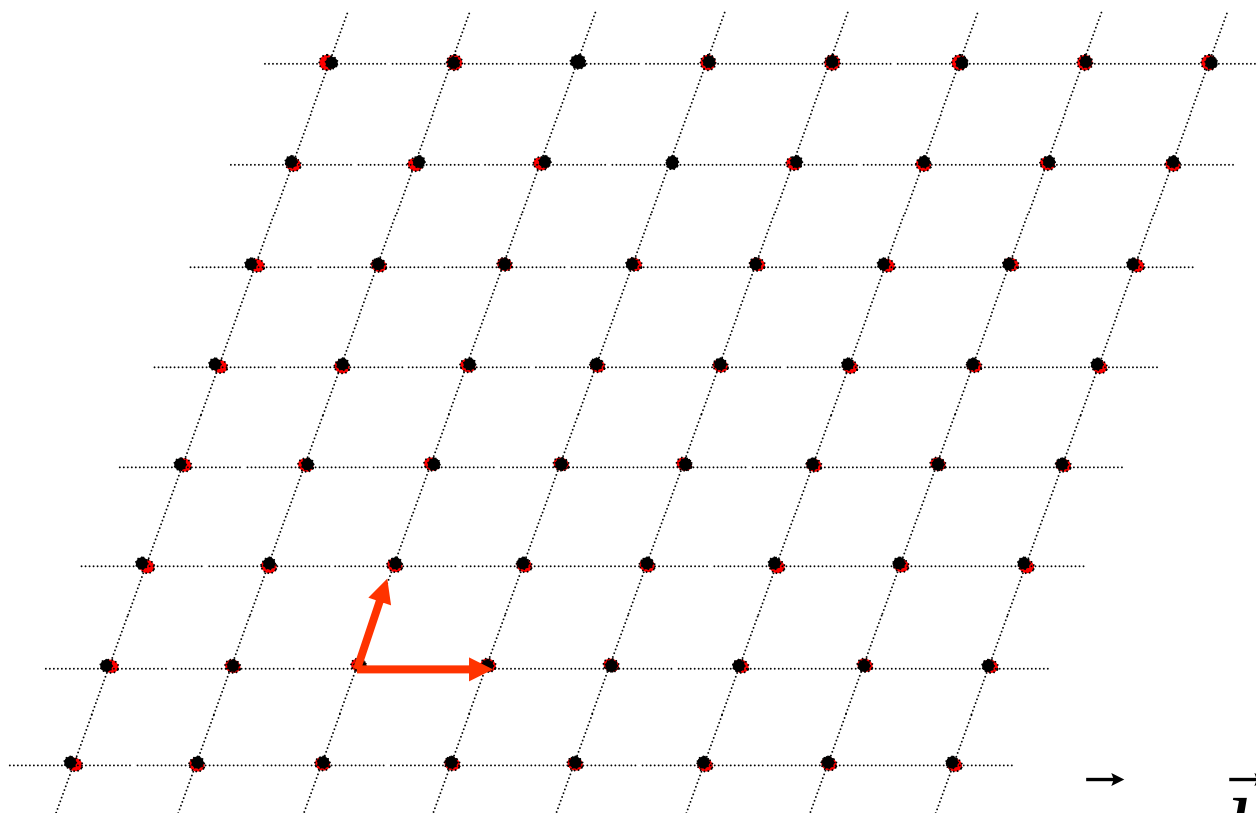
惯用晶胞是人们约定的能够反映点阵对称性特点的单位，它可能是点阵的一种原胞，也可能是非初基晶胞，但体积一定是原胞的整数倍。

四. 点阵类型：约定使用惯用晶胞表示点阵类型

表 1-2 二维晶格的晶系和布拉伐格子

晶系	轴和角度	布拉伐格子
斜方	$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$	简单斜方
长方	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	简单长方 中心长方
正方	$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	简单正方
六角	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	简单六角

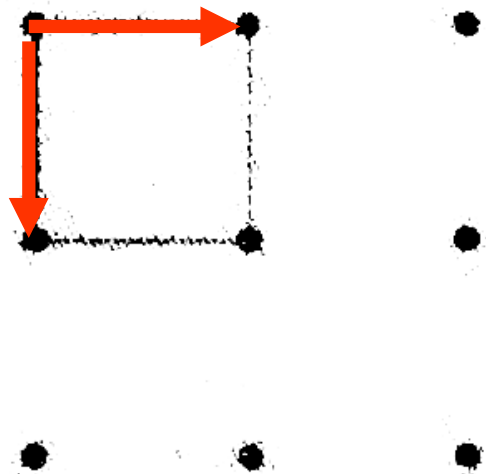
二维简单斜方点阵



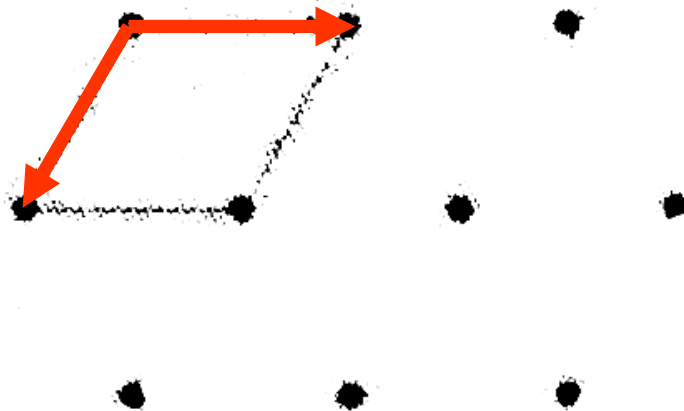
$$\vec{a} \neq \vec{b}$$

$$\alpha \neq 90^\circ$$

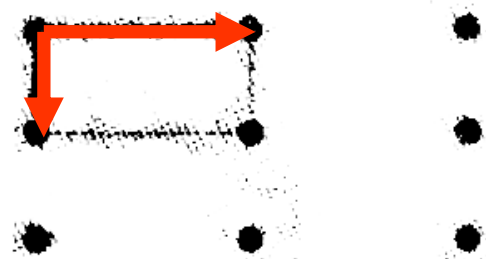
正方点阵



六角点阵



简单长方点阵



有心长方点阵

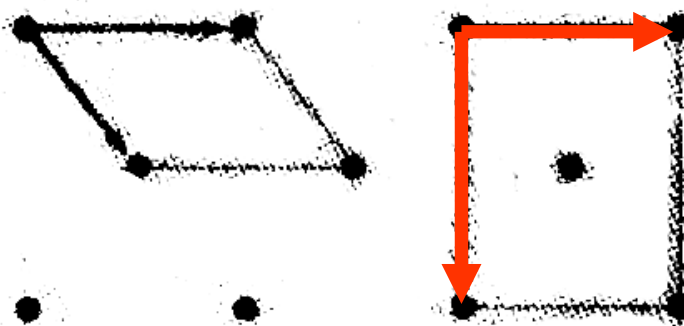


表 1 三维空间的十四种晶格类型

晶系	包括的晶格类型数	对惯用晶胞的轴和角的限制	晶系	包括的晶格类型数	对惯用晶胞的轴和角的限制
三斜	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	立方	3	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	三角	1	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
正交	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	六角	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
四角	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$			

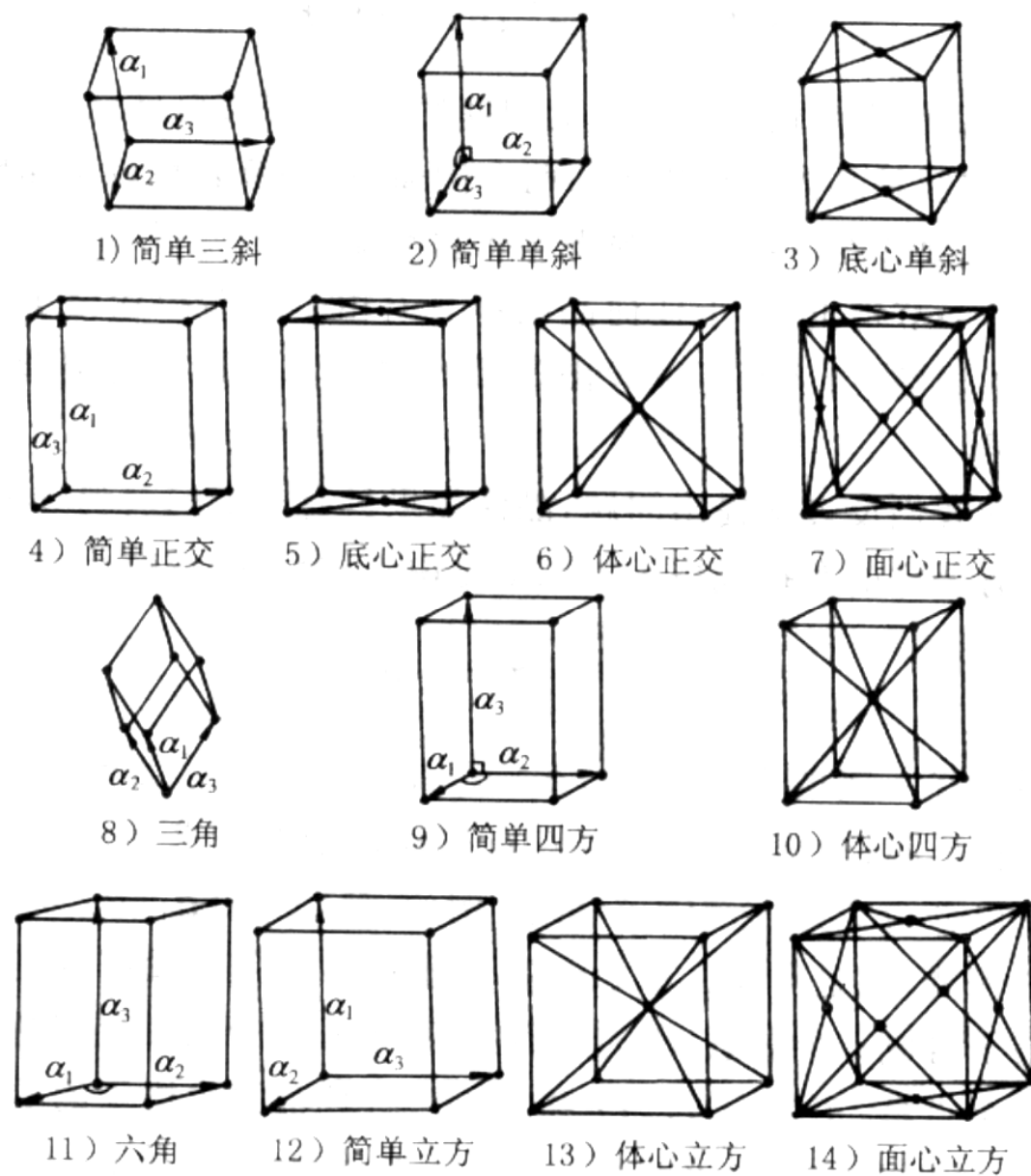
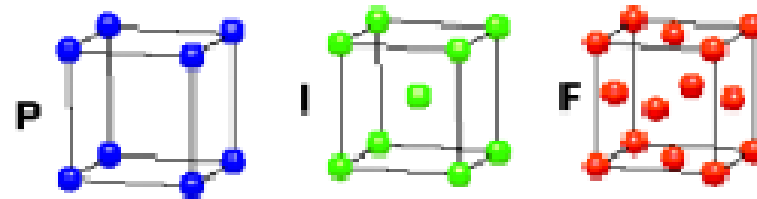


图 1-34 14 种布拉伐格子

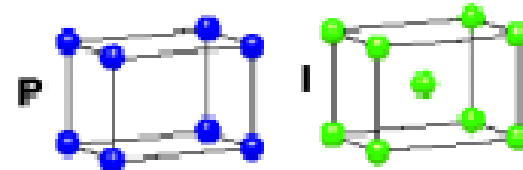
CUBIC

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



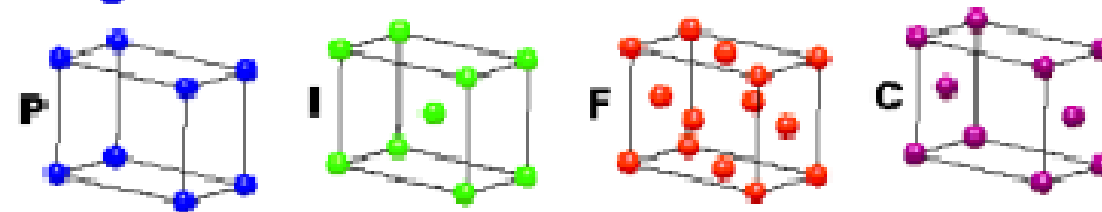
TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



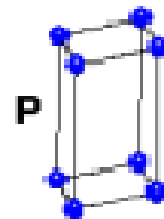
ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



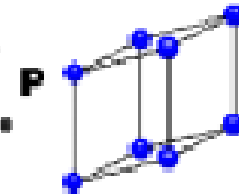
HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$
$$\alpha = \beta = 90^\circ$$
$$\gamma = 120^\circ$$



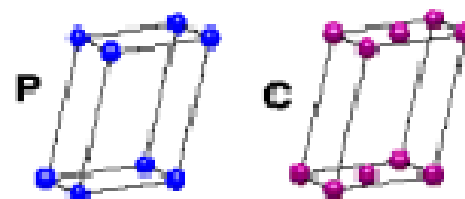
TRIGONAL

$$a = b = c$$
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



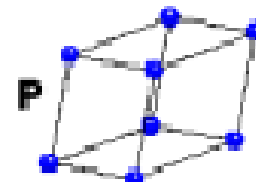
MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

→ 14 Bravais Lattices

惯用晶胞参量：三个边长及三个边的夹角：

$$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$$

表示点阵类型的惯用晶胞选取方法：

1. 尽可能选取高次对称轴为晶轴方向。
2. 晶胞的外形尽可能反映点阵的对称性。
3. 独立的晶胞参量最少，并尽可能使晶轴夹角为直角。
4. 在满足上述原则的前提下尽可能选用原胞作惯用晶胞。

小结：晶体点阵（布拉菲格子）

1. 晶体点阵是一个无限延展的点阵，点阵内所有阵点完全等价。晶体点阵是等价点的集合。
2. 晶体点阵代表了晶体最本征的特性，
即：**晶体具有平移对称性**。
3. 晶体点阵是晶体原子周期排列方式的高度概括和近似描述，一种点阵可能代表了许多种晶体的原子周期排列方式。
4. 可以证明：二维空间存在着 **5** 种点阵类型；
三维空间存在着**14**种点阵类型。

五. 晶体点阵的实例：

1. 刚性原子的正方排列,层间交错而排, 原子周期排列的方式可以用体心立方点阵表示。

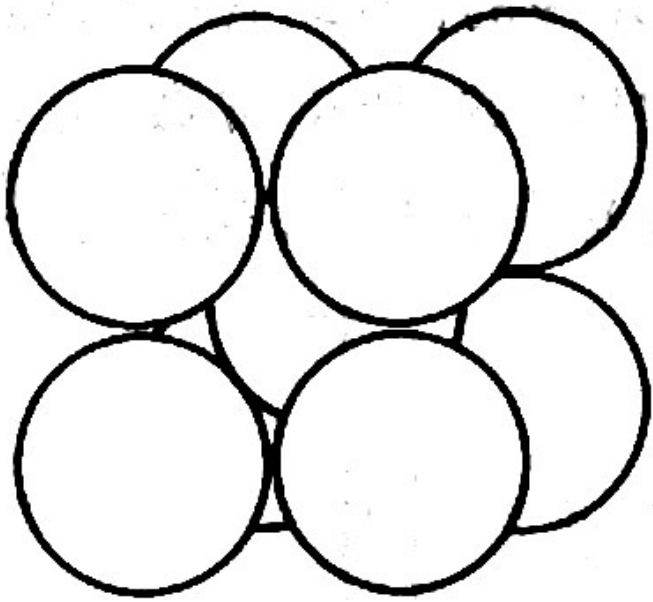


图 1.5 体心立方堆积

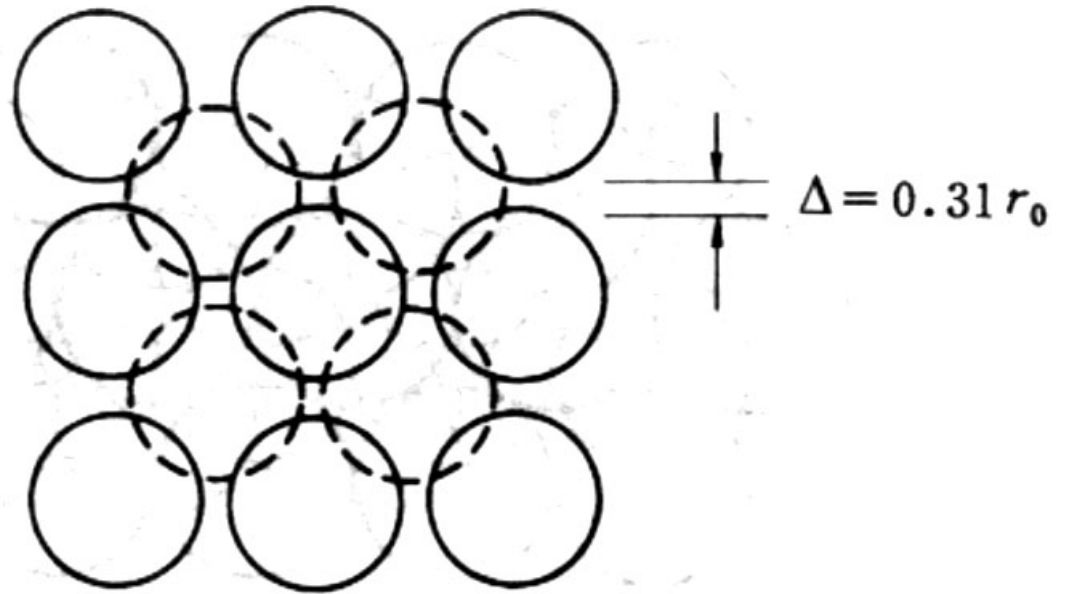
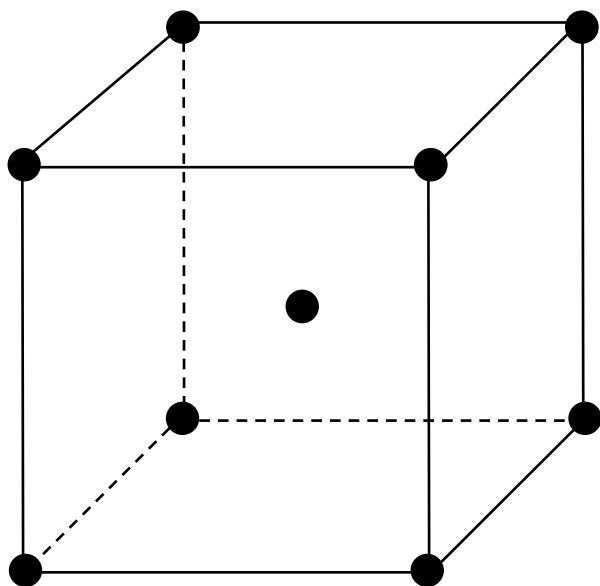
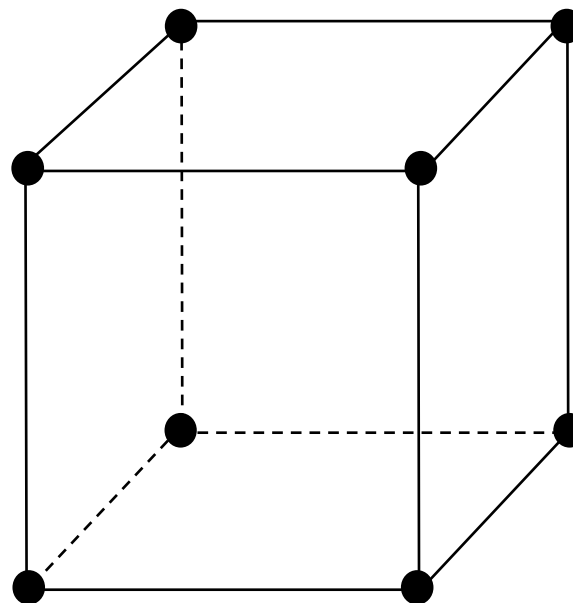


图 1-4 体心立方晶格的堆积方式

体心立方点阵



简立方点阵



按简立方点阵排列，单原子晶体原子的最近邻数是 6，
按体心立方点阵排列，单原子晶体原子的最近邻是 8，
显然它们周期排列的方式是不同的。

具有体心立方点阵排列的元素晶体有：

Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Cr, Nb, Ta, W 等，

它们原子的空间排列方式都相同，只是原子间

距有所不同。例如：

Li: $a=3.49,$

Ba $a=5.02,$

Fe $a=2.87,$

V $a=3.03,$

Cr $a=2.88,$

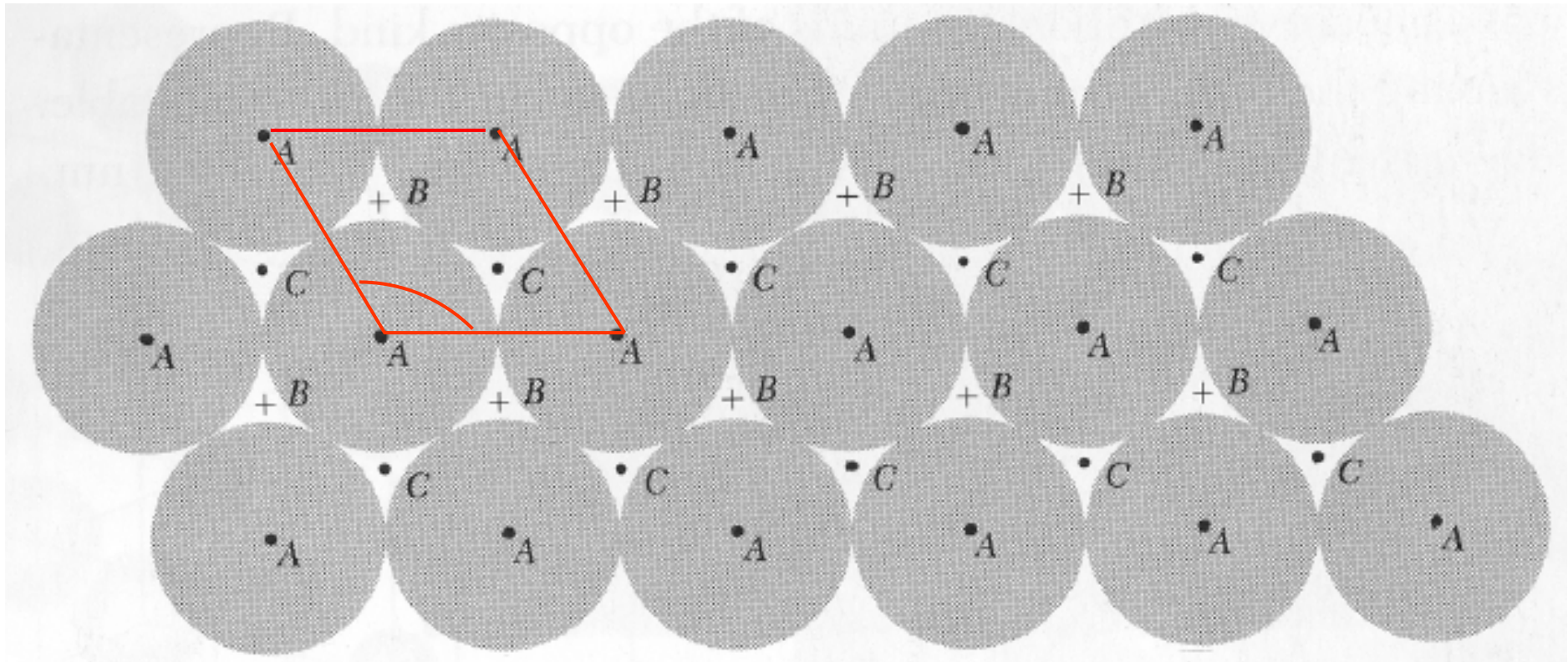
Ta $a=3.30,$

W $a=3.16,$

(单位 10^{-10} m)

2. 刚性原子的密堆积排列:

表面原子的这种排列可以用二维六方点阵表述。



三维情况有两种方式：

按**ABAB**规律层状排列，形成密堆六方点阵：

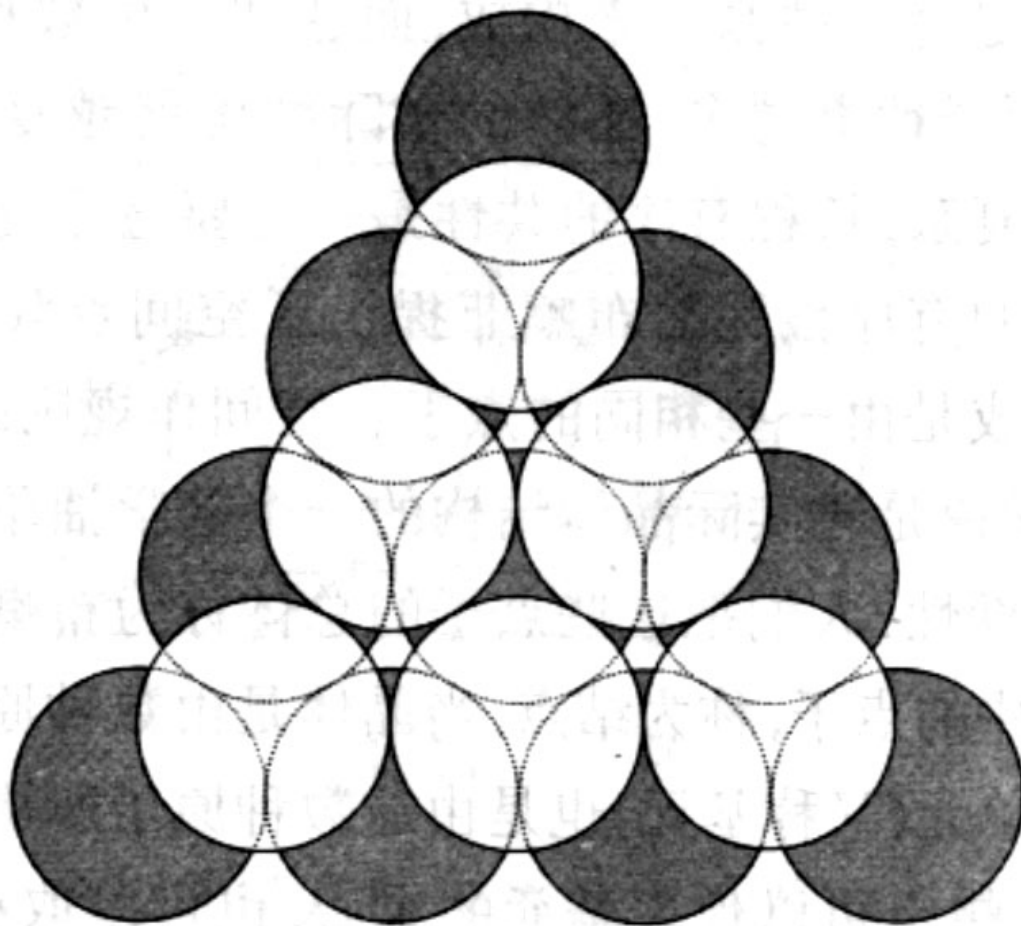
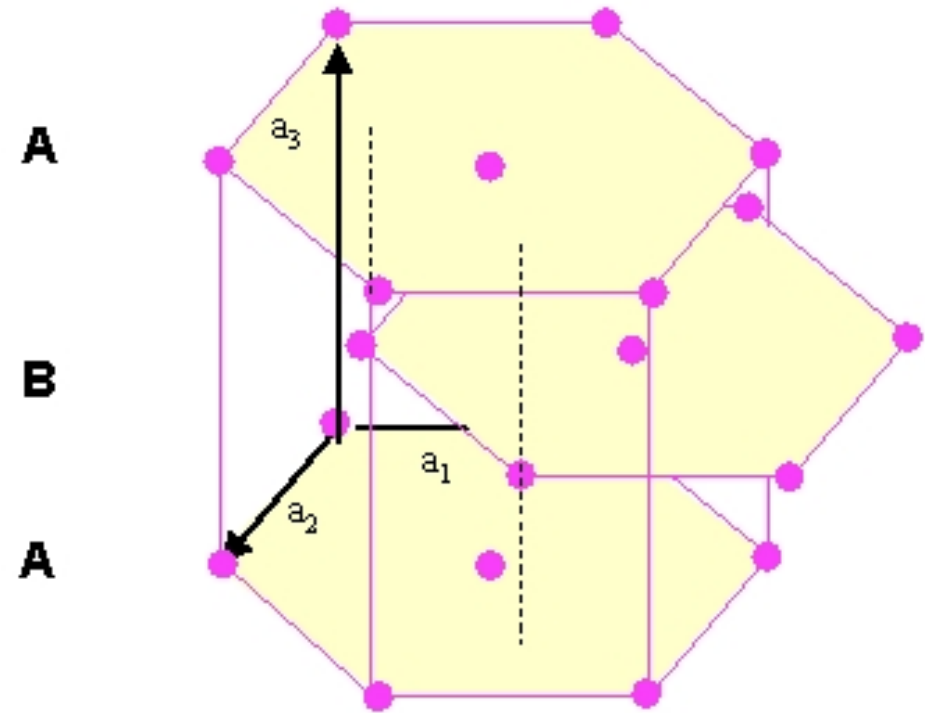
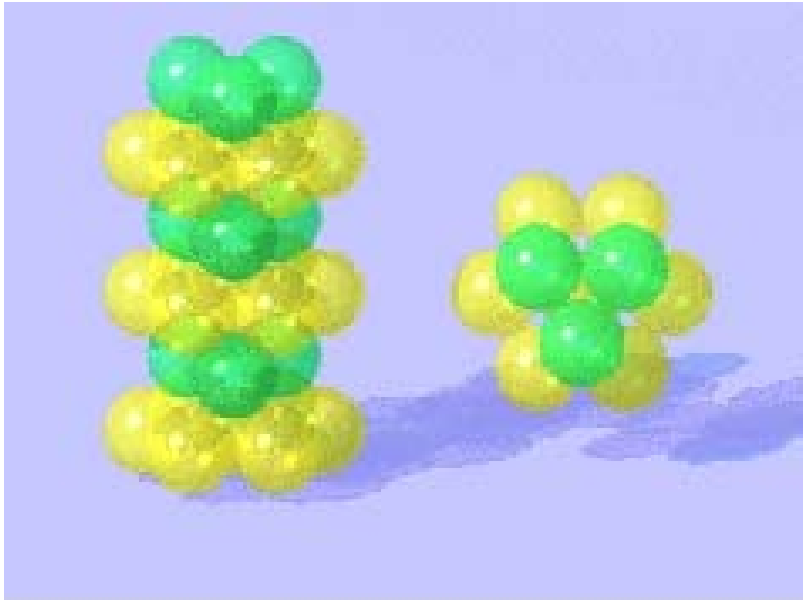


图 1.7 密堆积



原子六角密堆(ABABAB...)排列形成六方结构，
每个原子由12近邻，晶体基元有2个原子。

$$a_1 = a_2 \neq a_3 \quad \gamma = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ$$

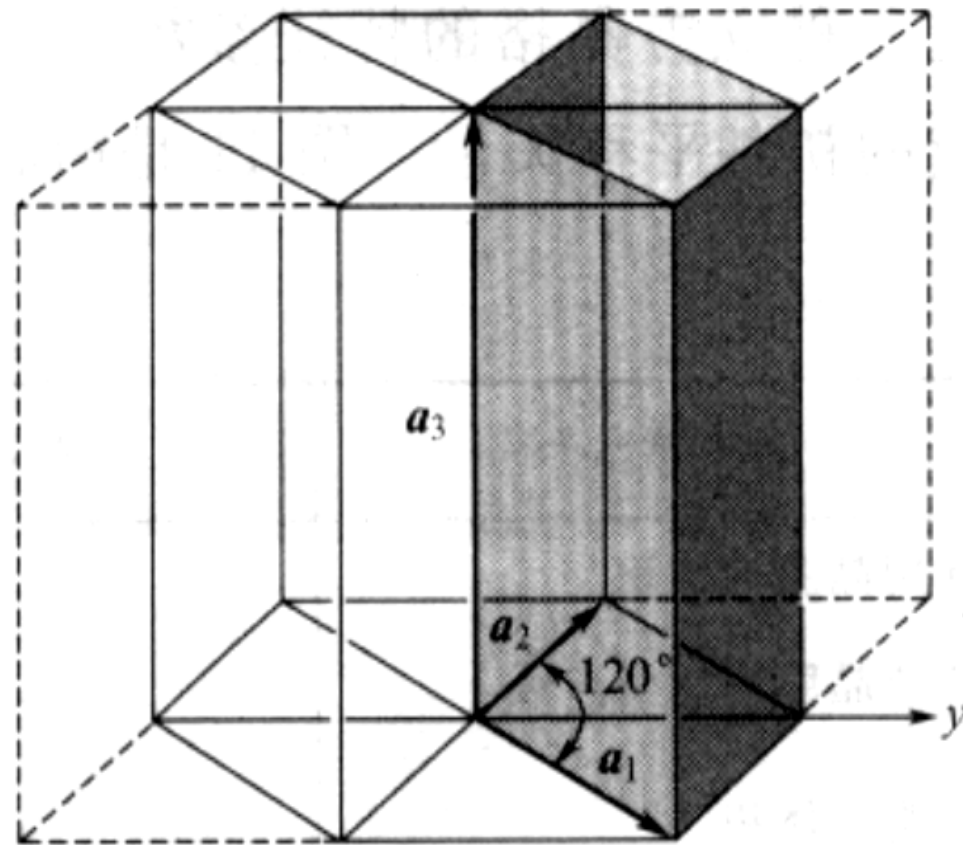


图 12 六角晶系的原胞（粗线）与六角对称棱柱的关系，其中 $a_1 = a_2 \neq a_3$ 。
 $\gamma = 120^\circ, \alpha = \beta = 90^\circ$

具有密堆六方点阵排列的元素晶体有：

Be, Mg, Zn, Cd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 等
化合物晶体也很多。

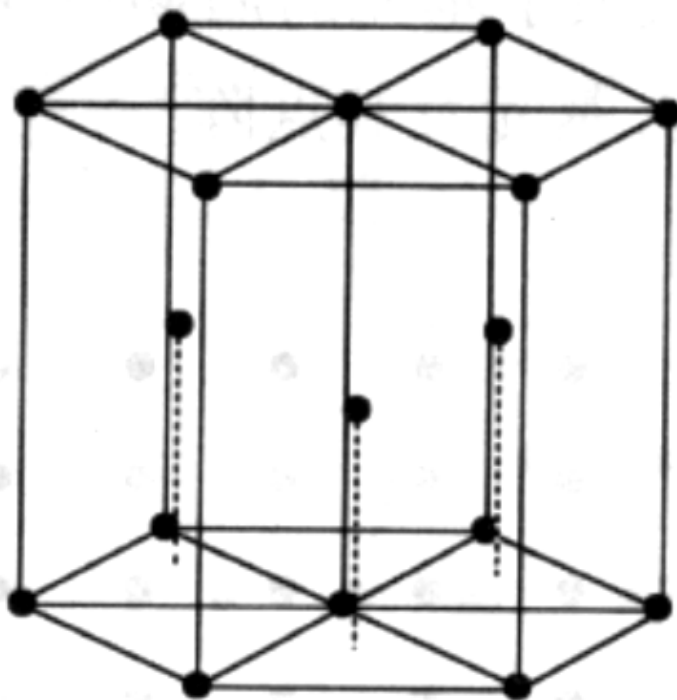
晶体	c/a
Be	1.633
Mg	1.623
Zn	1.861
Cd	1.886
Co	1.622
Lu	1.586
Gd	1.592

按ABCABC规律层状排列构成面心立方点阵：
具有面心立方点阵结构的元素晶体很多，有：
Cu,Ag,Au,Al,Ca,Pb,Pt, 金刚石,Si,Ge,Sn等
化合物晶体也很多，代表性的有：碱金属和卤
族元素的化合物，如NaCl， KBr 等.

Cu	$a=3.16$
Ag	$a=4.09$
Al	$a=4.05$
Au	$a=4.08$
Ca	$a=5.58$
Ni	$a=3.52$

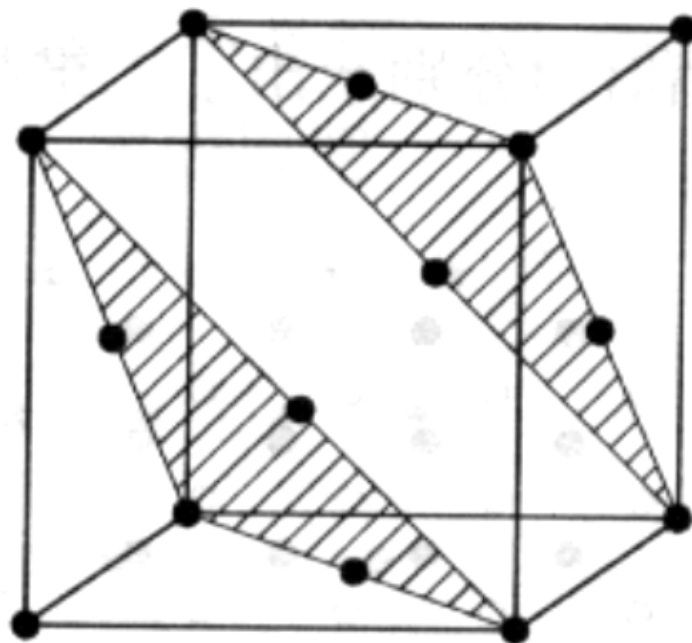
NaCl	$a=5.63,$
KBr	$a=6.59,$
MgO	$a=4.43,$
MnO	$a=4.43,$
AgBr	$a=5.57,$
KCl	$a=6.29,$

(单位：0.1nm)



六角密排

它不是点阵！

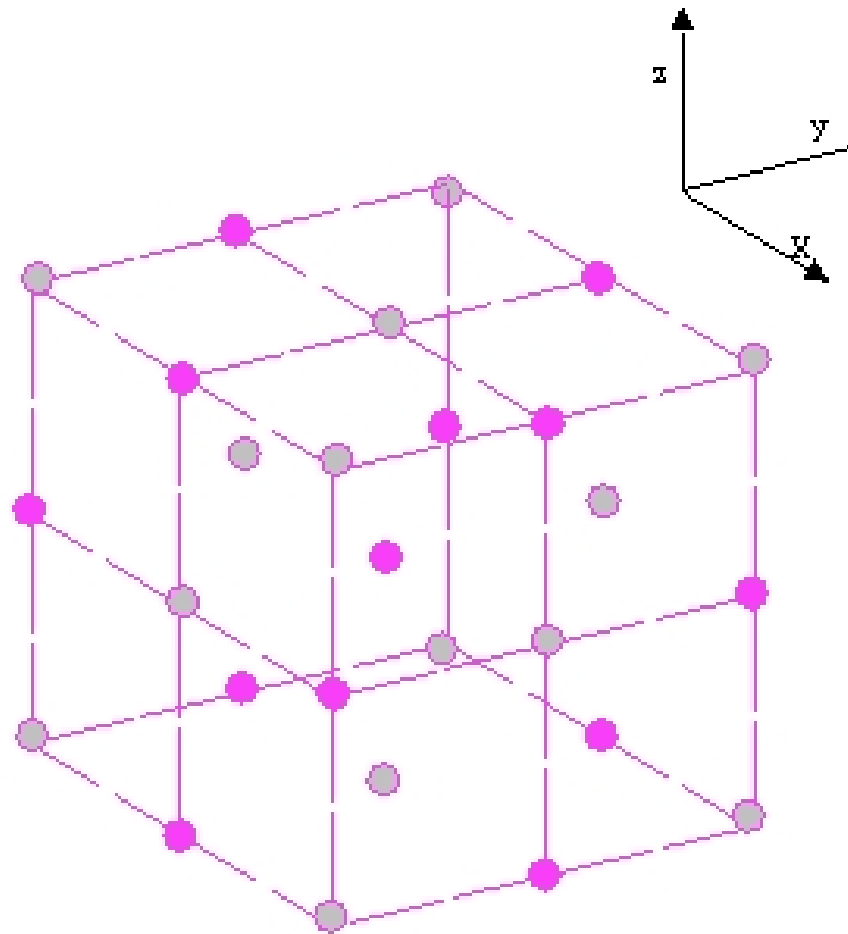


立方密排结构单元

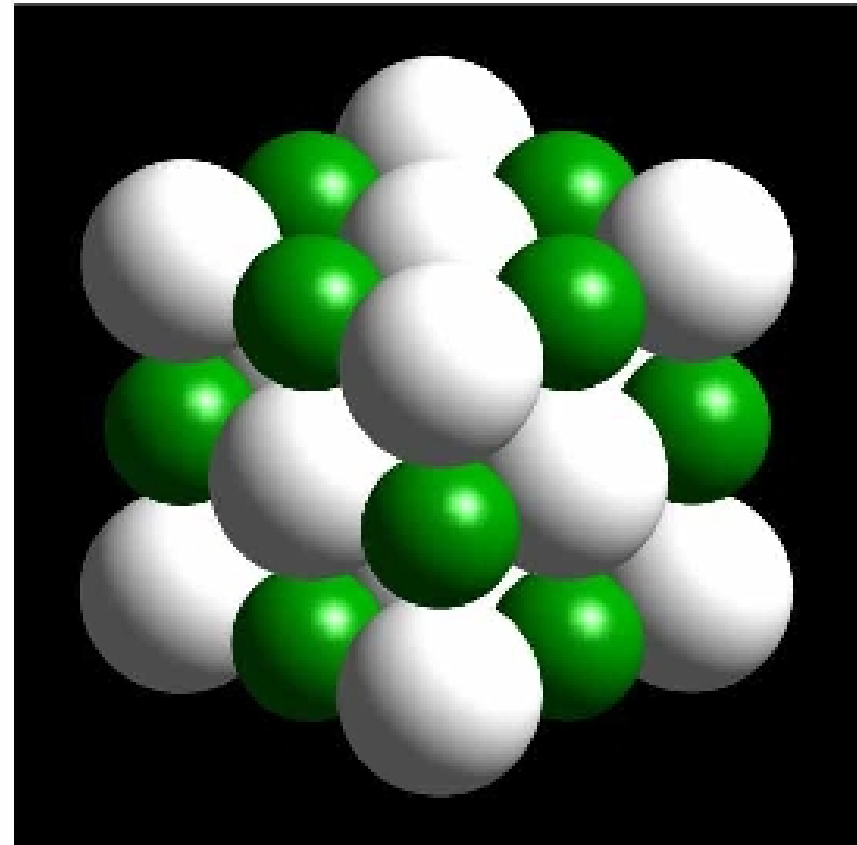
它是面心立方点阵

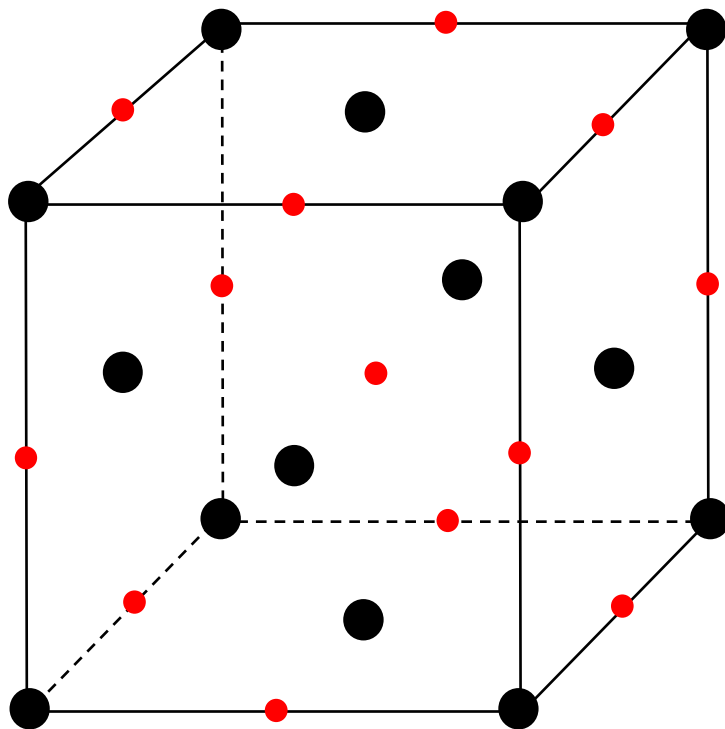


NaCl结构中的原子排列

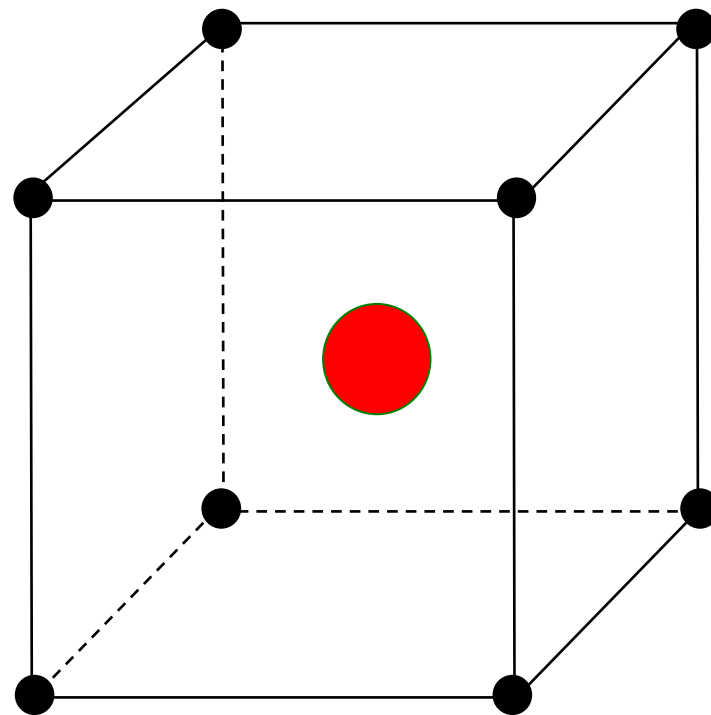


NaCl Structure with
Face Centered Cubic Bravais Lattice





NaCl结构



CsCl结构

表 3 元素的晶体结构

[本表所列数据，除特别以单位 K 注明温度的数据之外，其他均为最常见的室温下的数据进行检索]。

见 kittel p15

H¹ 4K hcp 3.75 6.12										
Li 78K bcc 3.491	Be hcp 2.27 3.59									
Na 5K bcc 4.225	Mg hcp 3.21 5.21	晶体结构 晶格常量 a(Å) 晶格常量 c(Å)								
K 5K bcc 5.225	Ca fcc 5.58	Sc hcp 3.31 5.27	Ti hcp 2.95 4.68	V bcc 3.03	Cr bcc 2.88	Mn cubic complex	Fe bcc 2.87	Co hcp 2.51 4.07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.55
Rb 5K bcc 5.585	Sr fcc 6.08	Y hcp 3.65 5.73	Zr hcp 3.23 5.15	Nb bcc 3.30	Mo bcc 3.15	Tc hcp 2.74 4.40	Ru hcp 2.71 4.28	Rh fcc 3.80	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09
Cs 5K bcc 6.045	Ba bcc 5.02	La hex. 3.77 ABAC	Hf hcp 3.19 5.05	Ta bcc 3.30	W bcc 3.16	Re hcp 2.76 4.46	Os hcp 2.74 4.32	Ir fcc 3.84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08
Fr —	Ra —	Ac fcc 5.31								
			Ce fcc 5.16	Pr hex. 3.67 ABAC	Nd hex. 3.66	Pm —	Sm complex	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	
			Th fcc 5.08	Pa tetr. 3.92 3.24	U complex	Np complex	Pu complex	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	

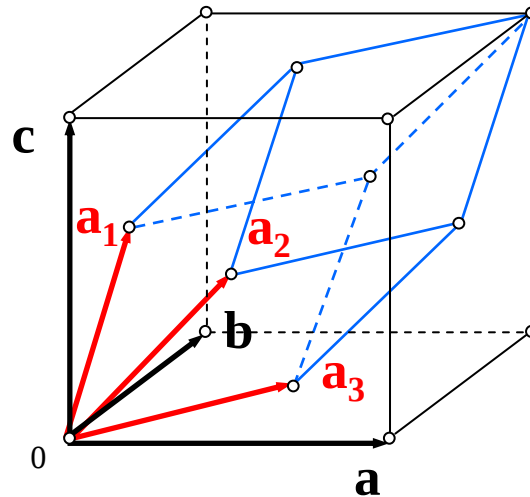
元素的晶体结构

见的室温下的数据，更详细的情况，读者可以联机“无机晶体结构数据库（ICSD）”

									He ⁴ 2K hcp 3.57 5.83
				B rhomb.	C diamond 3.567	N 20K cubic 5.66 (N ₂)	O complex (O ₂)	F	Ne 4K fcc 4.46
				Al fcc 4.05	Si diamond 5.430	P complex	S complex	Cl complex (Cl ₂)	Ar 4K fcc 5.31
51 07	Ni fcc 3.52	Cu fcc 3.61	Zn hcp 2.66 4.95	Ga complex	Ge diamond 5.658	As rhomb.	Se hex. chains	Br complex (Br ₂)	Kr 4K fcc 5.64
30	Pd fcc 3.89	Ag fcc 4.09	Cd hcp 2.98 5.62	In tetr. 3.25 4.95	Sn(α) diamond 6.49	Sb rhomb.	Te hex. chains	I complex (I ₂)	Xe 4K fcc 6.13
84	Pt fcc 3.92	Au fcc 4.08	Hg rhomb.	Tl hcp 3.46 5.52	Pb fcc 4.95	Bi rhomb.	Po sc 3.34	At —	Rn —
	Eu bcc 4.58	Gd hcp 3.63 5.78	Tb hcp 3.60 5.70	Dy hcp 3.59 5.65	Ho hcp 3.58 5.62	Er hcp 3.56 5.59	Tm hcp 3.54 5.56	Yb fcc 5.48	Lu hcp 3.50 5.55
	Am hex. 3.64 ABAC	Cm —	Bk —	Cf —	Es —	Fm —	Md —	No —	Lr —

六. 体心和面心立方点阵的基矢和原胞

fcc:

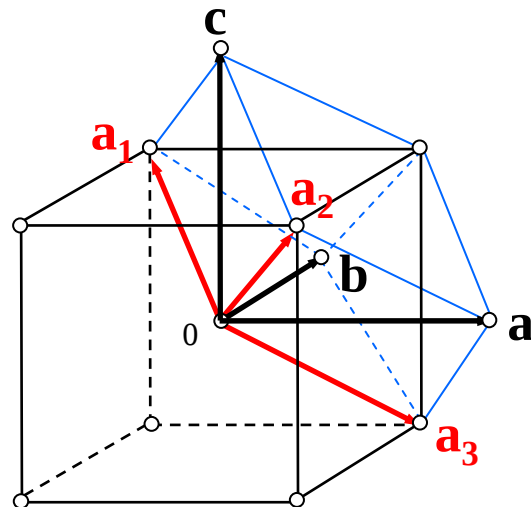


$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a}) = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j})$$

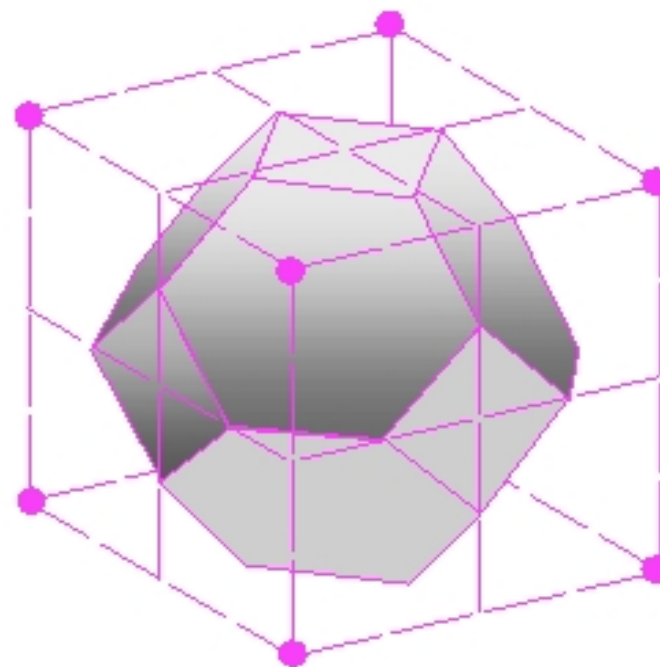
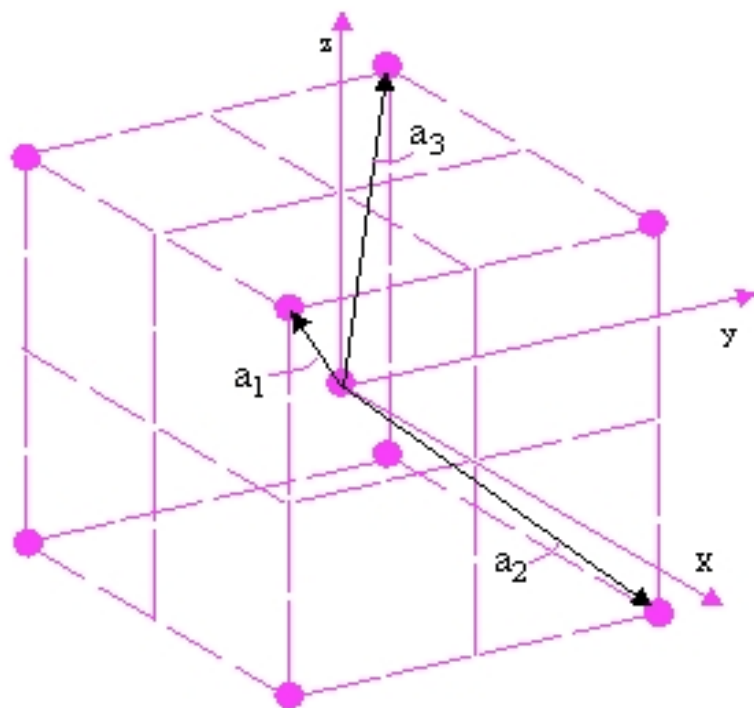
bcc:



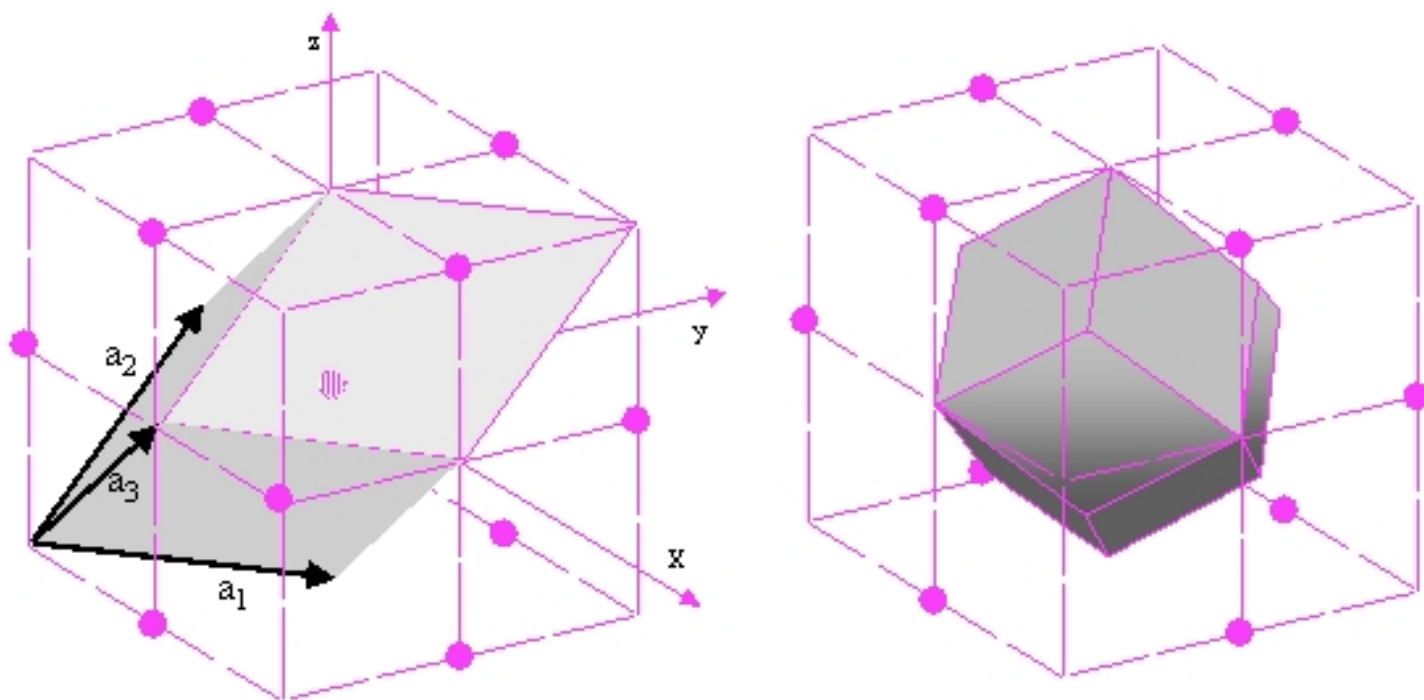
$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k})$$



体心立方的基矢和维格纳-赛茨原胞，后者是截角八面体，或者说是一个十四面体。



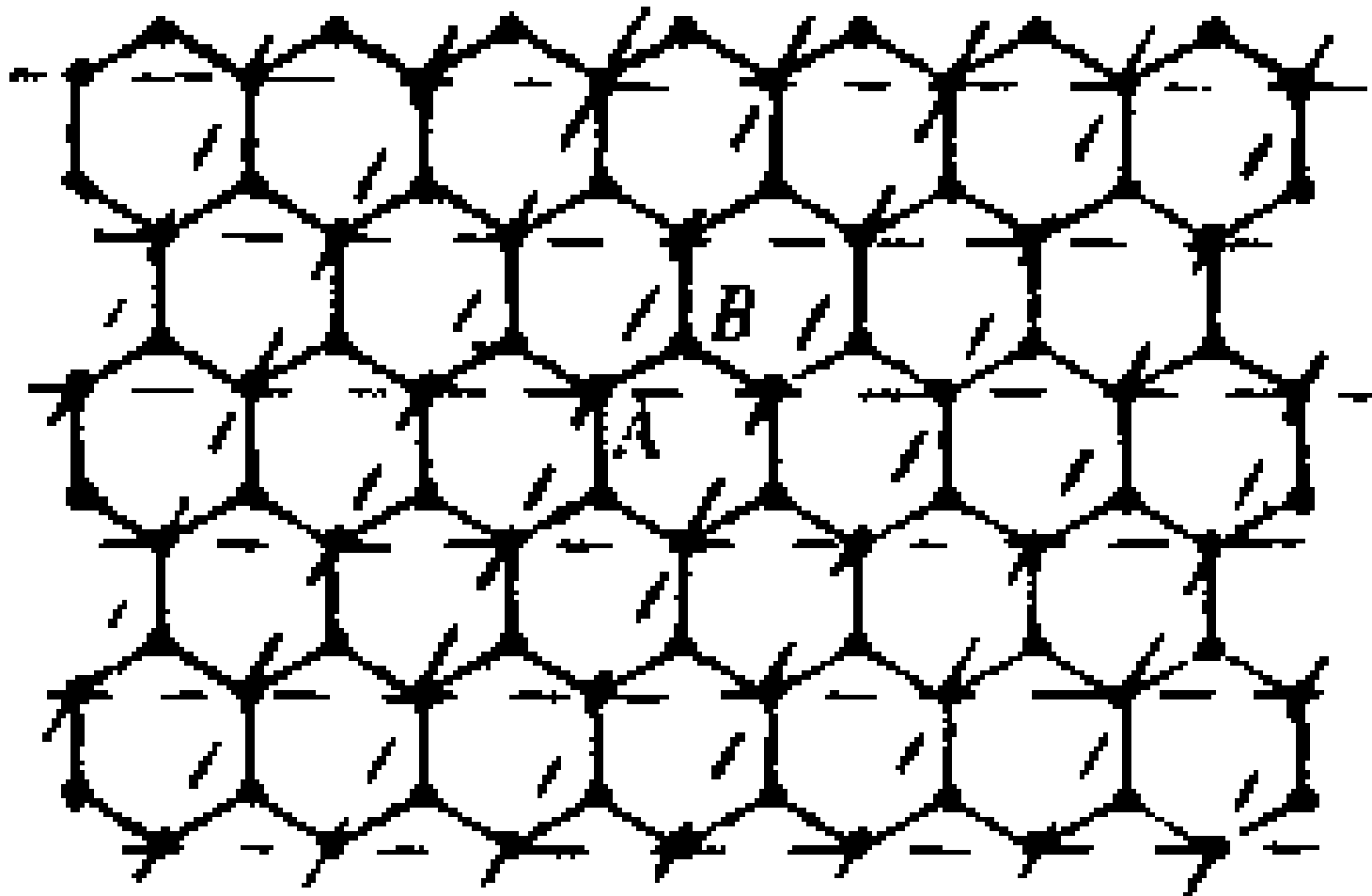
面心立方点阵的基矢和原胞及维格纳-赛茨原胞，后者是一个正十二面体。

该节参考：黄昆书 1.1 1.2节

Kittel 8版 1.1 1.2节

阎守胜 书 2.1 节

思考题： 1.1 二维蜂房端点组成的阵列是点阵吗？



“晶体是由全同的原子或原子团（称作基元）在空间无限重复排列而构成的。这些基元可以抽象成一个几何点，而这些点的集合被称作晶格，或晶体点阵。”

原胞是体积最小的晶胞，虽然原胞的选取方式可以有多种，但对于一种给定的晶体，无论如何选取，其原胞中的原子数目都是相同的。

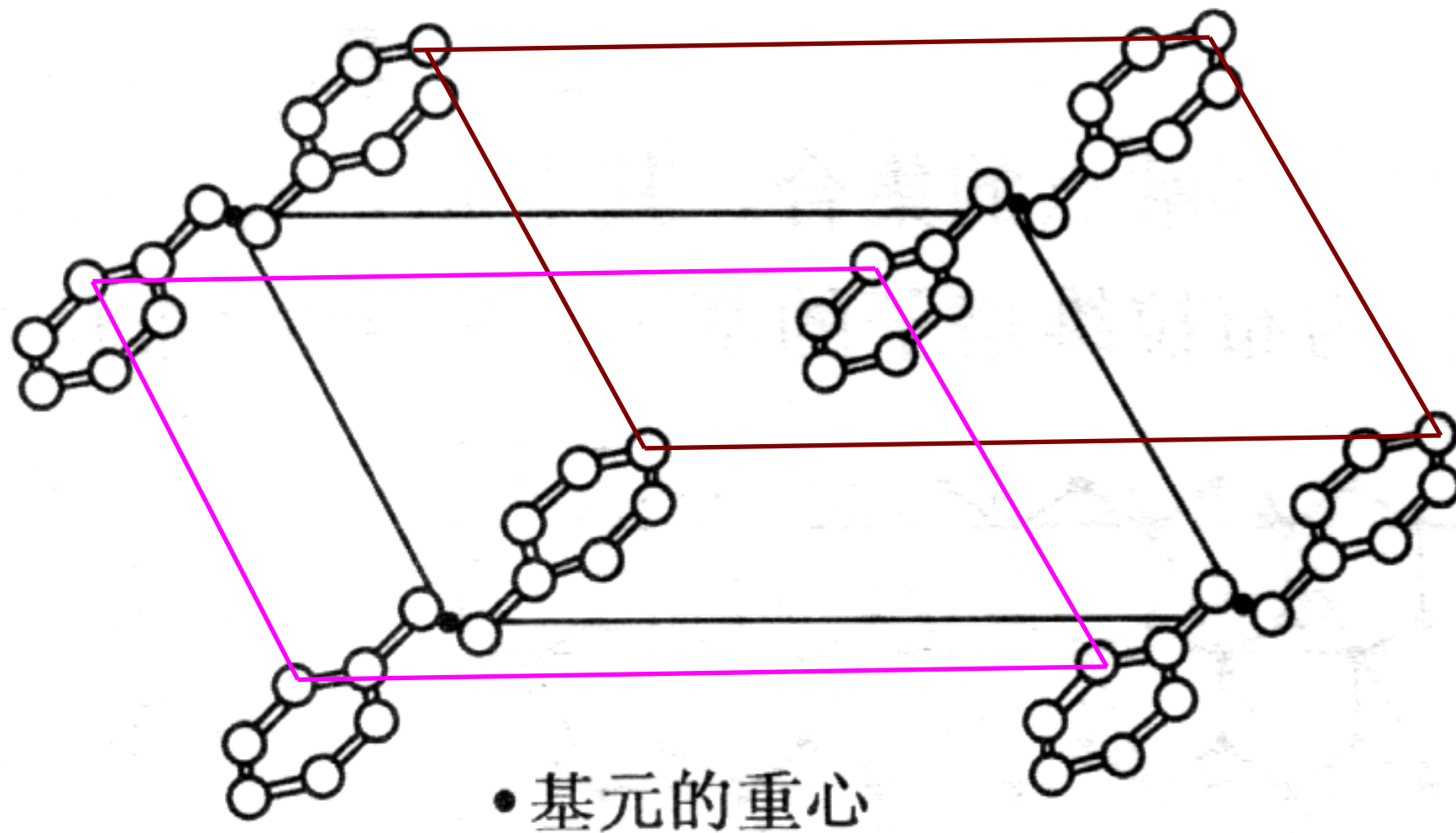
1.2节将说明：三维情况下，只有14种不同类型的晶体点阵满足点对称群的要求；同一点阵类型的晶体只是表明它们原子周期排列的方式相同，特征宏观对称性相同，并不表明它们的结构完全相同，其基元可能是由不同数目、不同类型、不同空间分布的原子组成。

三种立方点阵是我们以后经常需要讨论的，其几何性质需要我们熟悉。（见Kittel p7）

表 2 立方晶格的特征参数

特征参数	简单立方	体心立方	面心立方
惯用晶胞的体积	a^3	a^3	a^3
单位晶胞中的格点数	1	2	4
原胞的体积	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
单位体积中的格点数	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
最近邻数	6	8	12
最近邻距离	a	$\frac{\sqrt{3}a}{2}=0.866a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}=0.707a$
次近邻数	12	6	6
次近邻距离	$\sqrt{2}a$	a	a
堆积比率 ^①	$\frac{1}{6}\pi=0.524$	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8}=0.680$	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6}=0.740$

① 堆积比率（packing fraction）是指被硬球填充所占据的有效体积的最大比率。



代表基元的结点可以选在基元的重心处，也可以选在其它地点，对点阵类型无影响。

单原子晶体堆积密度和配位数

结构名	堆积密度	配位数	示例
金刚石	34.01	4	Si, Ge, α -Sn
简立方	52.36	6	Po
体心立方	68.02	8	K, Li, Ba, α -Fe
面心立方	74.05	12	Cu, Ag, Au
密堆六方	74.05	12	Be, Cd, Dy, Ho

见黄昆书习题1.1

部分配位数和两球半径之间的关系

r/R	配位数	示例
1	12	fcc,hcp
$1-0.73$	8	CsCl,
$0.73-0.414$	6	NaCl,
$0.414-0.23$	4	ZnS
$0.23-0.16$	3	