

## 1.3 典型的晶体结构，晶向、晶面的表示

- 一. 晶体结构的表达方法
- 二. 晶向、晶面和它们的标志
- 三. 晶面间距
- 四. 典型晶体结构
- 五. 多晶型现象和结构相变

参考 黄昆书 1.3 节，

Kittel 8版 1.3 1.4 节

# 一. 晶体结构的表达方法

指出晶体所属的点阵、晶系、点群和空间群类型是在不同层次上对晶体结构做描述。

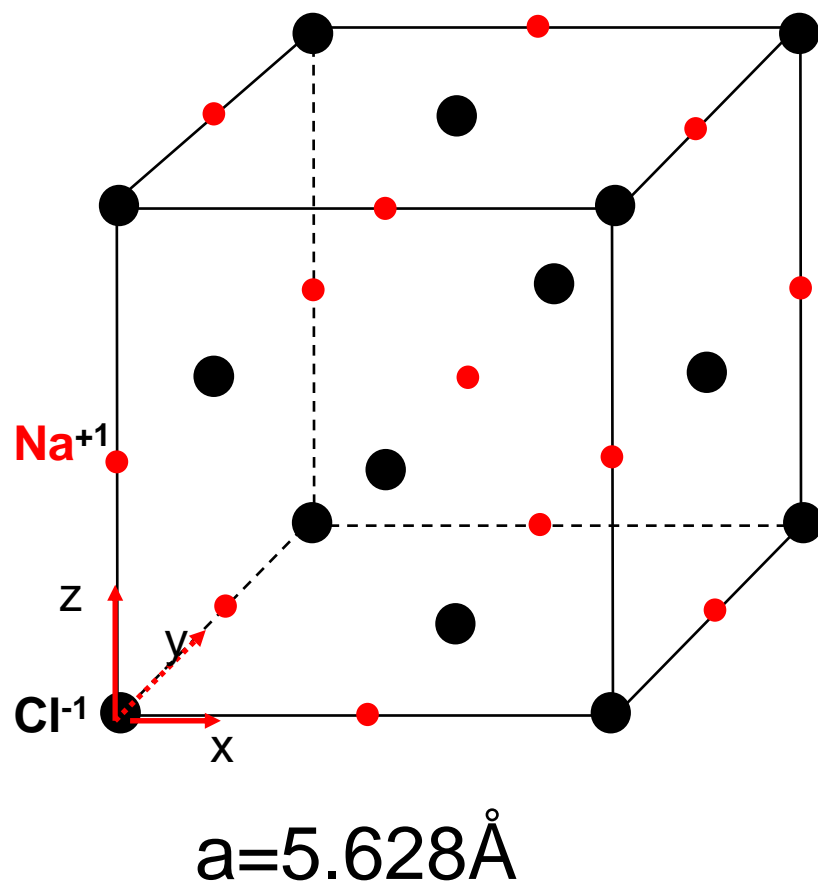
以NaCl为例说明。

面心立方点阵说明了它属于立方晶系，可以用  $a=b=c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  面心立方晶胞表示其原子周期排列特点。

点群为  $O_h$ ，说明了它的外形具有的宏观对称性。

空间群为  $O_h^5-Fm3m$ ，指出了它的原子排列规律。

至此我们才可以说对NaCl晶体的几何结构特点有了比较充分的认识。



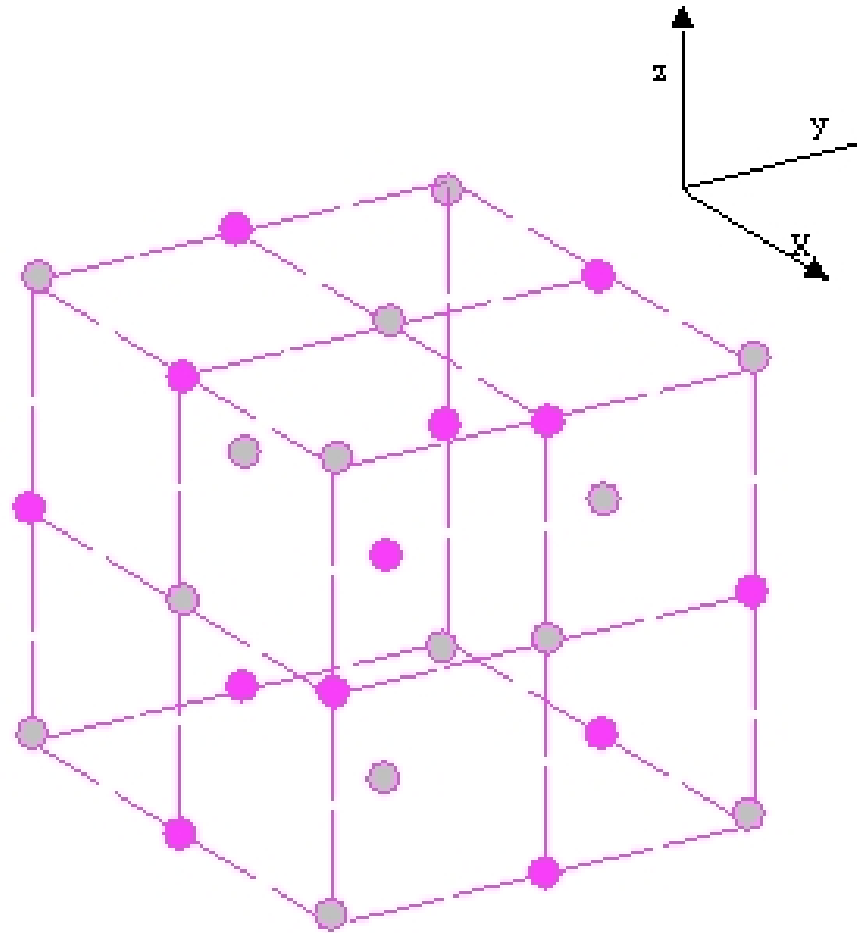
对晶体结构几何特征的了解归结为绘出它的**结晶学晶胞**（包括基元中原子的种类、数量、相对取向及位置的点阵惯用原胞），**定出全部原子的位置，并确定出它的晶胞参量：**

$a, b, c$  和  $\alpha, \beta, \gamma$

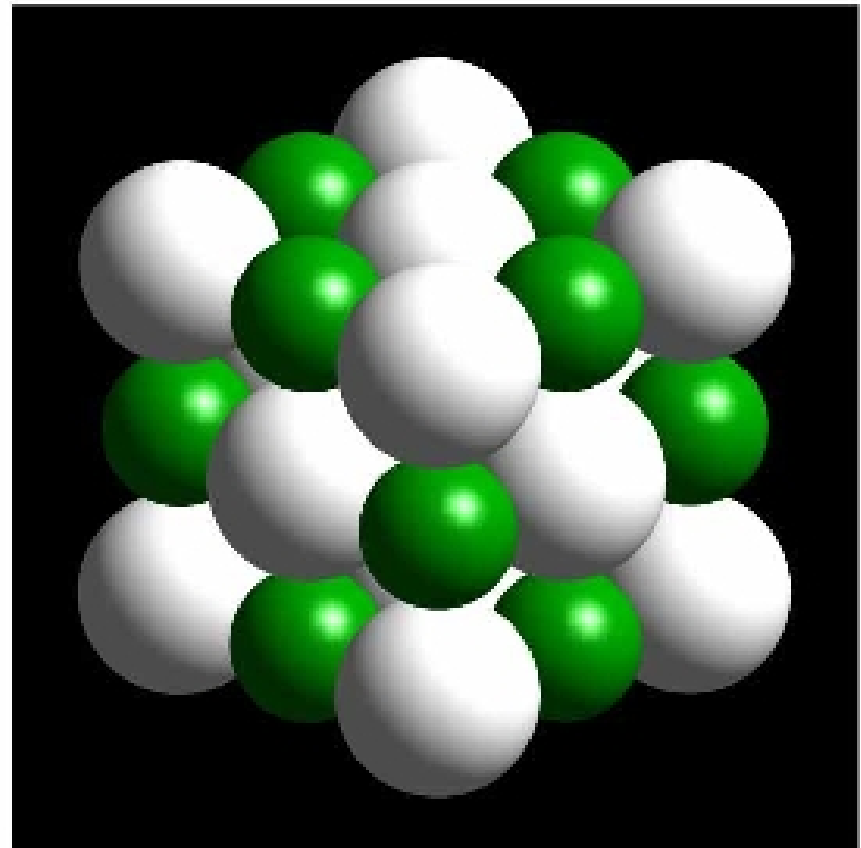
通过X光衍射等实验方法即可以做到这些。

对 **NaCl** 晶体结构的测定，使我们得到了右面的反映其完整结构的晶胞图（测定原理见**1.5**节）

# NaCl结构中的原子排列



NaCl Structure with  
Face Centered Cubic Bravais Lattice

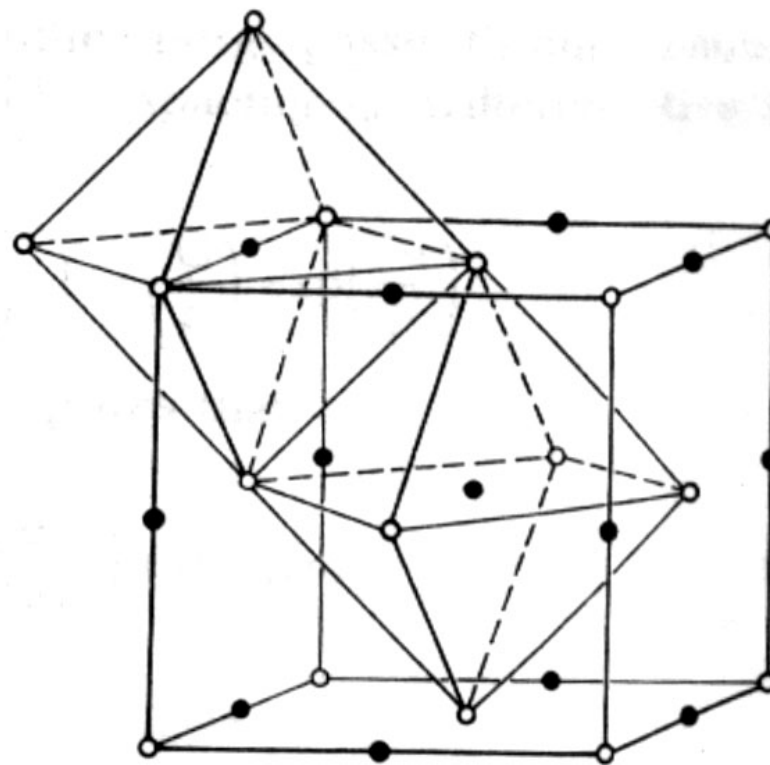


NaCl晶体为八面体群的说明： $O_h$ ,

它的每个原子都处在不同原子组成的8面体体心位置。考虑它的晶场时就要注意到这个特点。

点群对称操作：

体对角线是3重轴；  
3条棱边是4重轴；  
棱对角线是2重轴，  
体心是反演中心。



(b)

原子位置的表示：绘制晶胞时需要明确指出基元中各原子的位置。基元中第  $j$  个原子的中心位置相对于作为坐标原点的格点位置可以表示为： $r_j = x_j a + y_j b + z_j c$

如果以晶胞各边长度做单位， $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$

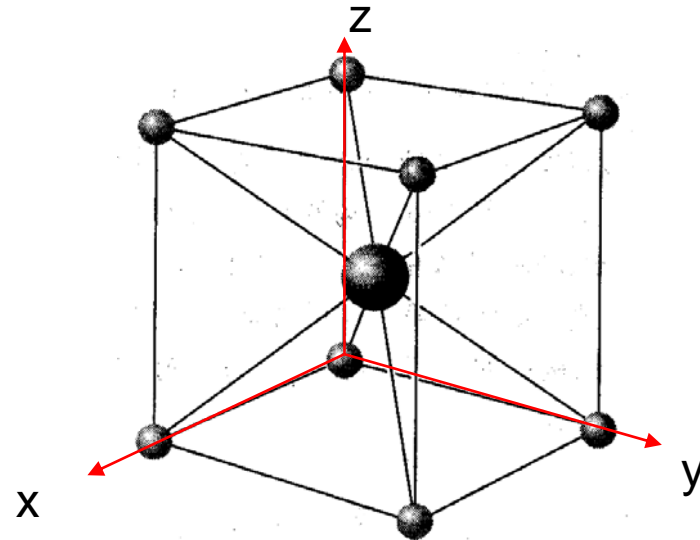
NaCl中，Cl原子位置为： $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ,

Na原子位置为： $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 00 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 00$ ,

CsCl晶体为简立方晶胞，

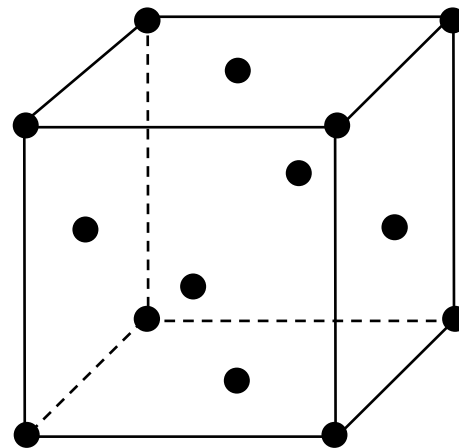
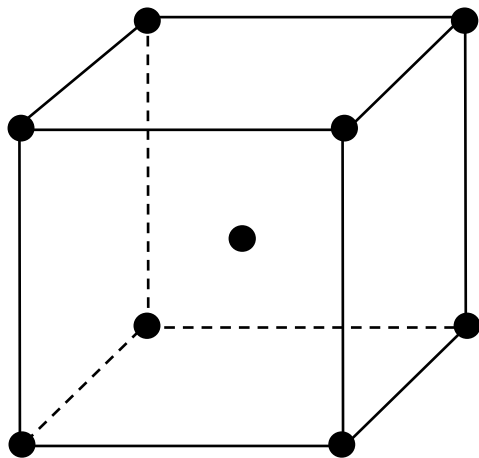
Cs原子在  $000$ ,

Cl原子在  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 。



## 简单晶格和复式晶格：

许多元素晶体，其最小重复单元就是一个原子，知道了它的点阵类型，把阵点换成原子，就是它的晶胞，我们常称它具有简单晶格。例如：具有体心立方结构的碱金属Li、Na、K，和具有面心立方结构的Cu，Ag，Au晶体都是简单晶格。简单晶格晶体中所有原子是完全等价的，它们不仅化学性质相同而且在晶格中处于完全相同的位置，有完全相同的环境，比如近邻、次近邻原子数目、原子种类等。



但有些元素晶体和所有化合物晶体，其最小重复单位（**基元**）至少包含**2个或2个以上的原子**，它们的每一个原子虽然都构成同样的点阵类型（即同样的周期排列方式），但绘成晶胞时，要绘出基元原子之间位置上的相互关系，所以是同样的点阵类型的叠加，我们称这些**晶体具有复式晶格**。

例如：**CsCl**晶体是两个原子各自构成简立方点阵后，沿晶胞对角线方向移动二分之一距离的叠加。

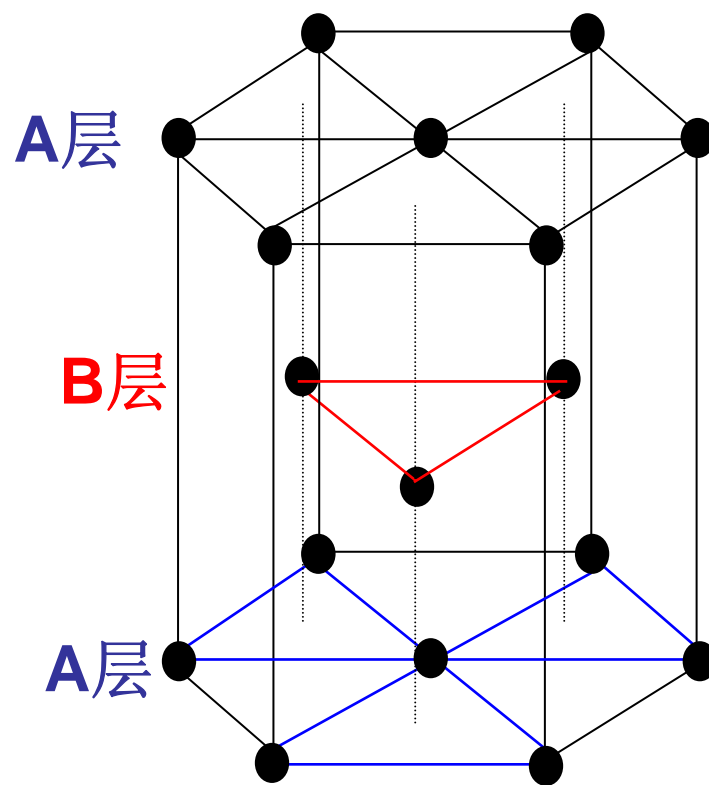
**NaCl**晶体是两个原子各自形成一个面心立方点阵后，沿立方边方向移动二分之一晶胞边长距离的叠加。

上述复式晶格中，每种原子自身是等价的，有完全相同的环境，但两类原子是不等价的，它们的几何环境是完全不同的。



CsCl晶体中，Cs离子的最近邻是8个Cl离子，而Cl离子的最近邻则是8个Cs离子，NaCl晶体中，Na离子的最近邻是6个Cl离子，Cl离子的最近邻则是6个Na离子。

元素晶体也不都是简单晶格，例如六方密堆（hcp）晶体Be, Mg, Zn, Gd等，它的基元包含2个原子，虽是同种原子，但它们的几何环境是不等价的，从一个A层原子看上下两层原子的三角形，和从一个B层原子看上下两层原子的三角形是不同的。它是复式晶格，它的基元有2个原子。



## 几种立方晶系晶体结构的表示

晶体	Cu,Al, Au,Ag	NaCl,MgO	金刚石型 Si,Ge,	闪锌矿 立方ZnS
点阵类型	fcc	fcc	fcc	fcc
点群类型	$O_h$	$O_h$	$O_h$	$T_d$
空间群	$O_h^5$ $F_{m3m}$	$O_h^5$ $F_{m3m}$	$O_h^7$ $F_{d3m}$	$T_d^2$ $F_{43m}^-$
其他符号	A1	B1	A4	B3

## 二. 晶向、晶面和它们的标志:

晶体的一个基本特点是各向异性，沿晶格的不同方向晶体的性质不同，因此有必要识别和标志晶格中的不同方向。

点阵的格点可以分列在一系列平行的直线系上，这些直线系称作晶列。同一点阵可以形成不同的晶列，每一个晶列定义一个方向，称作晶向。如果从一个阵点到最近一个阵点的位移矢量为：(以基矢为单位)

$$l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$

则晶向就用  $[l_1 l_2 l_3]$  来标志。

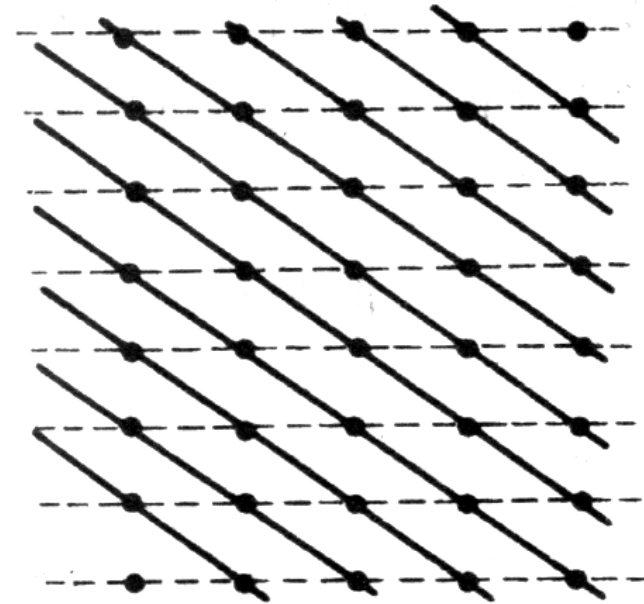


图 1-16 晶列

按照上述方法确定的简立方晶格的晶向如图所示，

**晶向指数**和坐标系的选取有关， $OA$ 的反方

向记做 $[\bar{1}00]$ ，由于立方晶格的对称性，沿立方边的6个晶向

$[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$

是等价的，记做：

$\langle 100 \rangle$

同样， $\langle 111 \rangle$

代表了8个体对角线晶向。

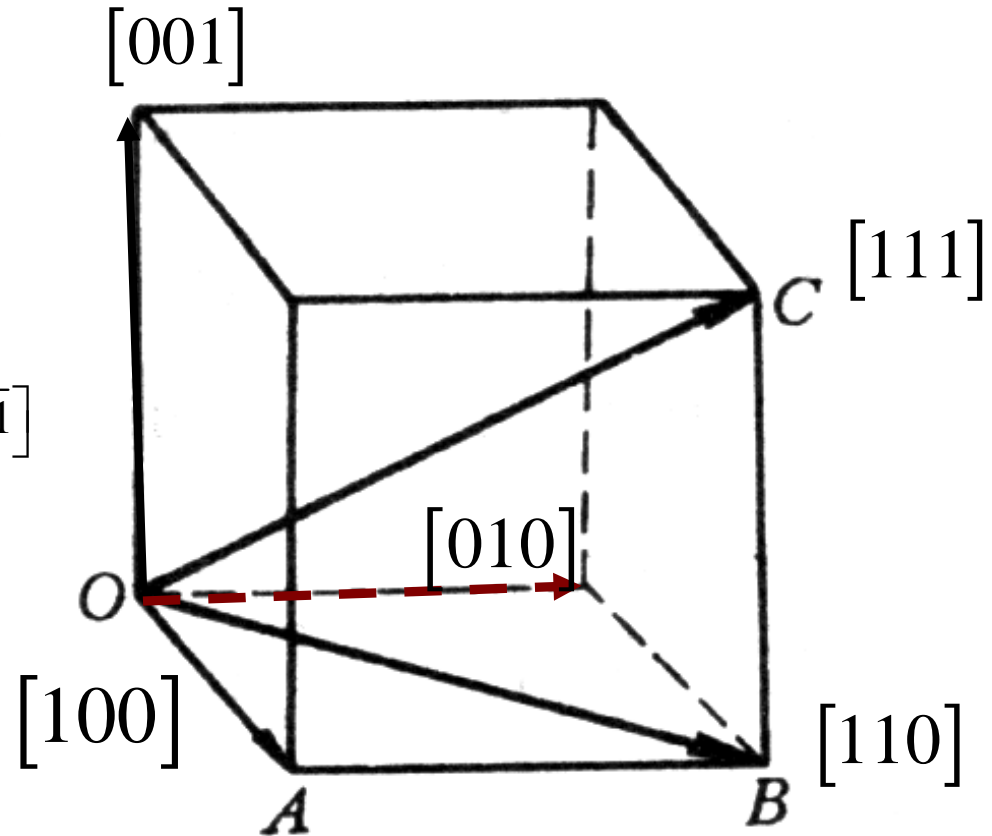


图 1-17 立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 晶向

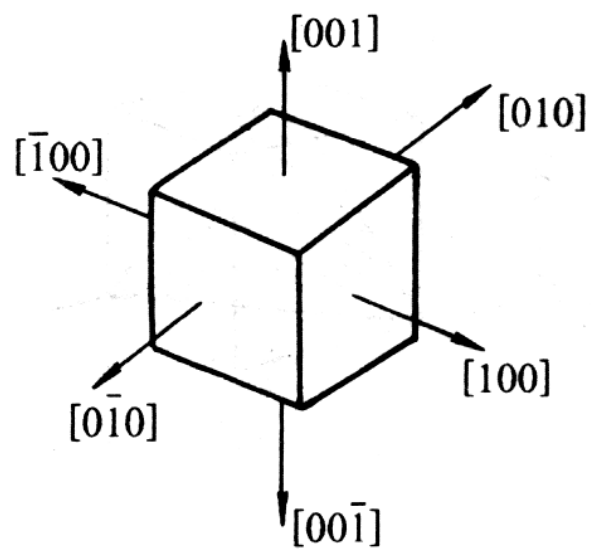


图 1-18  $[100]$ 及其等效晶向

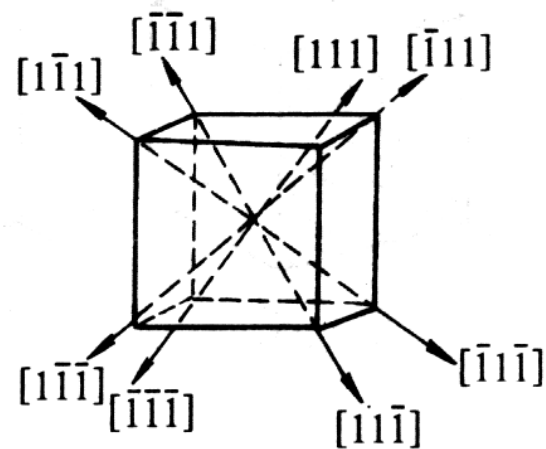


图 1-19  $[111]$ 及其等效晶向

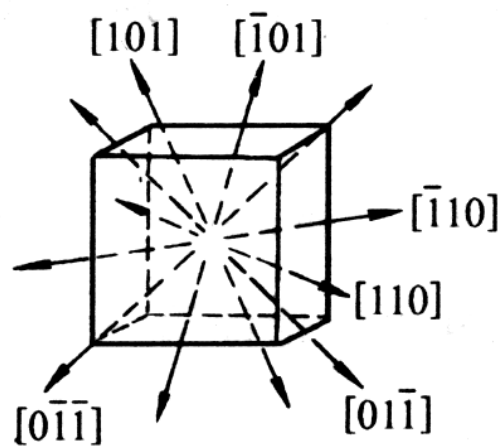


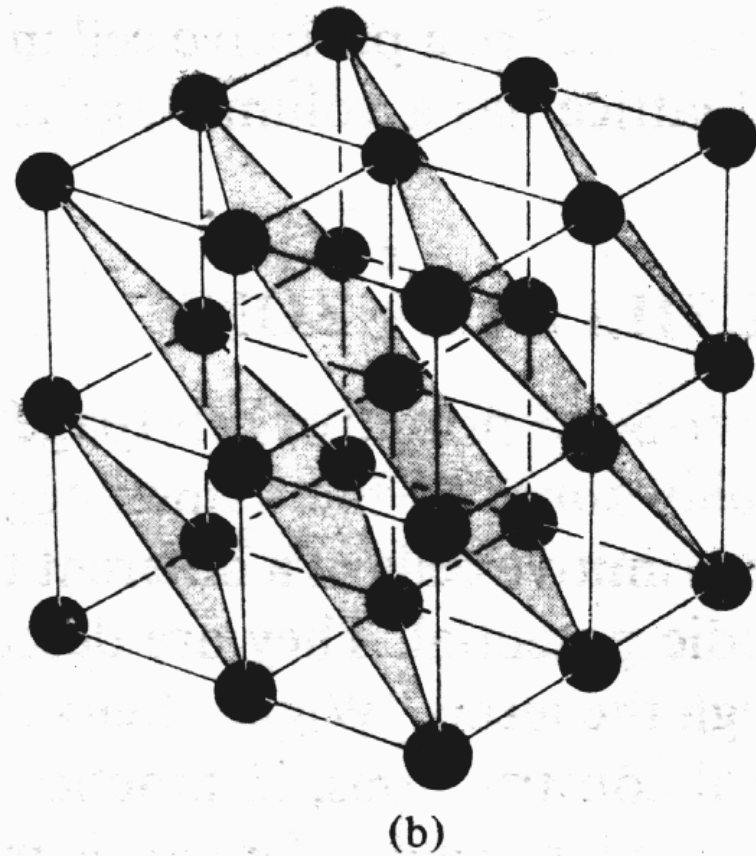
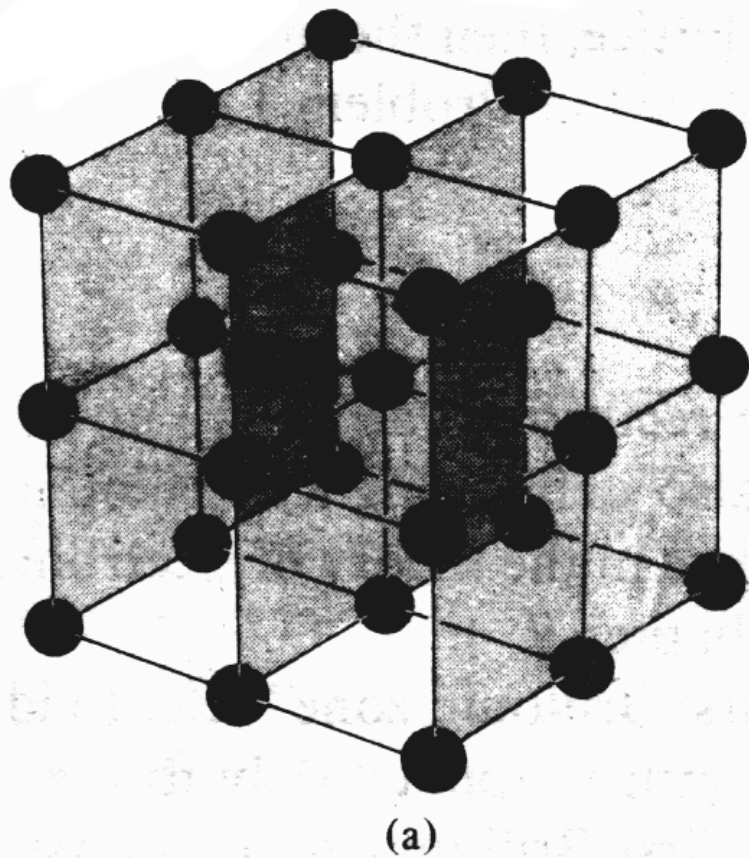
图 1-20  $[110]$ 及其等效晶向

晶体点阵的所有格点也可以看成是排列在一系列相互平行、等间距的平面系上，这些平面叫晶面，很明显，对每个晶面系来说，格点在各晶面中的分布是相同的；一个晶面系必须包含所有格点，晶格中可以有很多个（严格说是无穷个）晶面系。以后讨论晶体的性质时常要指出具体晶面，因此需要确定晶面系的名称——晶面指数。

### 晶面指数的一般确定方法：

1. 在一组相互平行的晶面中任选一个晶面，量出它在三个坐标轴上的截距并用点阵周期 $a, b, c$ 为单位来量度；
2. 写出三个截距的倒数，和一个坐标轴平行、截距为 $\infty$ 时，倒数记做零；
3. 将三个倒数分别乘以分母的最小公倍数，把它们化为三个简单整数，并用圆括号括起，即为该组平面系的晶面指数。

这种方法定义出的晶面指数也叫“密勒（Miller）指数”。



**Figure 5.3**

Some lattice planes (shaded) in a simple cubic Bravais lattice; (a) and (b) show two different ways of representing the lattice as a family of lattice planes.

简立方点阵两个方向上的点阵平面系， 见Ashcroft p90

## 晶面指数简易求法:

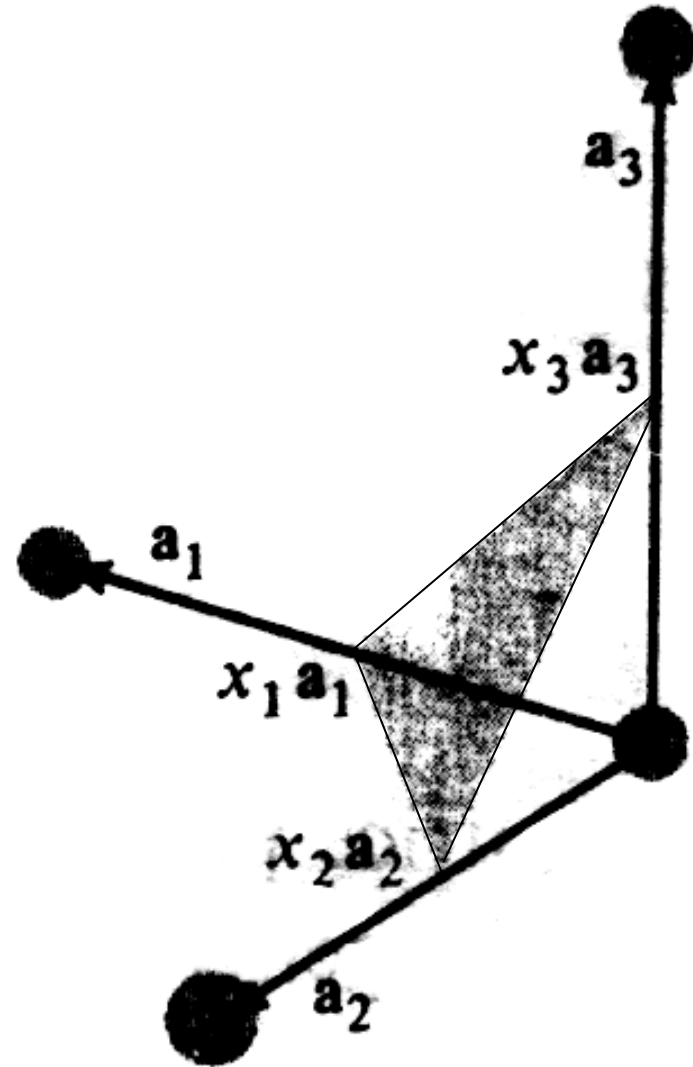
在一平面族中, 取一个不过原点的平面, 它在三个坐标轴上的截距分别为 $x_1$ 、 $x_2$ 和 $x_3$

取它们的倒数之比:

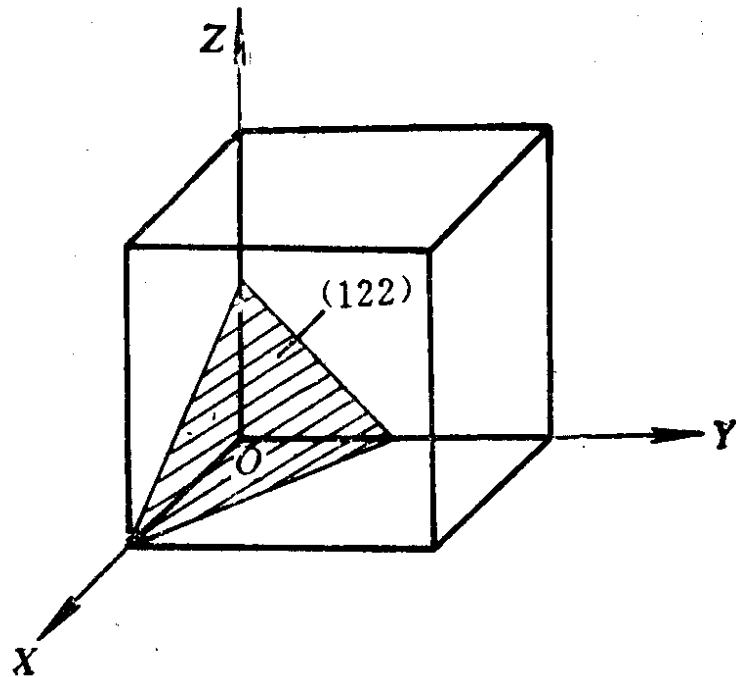
$$\frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3} = h : k : l$$

其中 $h$ 、 $k$ 、 $l$ 为互质整数, 则定义该晶面的面指数为 $(hkl)$ 。

等效晶面:  $\{hkl\}$







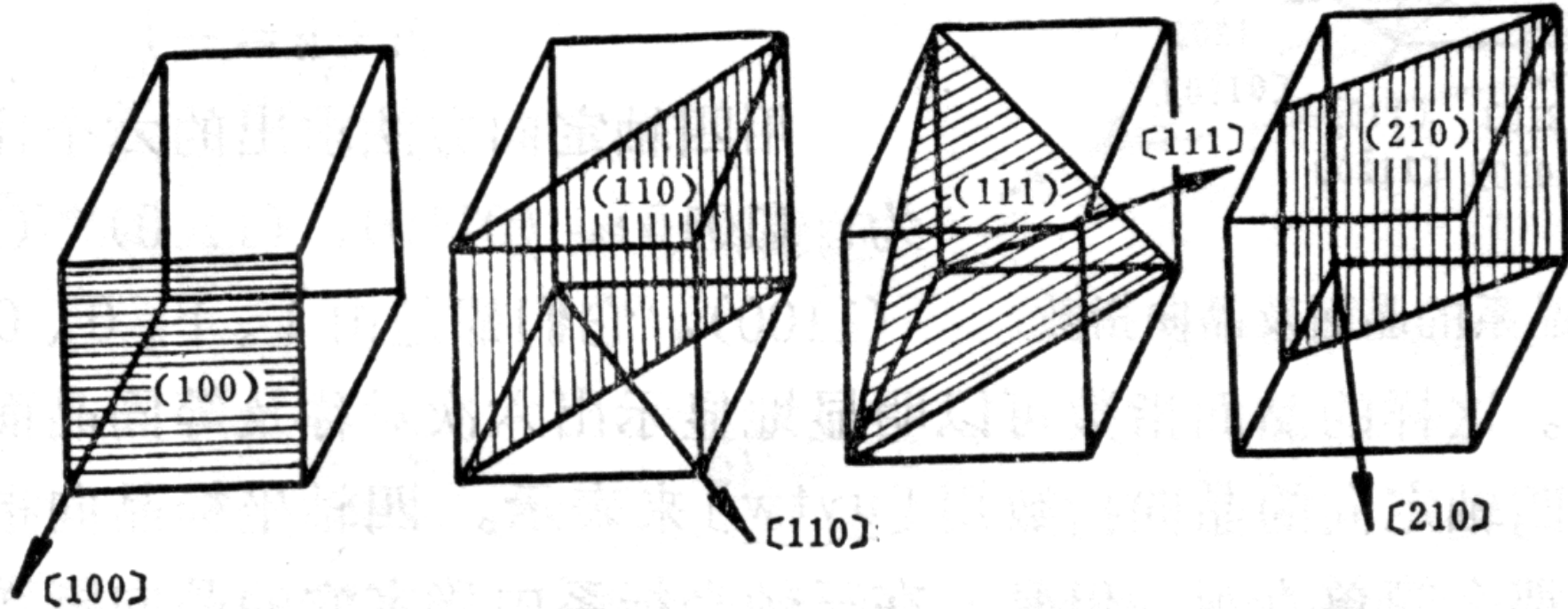
例如：

(1) 以O为原点的直角坐标系  
OX、OY、OZ（选择的晶  
面与坐标原点O不能有交点）

(2) 以一个晶格常数a为度量单位求出该晶面与坐标轴的截  
距（ $m=1$ ， $n=1/2$ ， $p=1/2$ ）。

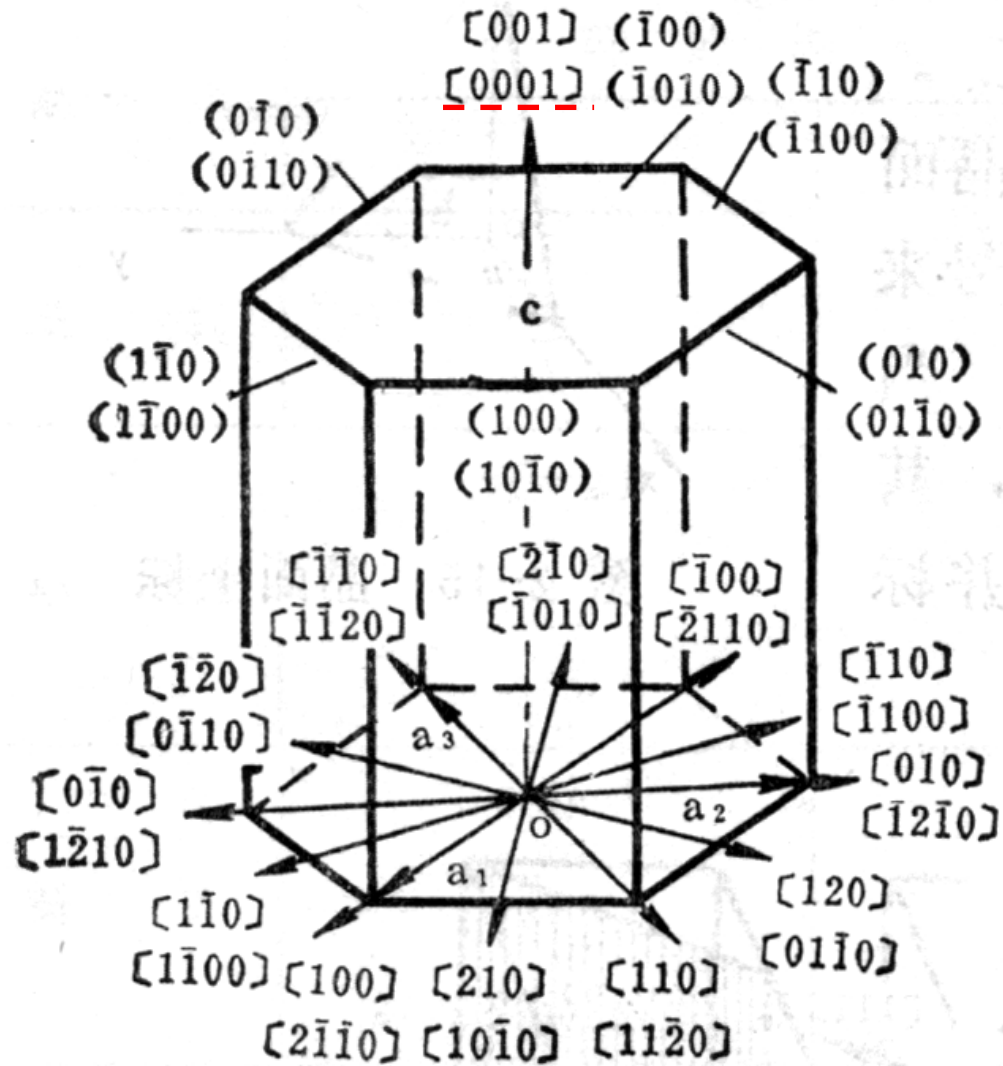
(3) 取截距的倒数（ $1/m=1$ ， $1/n=2$ ， $1/p=2$ ），化简成  
最小整数放入（ $hkl$ ）内，晶面指数为（122）

下图标出了简立方点阵的几组最重要的晶面系的晶面指数和晶向指数。从中可以明显看出晶面指数最简单的晶面族面间距最大，它们也是以后经常讨论到的最重要的晶面。



立方体中的几个主要晶面和晶向指数

六角晶系晶面指数的表示与其它晶系不同，晶体学中往往采用四轴定向的方法，这样的晶面指数可以明显地显示出 6 次对称的特点。



六方晶系的晶面及晶向指数

## 晶面指数小结

(1) 一个晶面指数代表空间相互平行的一组晶面，将晶面指数各乘以-1表示同一晶面。 $(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  表示同一晶面。

(2) 晶面空间方位不同，但原子排列规律相同属于同一晶面族用 $\{hkl\}$ 表示。  $\{100\} = (100) + (010) + (001)$

(3) 可以证明，如此确定的晶面指数 = 晶面法线方向和三个坐标轴夹角的方向余弦之比。

**注意：**晶向和晶面指数的定义都涉及到坐标轴的选取，或者选点阵原胞的基矢 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ ，或者选惯用晶胞的三个边 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ ，当二者不一致时，比如体心立方和面心立方情形，**用两个坐标系定义出的晶向和晶面指数是不一致的，使用时必须注意到它们的差别。**多数情况下，我们习惯使用惯用晶胞 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 做单位进行的标注。

由上述方法定义的晶向和晶面指数有重要意义：

1. 晶轴方向是最重要的方向，晶向指数最简单；
2. 晶面指数最简单的晶面族，晶面间距最大。

三. 晶面间距：晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离。以米勒指数表示的晶面间距在晶体结构的测定中是一个很常用的参数。

可以证明：

立方晶系：
$$d_{\text{HKL}} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}} \quad a = b = c$$

正方晶系：
$$d_{\text{HKL}} = \frac{a}{\sqrt{\frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}}}$$

六角晶系：
$$d_{\text{HKL}} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(H^2 + HK + K^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 L^2}}, a = b \neq c$$

正交晶系：
$$d_{\text{HKL}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{H}{a}\right)^2 + \left(\frac{K}{b}\right)^2 + \left(\frac{L}{c}\right)^2}}, a \neq b \neq c$$

## 四. 典型晶体结构

在晶体结构报告中常按照化合物中各类原子的种类与数目参照晶体的化学性质进行分类，并用英文字母命名，科学文献中也常使用这种分类，介绍如下：

**A 代表元素晶体。**

A1 面心立方结构 (Cu), A2 为体心立方 (W)

A3 密堆六方结构 (Mg) A4 金钢石结构.....

**B 代表AB型化合物，**

。 B1 NaCl型结构； B2 CsCl型结构；

B3 闪锌矿型结构； B4 纤锌矿型结构； .....

**C 代表AB<sub>2</sub>型化合物**

C1 萤石及反萤石结构 (CaF<sub>2</sub>)

C2 黄铁矿 FeS<sub>2</sub>

C3 赤铜矿 (Cu<sub>2</sub>O) .....

其中每一小类都代表着许多结构基元排列相同、空间群相同的晶体。我们介绍其中经常提到的和最重要的几类：

# A1

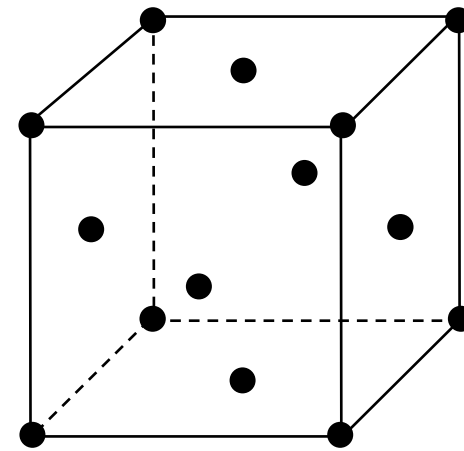
以元素晶体Cu为代表的晶体，具有面心立方点阵  
(fcc)，

其晶胞内的原子坐标为： $000, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}$

点群符号为： $O_h$

空间群符号： $O_h^5 (F_{m3m})$

原子最近邻 12 ， 次近邻 6 。



相同结构的元素晶体还有：Ag,Au,Ni,Al,Pb,Pd,Pt,  
及固态稀有气体Ne,Ar,Kr,Xe.



A2:

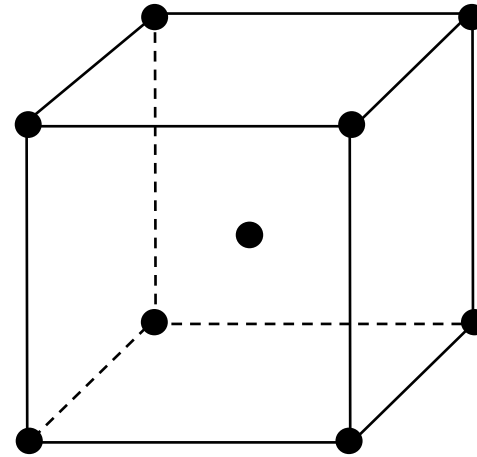
以金属钨为代表的元素晶体，体心立方点阵 bcc,

其原子坐标为： $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$

点群符号为： $O_h$

空间群符号为： $O_h^9 (I_{m3m})$

最近邻为 8，次近邻为 6



相同结构的元素晶体有：碱金属Li,Na,K,Rb,Cs,

及金属Ba,V,Cr,Nb,Mo,Ta,W,Fe 等

A3: 以金属铍为代表的六方密堆结构hcp。

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

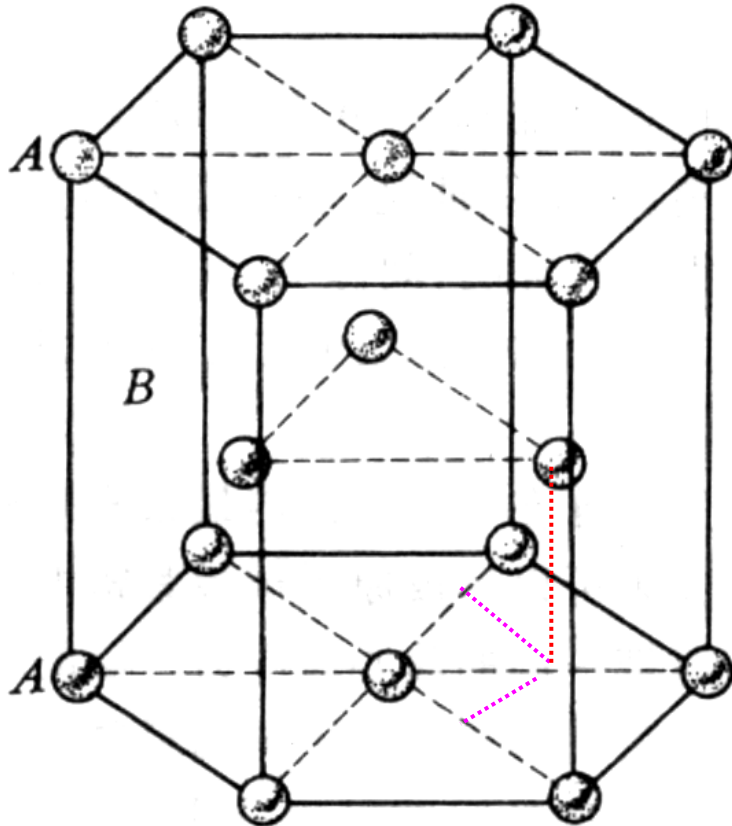
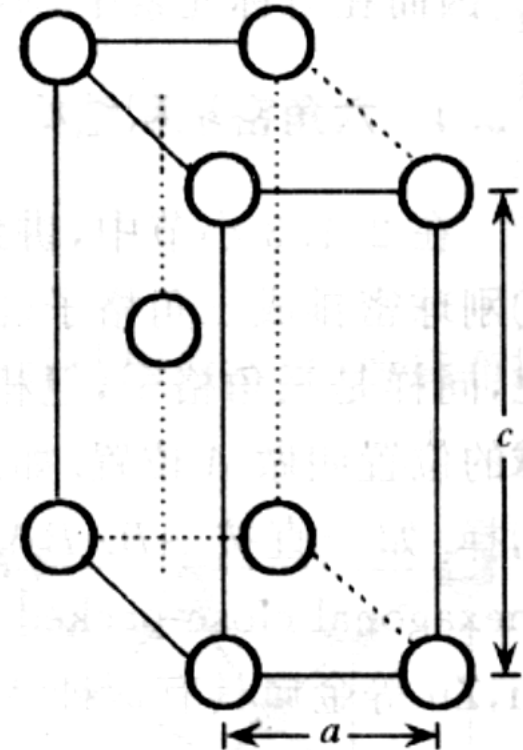


图 1-6 六角密排晶格的典型单元



(b)

hcp 结构原胞中原子坐标： $000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ ,

点群符号： $D_{6h}$

空间群符号： $D_{6h}^4 P6_3/mmc$

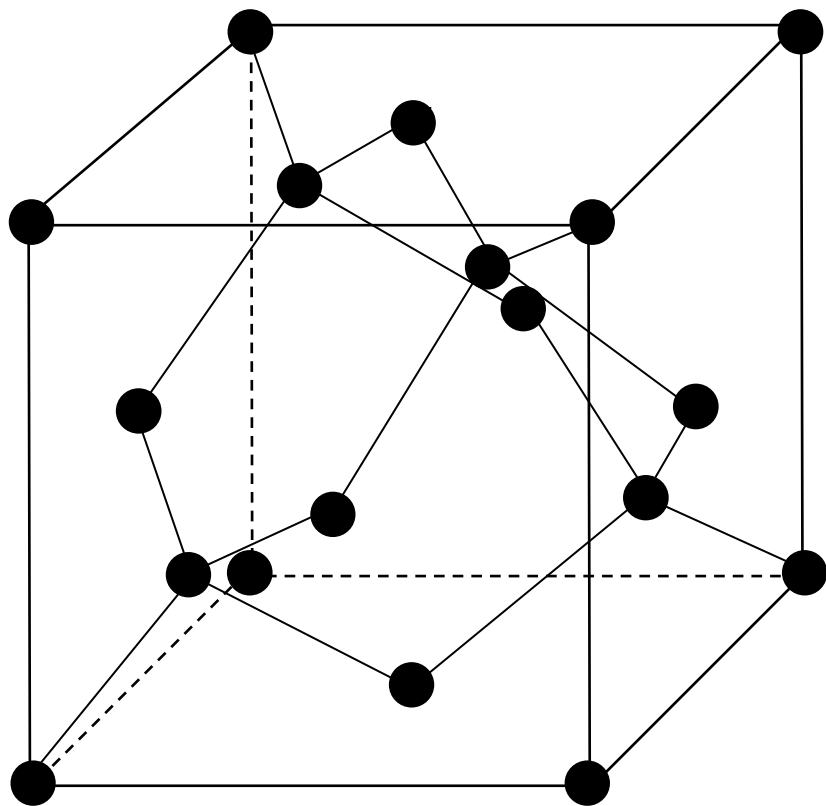
hcp理想的密排比是： $\frac{c}{a} = 1.633$

最近邻12，但 6个近邻稍近一点，6个稍远。

具有hcp结构的元素晶体有：Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Zn, Cd

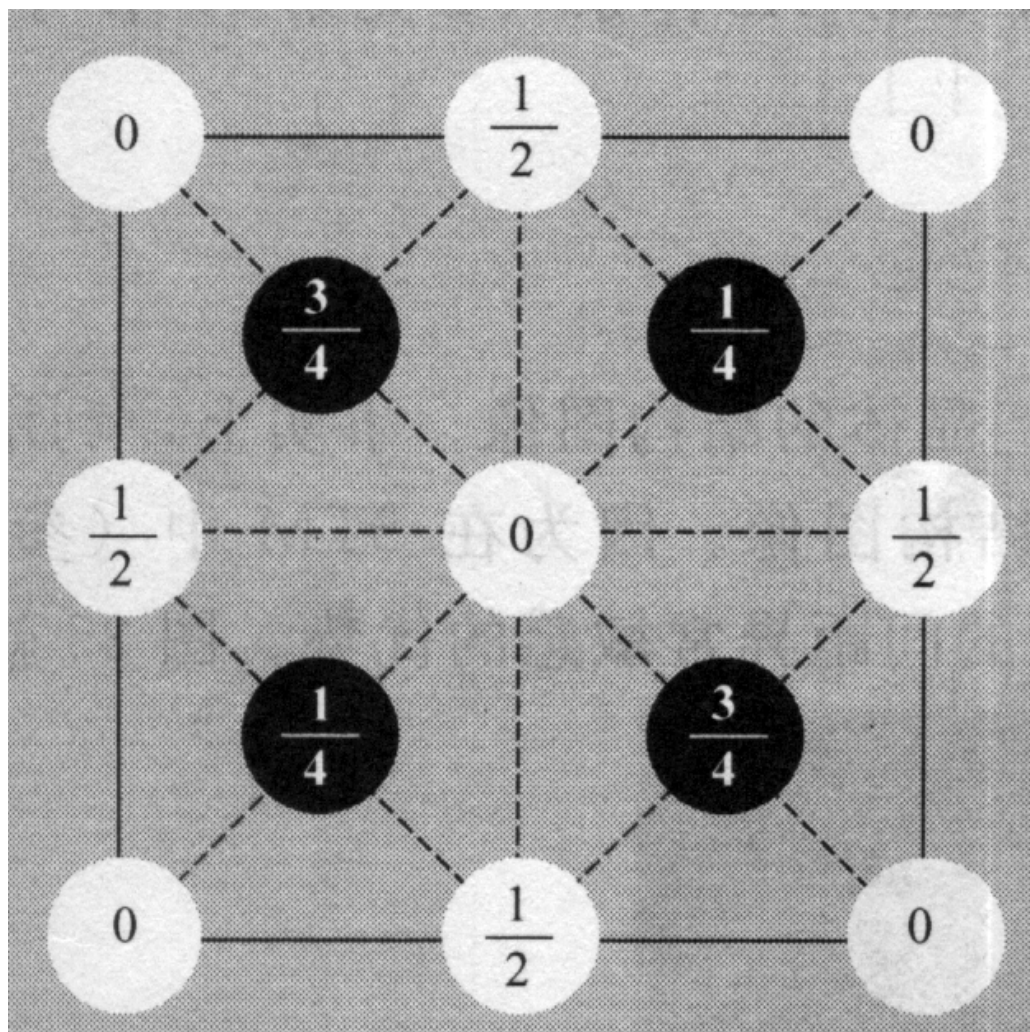
和大多数稀土金属Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

# A4: 金刚石结构 (Diamond)



Kittel 13页图23  
黄昆书 3页图1-8

金刚石晶胞中的原子位置, 有两种不同晶格位置。



$$000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0,$$

$$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4},$$

即基元包含2个原子, 各自形成面心立方点阵, 沿体对角线移动四分之一叠加而成。但**每个原子都处在同种原子的四面体中, 所以具有这种结构的晶体, 其原子是共价键结合。** Kittel p13

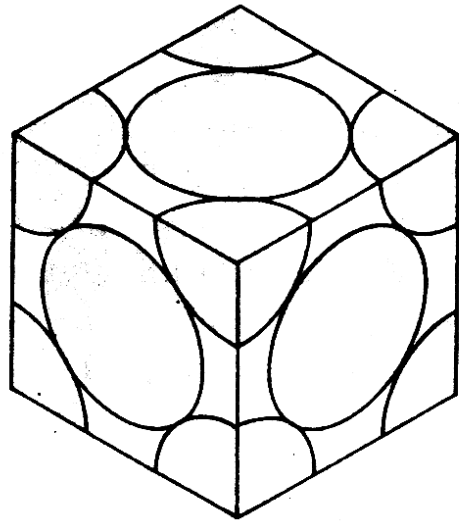
金刚石结构点群符号： $O_h$

空间群符号： $O_h^7(F_{d3m})$

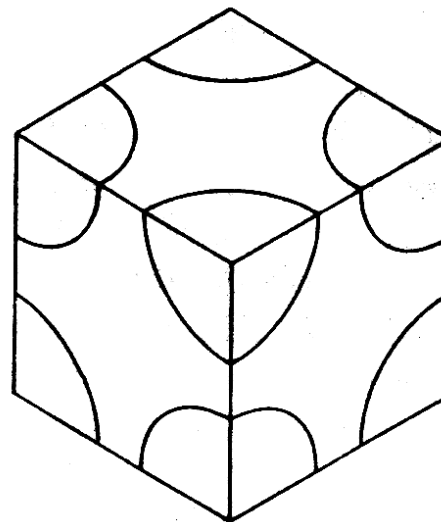
具有相同结构的元素晶体有：C:a=3.567 Si:a=5.430;

Ge:a=5.658;  $\alpha$ -Sn(灰锡):a=6.49。

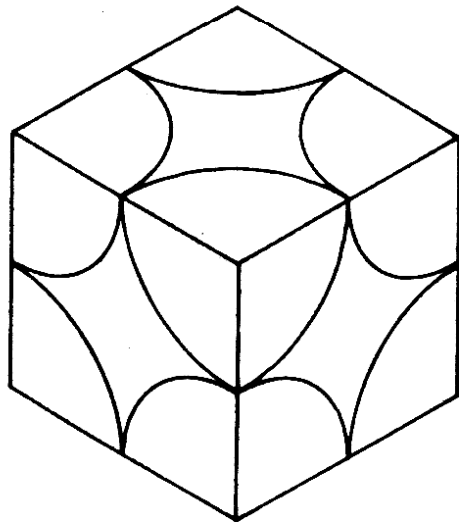
金刚石拥有四面体型成键特征，每个原子有4个最近邻和12个次近邻。金刚石结构是比较空的，在总体积中，已被硬球填充的最大比率只有0.34，远低于密堆积结构的填充率0.74。它是周期表中第IV族元素具有方向性共价键结合的典型例证。



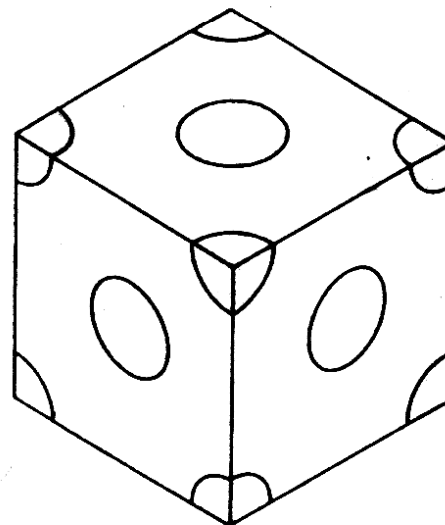
F.C.C., 74% full



B.C.C., 68% full



S.C., 52% full



Diamond, 34% full

不同立方结构中，按刚性球形原子模型计算出所占总体积的比例：

**Figure 1-30** Filling factors for identical spheres in contact, in four common cubic structures. After C. Wert and R. Thomson, *Physics of Solids* (McGraw-Hill, 2nd edition, 1970).

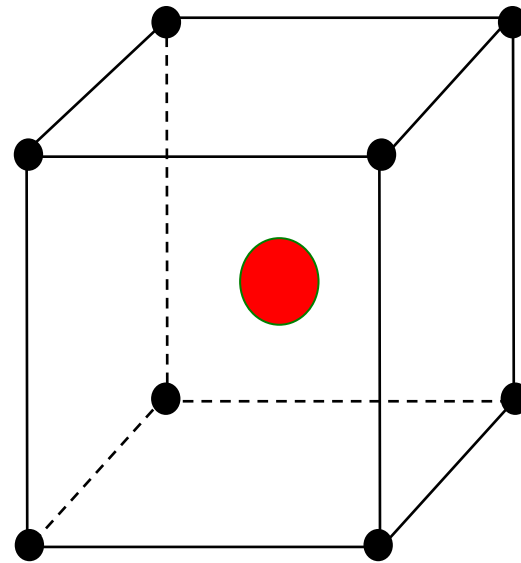
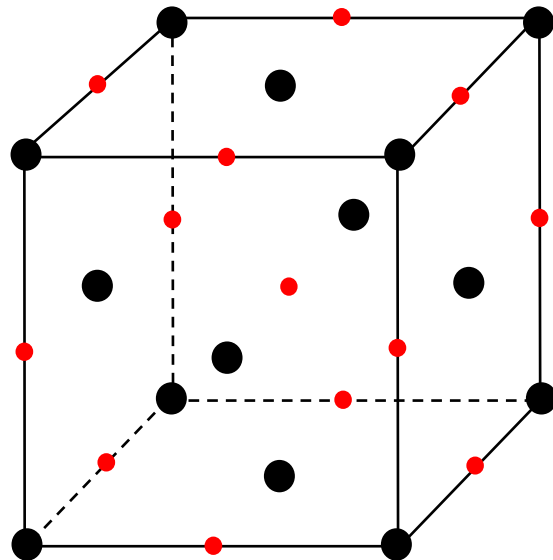
B1: NaCl型结构, 前面已讲, 从略。

B2: CsCl型结构, 结构图见前, 点群符号:  $O_h$

空间群:  $O_h^1 (P_{m3m})$  晶胞中原子位置:  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

最近邻 8个异号离子, 次近邻 6个同号离子。

这是两类可以形成离子性结合的典型结构。





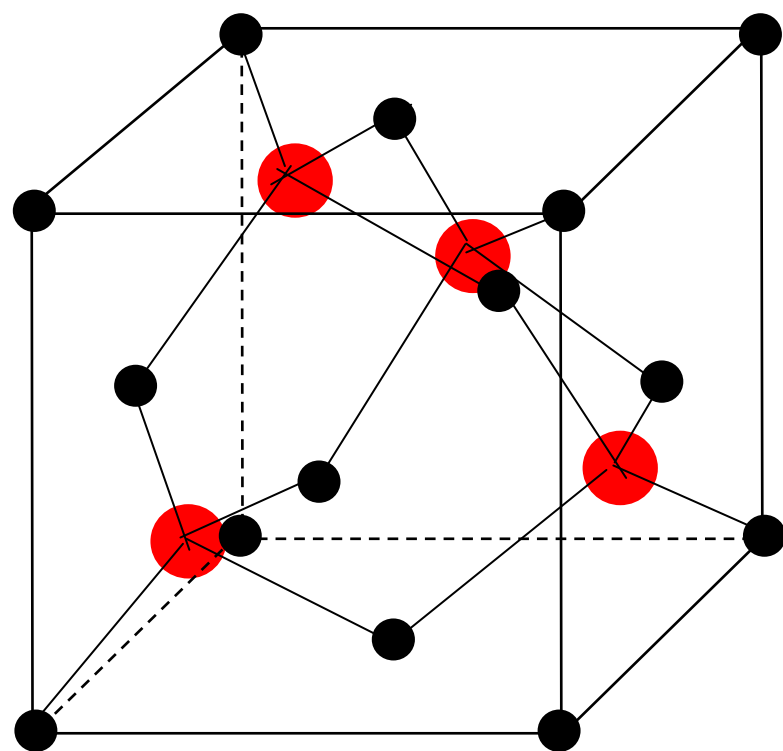
### B3: 闪锌矿结构（立方ZnS），

fcc，结构类似金刚石，原子位置相同，只是基元换成ZnS分子，因此对称性降低，点群为： $T_d$

空间群为： $T_d^2(F_{43m})$

硫原子坐标： $000, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}$

锌原子坐标： $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

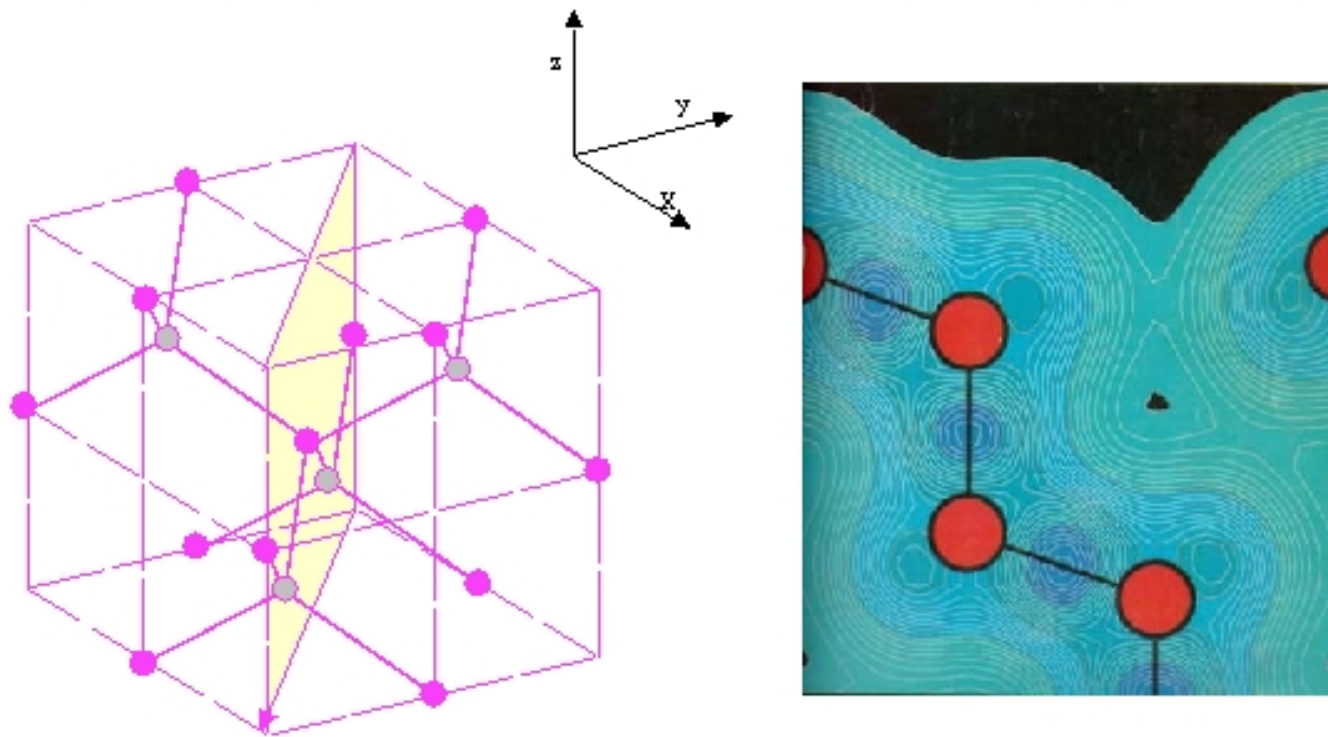


很多 II-VI 族, III-V 族

化合物具有此结构，是重要的  
半导体和发光材料。例如：

**GaAs, InSb, SiC**

见 Kittel 14 页 图 24



ZnS的(110)面。可以看到在该面上原子的zig-zag排列方式。锯齿形的Zn-S原子链

金刚石结构的Si(110)面上的原子zig-zag排列方式和价电子密度分布的计算结果。（现在运用STM可以直接观察到，不过结果与此不同，因为表面重构）。

## B4: 纤锌矿 (六角ZnS)

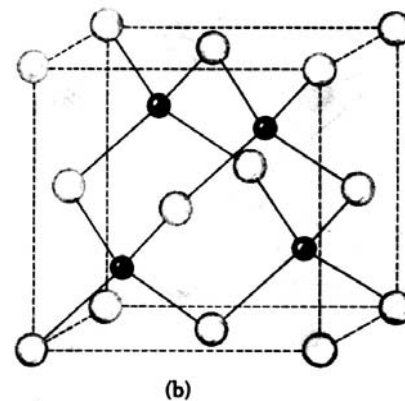
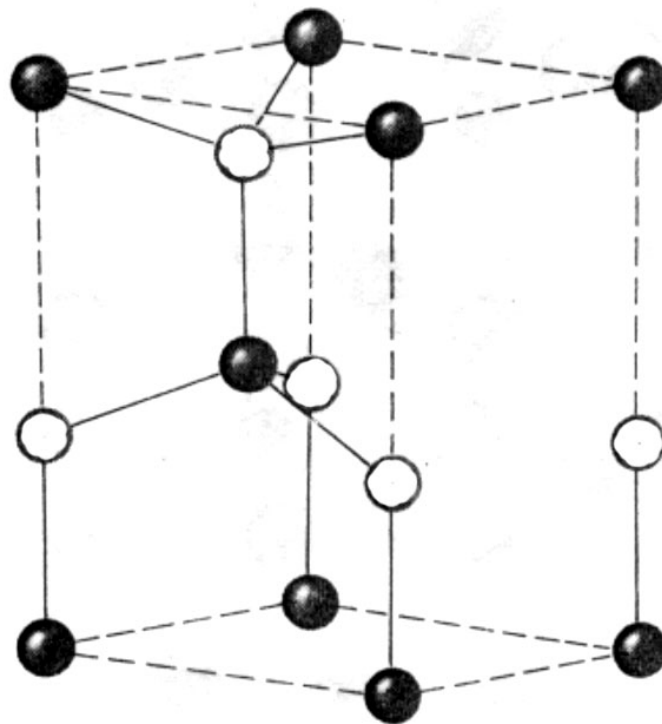
晶胞如右图 (下方是立方结构) 它的两种原子位置分别是:

$$000, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}$$

$$00\frac{3}{8}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}$$

点群:  $C_{6v}$

空间群:  $C_{6v}^4 (P6_3mc)$



# C1: 萤石结构

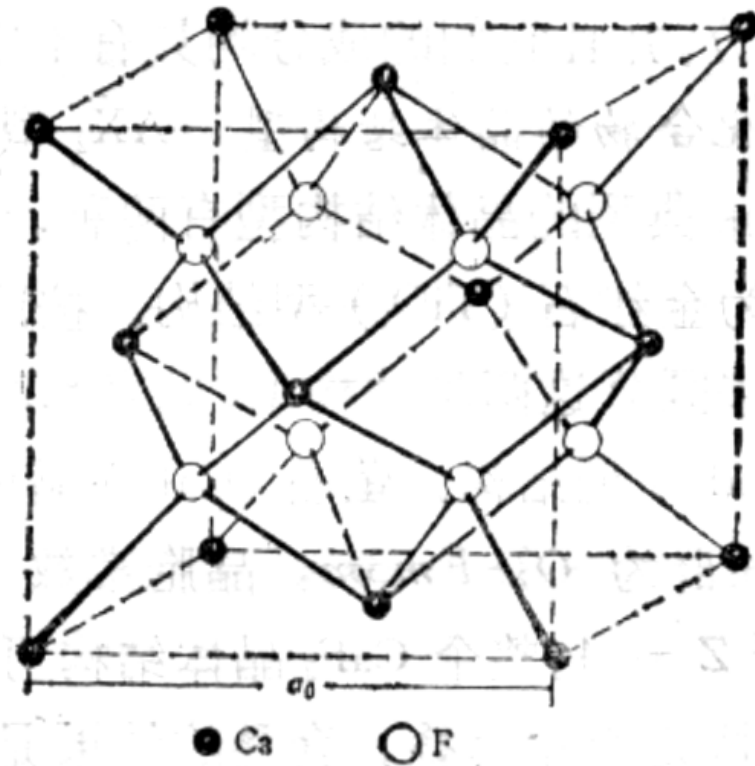


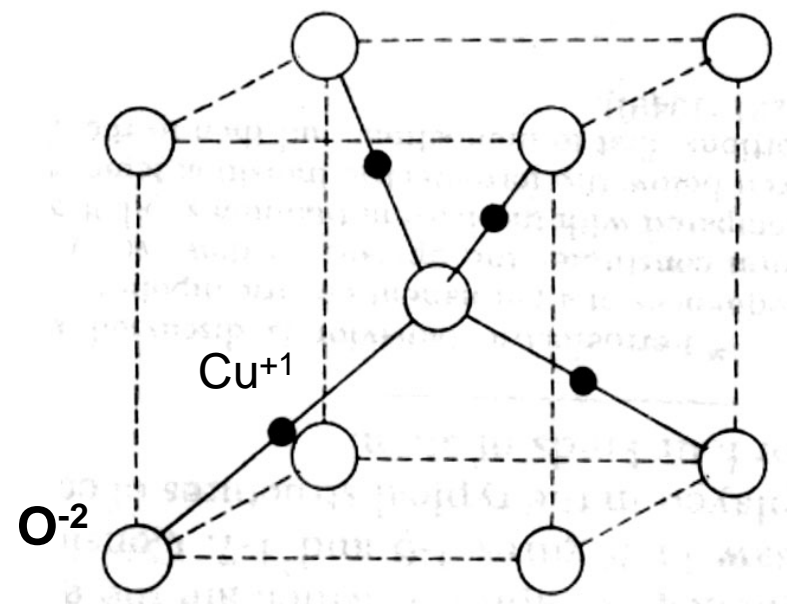
图 5.14 萤石 (CaF<sub>2</sub>) 晶体结构模型.

### C3: 赤铜矿 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

$$\text{O}^{-2}: \quad 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2},$$

$$\text{Cu}^{+1}: \quad \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$$

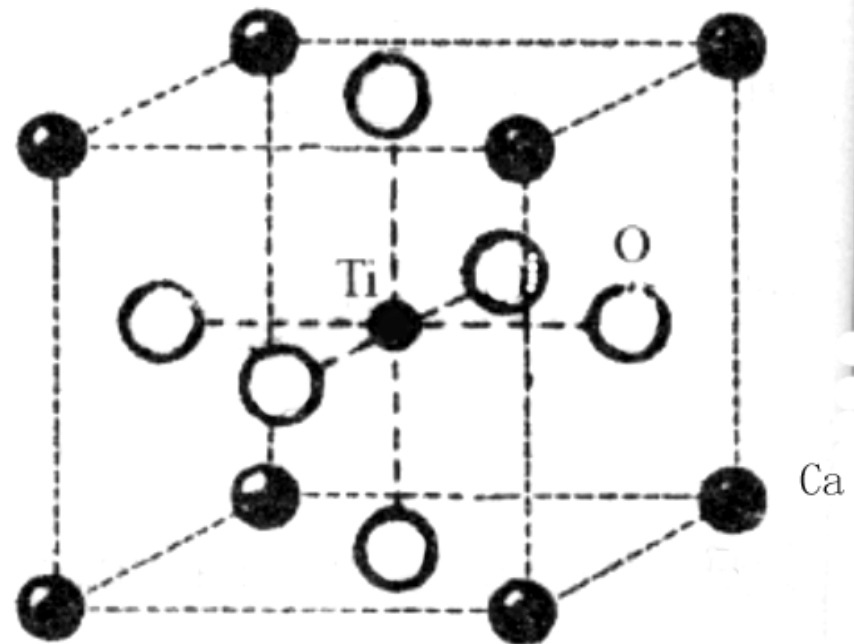
$$\text{sc}, \quad O_h^4 (Pn3m)$$



结构特点：它的每个氧离子都处在Cu 离子的四面体中，所以体对角线方向有一个三重对称轴，符合立方晶系的最低要求。

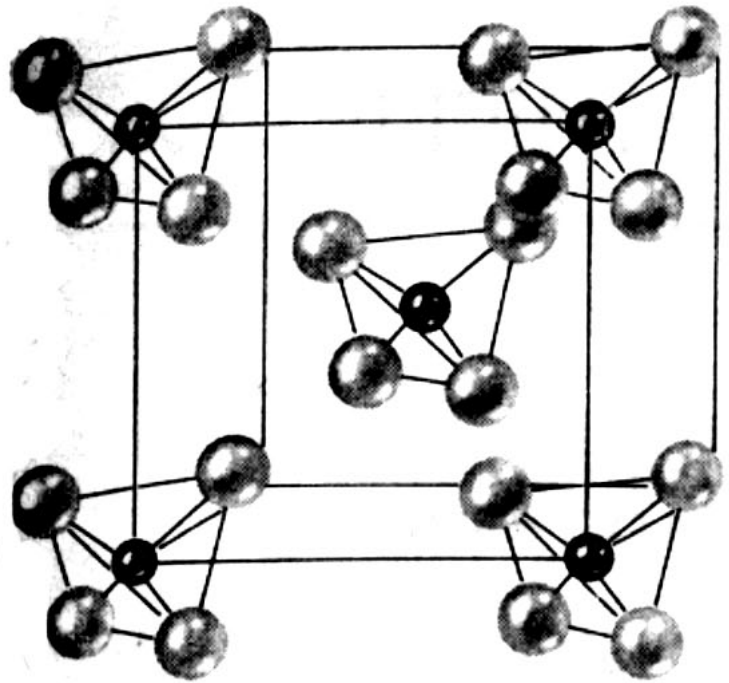
**E 钙钛矿  $\text{CaTiO}_3$ :** sc, 点群:  $O_h$  空间群:  $O_h^1 (P_{m3m})$

这是一个很特殊的结构，每个基元有 5 个原子，各自组成简立方点阵，相互套购叠加而成。

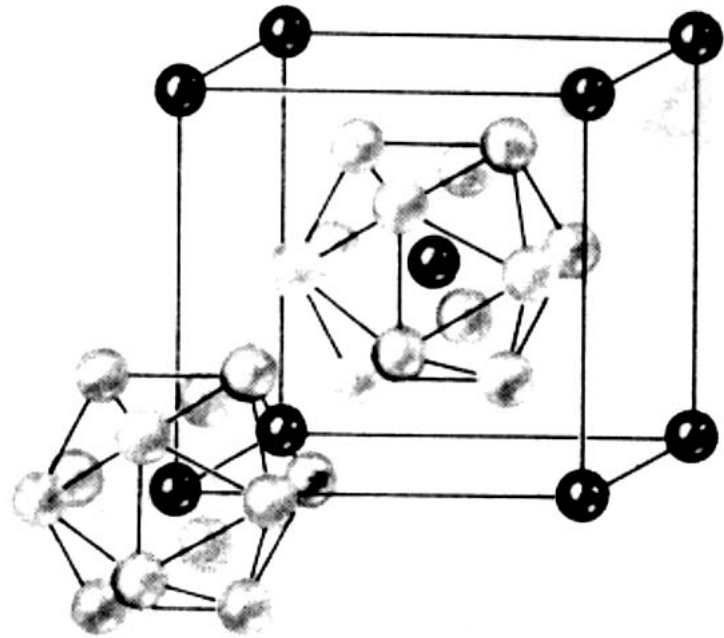


BaTiO<sub>3</sub> 结构

一些比较复杂的 bcc 结构:



$\text{SiF}_4$ 合金: <sup>(a)</sup> Si在F的四面体中, 有3重轴,



<sup>(b)</sup>  $\text{MoAl}_{12}$ ;  $\text{WAl}_{12}$ 合金

比较重要的还有：尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$   $O_h^7(F_{3dm})$

石榴石  $(\text{Fe,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$   $O_h^{10}(I_{a3d})$

以上我们介绍的例子多数是立方晶系，1975年从  
Crystal data No1 中所列出的 5572 种无机化合物中统计，

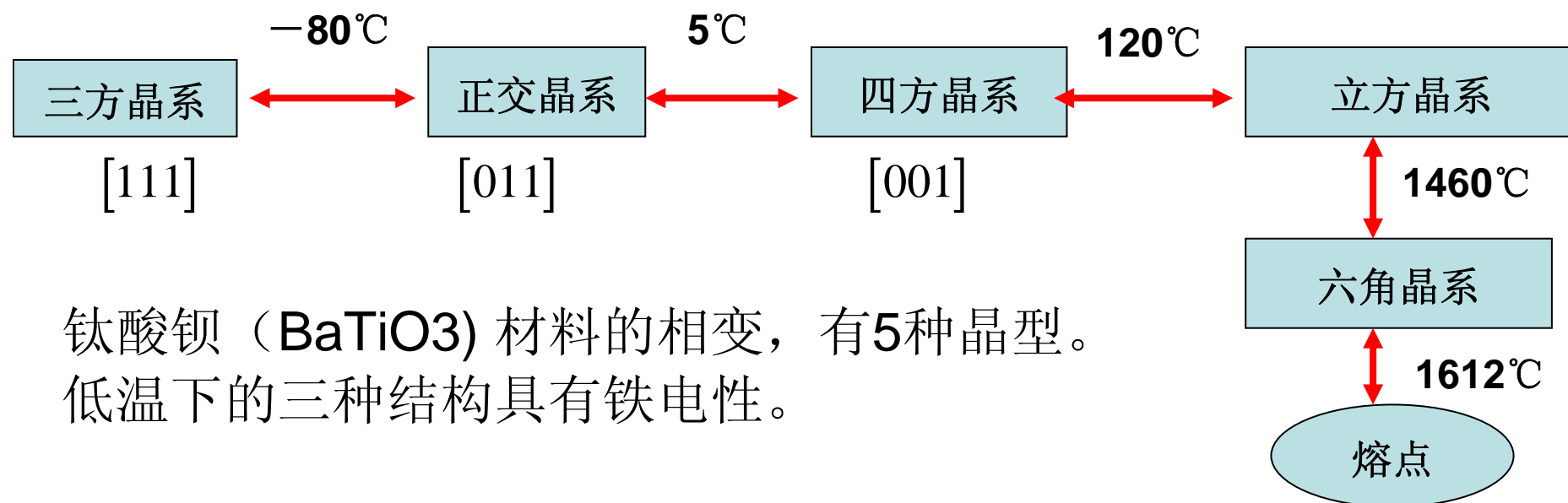
立方晶系	30%
六方晶系	11%
四方晶系	14%
三方晶系	12%
正交晶系	18%
单斜晶系	14%
三斜晶系	2%

有机化合物和蛋白质晶体则不同，接近80%的晶体都属于正交和单斜晶系。

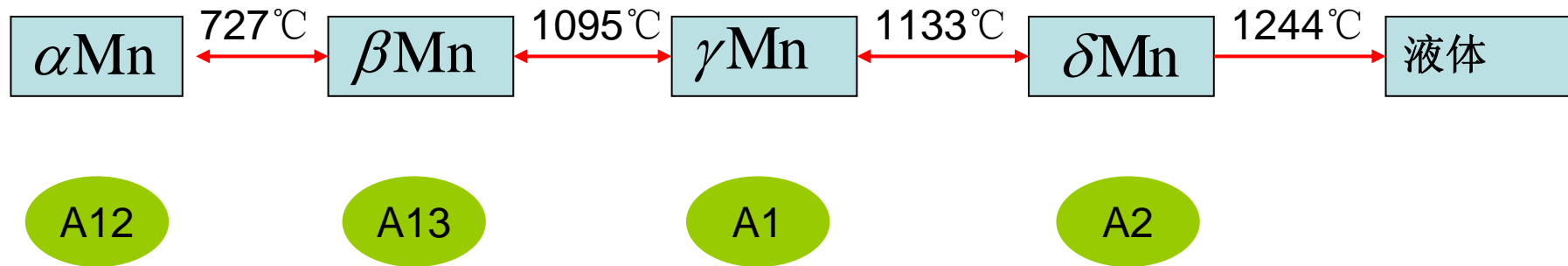


## 五. 多晶型现象和结构相变

同一种材料在不同的环境下，可以有不同的结晶状态，所以它的晶体结构可能不是唯一的，会随着环境温度、压力的变化而变化。



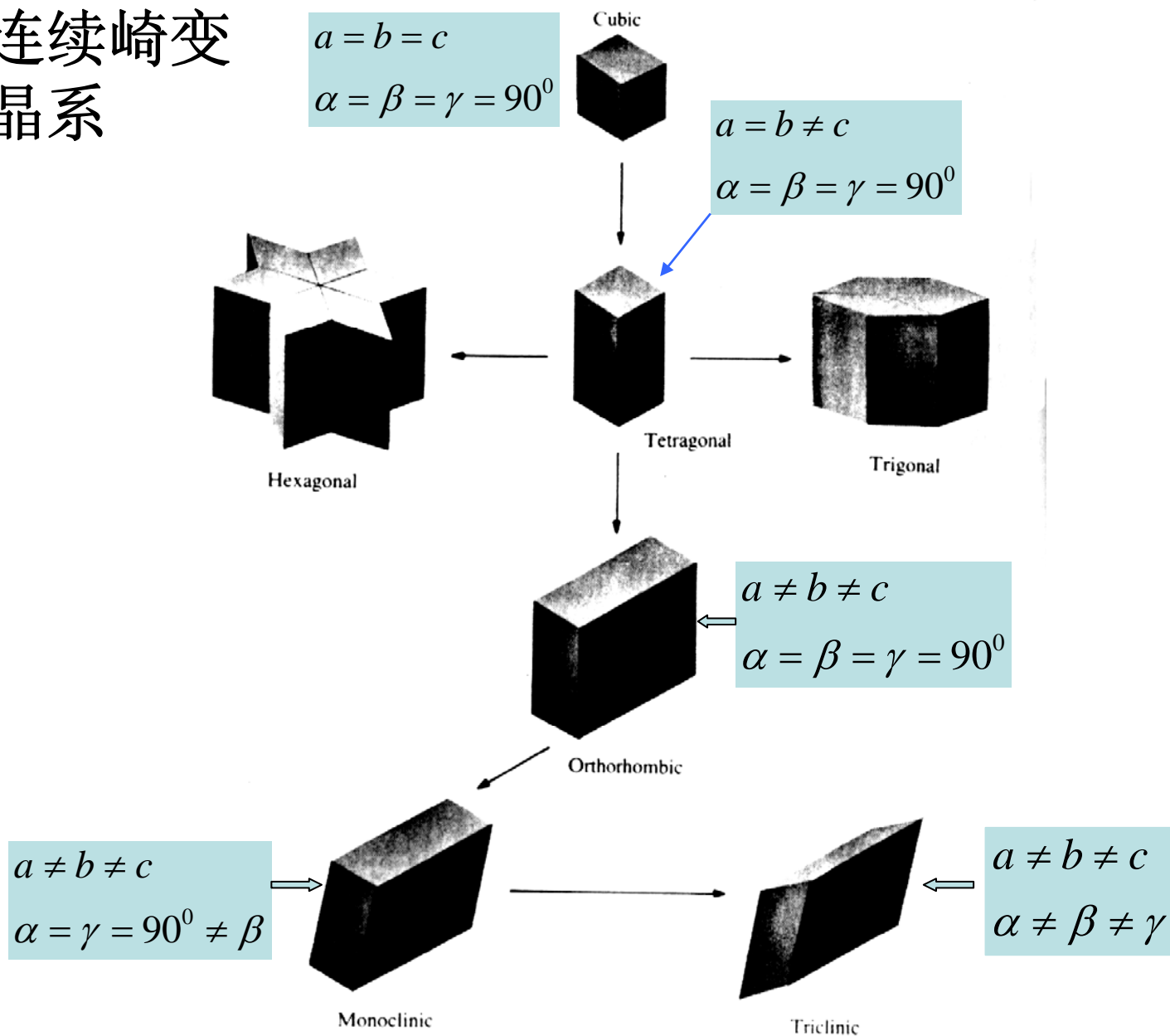
钛酸钡 ( $\text{BaTiO}_3$ ) 材料的相变，有5种晶型。  
低温下的三种结构具有铁电性。



锰金属晶体结构随温度发生变化，低温下为A12型，基元含有58个原子，A13型基元有20个原子，A1是fcc，A2是bcc.

# 立方晶系连续畸变 得到七个晶系

立方晶系  
到三斜晶系  
的逐步  
变化：



**Figure 1-22** The seven crystal systems in three dimensions, obtained by successive distortions of a cube. After A. Nussbaum, *Semiconductor Device Physics* (Prentice-Hall, 1962).