

第一章 晶体结构

1.1 晶格

参考：黄昆、韩汝琦《固体物理学》第一章

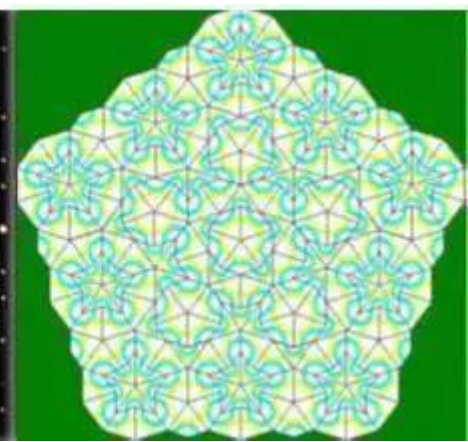
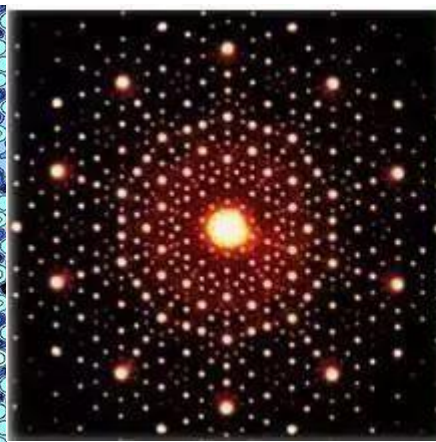
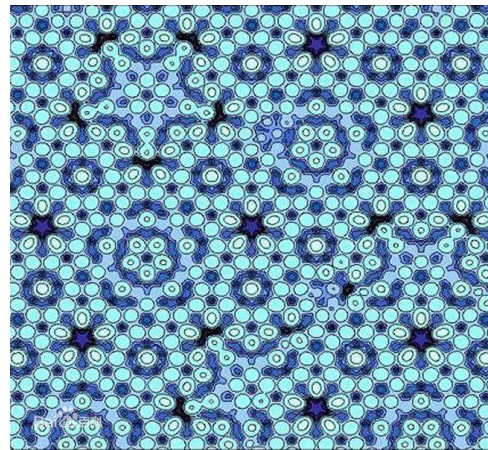
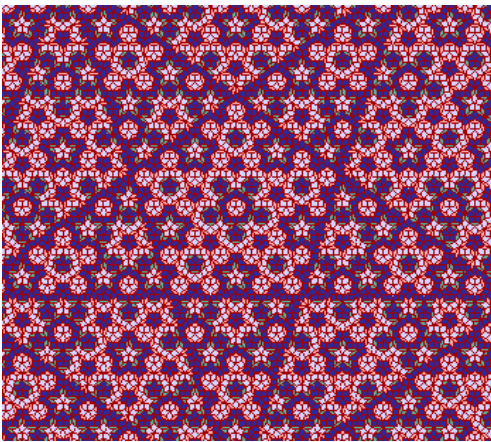
Kittel 《固体物理导论》第一章

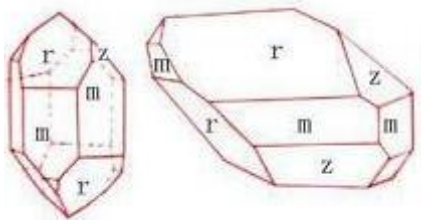
固体：既有确定形状又有确定体积的物质形态。

晶态固体：岩盐、明矾、云母、水晶、金属.....

非晶态固体：玻璃、橡胶、塑料、松脂.....

准晶态固体：实验室制造





晶体形态 (Crystal Morphology)

- 晶体具有规则的外形，明显的宏观对称性，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

单斜相石膏

Hexagonal beryl



Monoclinic gypsum



Trigonal quartz



Amorphous amber
(no underlying crystal symmetry)



三角相石英

非晶琥珀

1、规则外形

凸多面体

晶面、晶棱、顶点

同种固体，有时会具有不同的外形

2、解理性

受外力时，晶体可沿某些晶面劈裂开的性质。

解理面：



3、各向异性

例如：云母片热导率各向异性

4、固定熔点

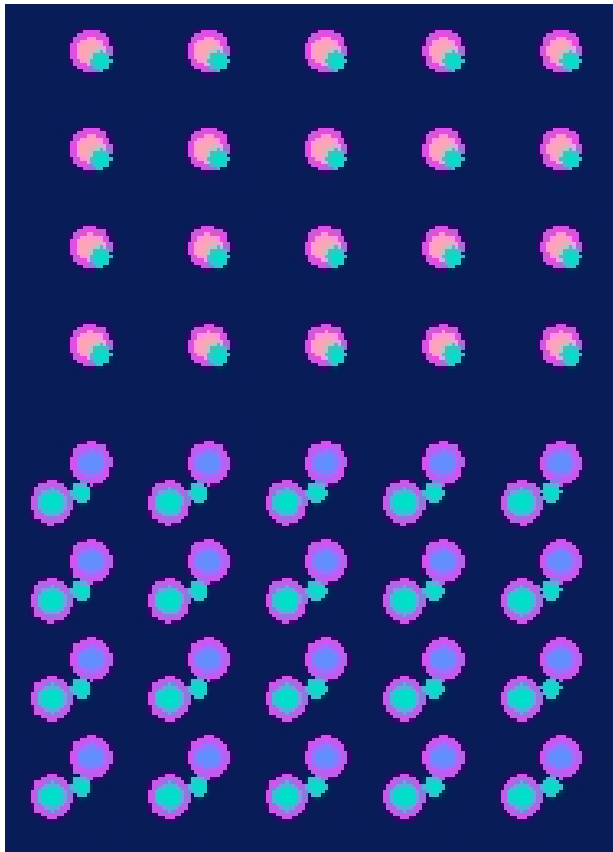
5、晶体结构的微观特征

晶体是在微观结构上具有长程序结构，即其内部结构中的组成粒子（分子、原子、离子或其组合）按一定的周期作有规律排列的的固体。

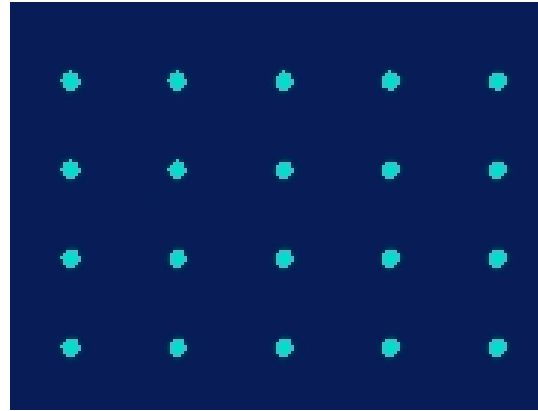
一. 晶体点阵:

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 (Lattice) + 基元 (Basis)



二维正方点阵

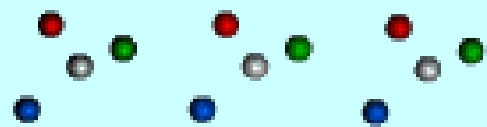


点阵学说最早在1848年由Bravais提出，所以晶体点阵又称**布拉维格子**，也叫**空间格子**，简称为**晶格**。

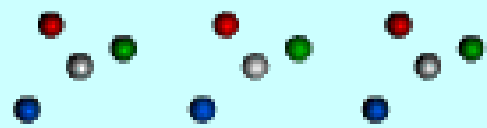
Bravais lattice

Space lattice

Crystal lattice



(a)

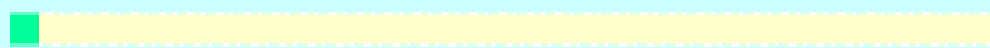


(b)

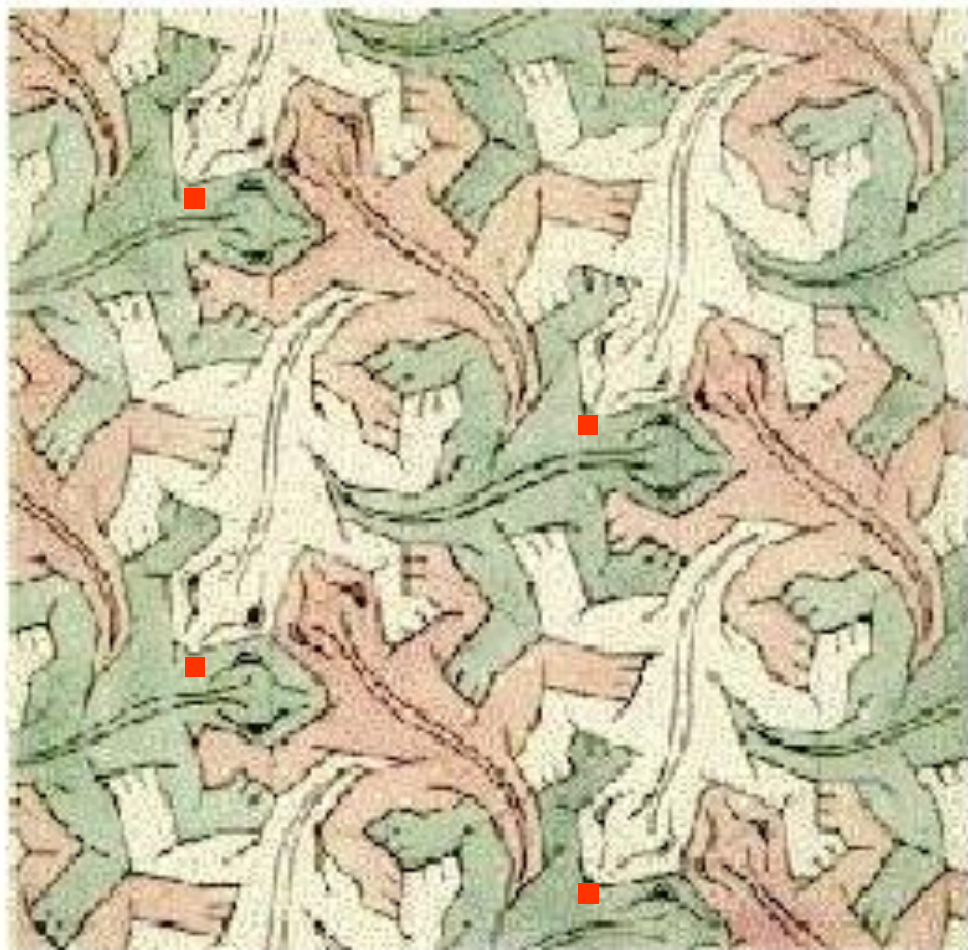
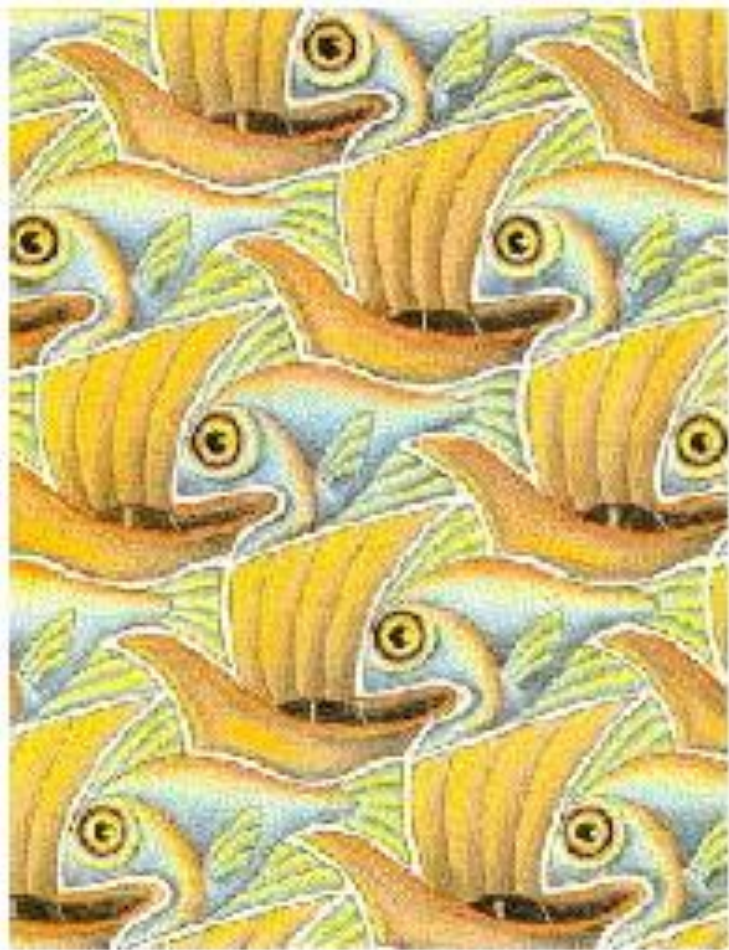


(c)

进度条

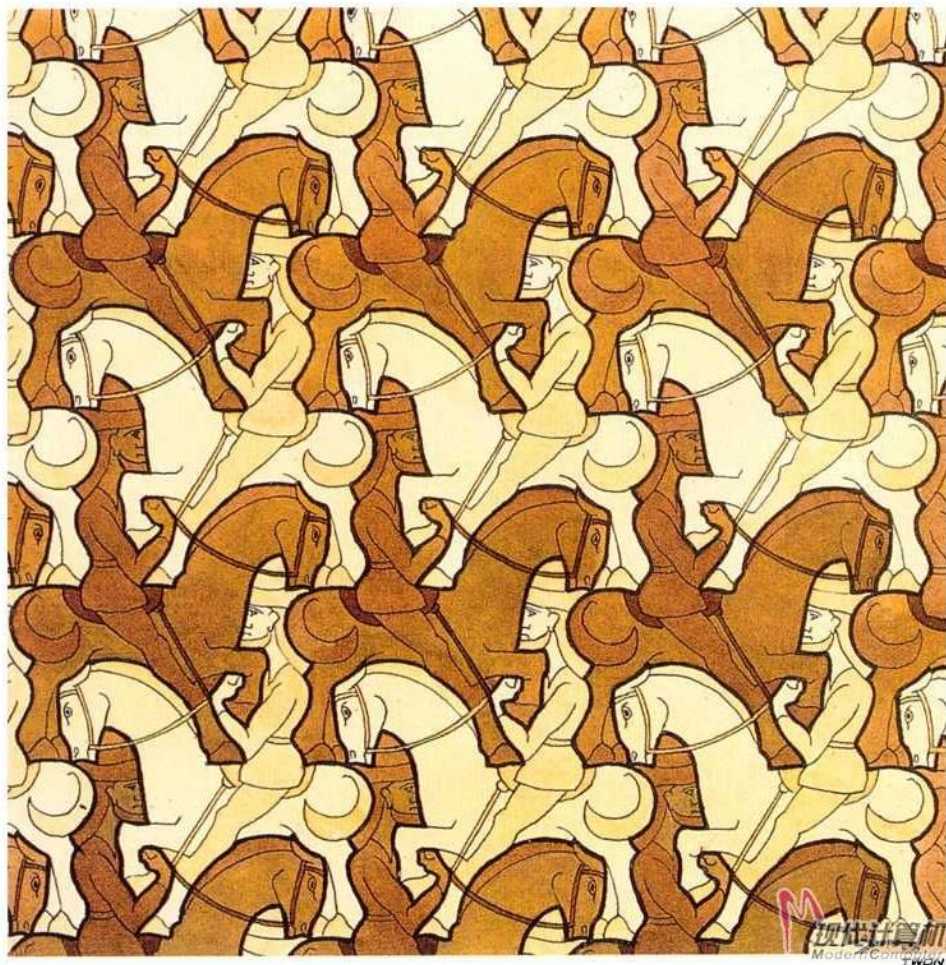


很多图案也具有周期排列：其排列方式可以用二维斜方点阵表示。



(M. C. Escher)

Escher与杨振宁



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**）。

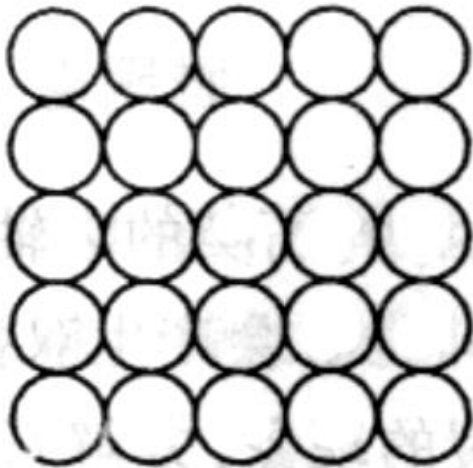


图 1.3 原子球的正方堆积

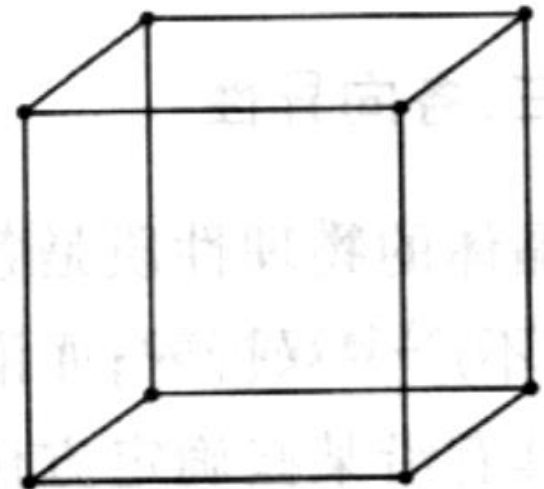


图 1.4 简立方结构单元

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

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。

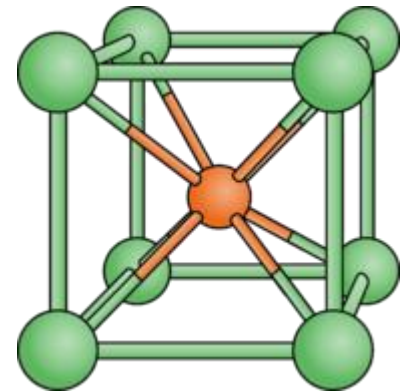
CsCl: 4.11×10^{-10} m ; **CuZn**: 2.94×10^{-10} m ;

AlNi: 2.88

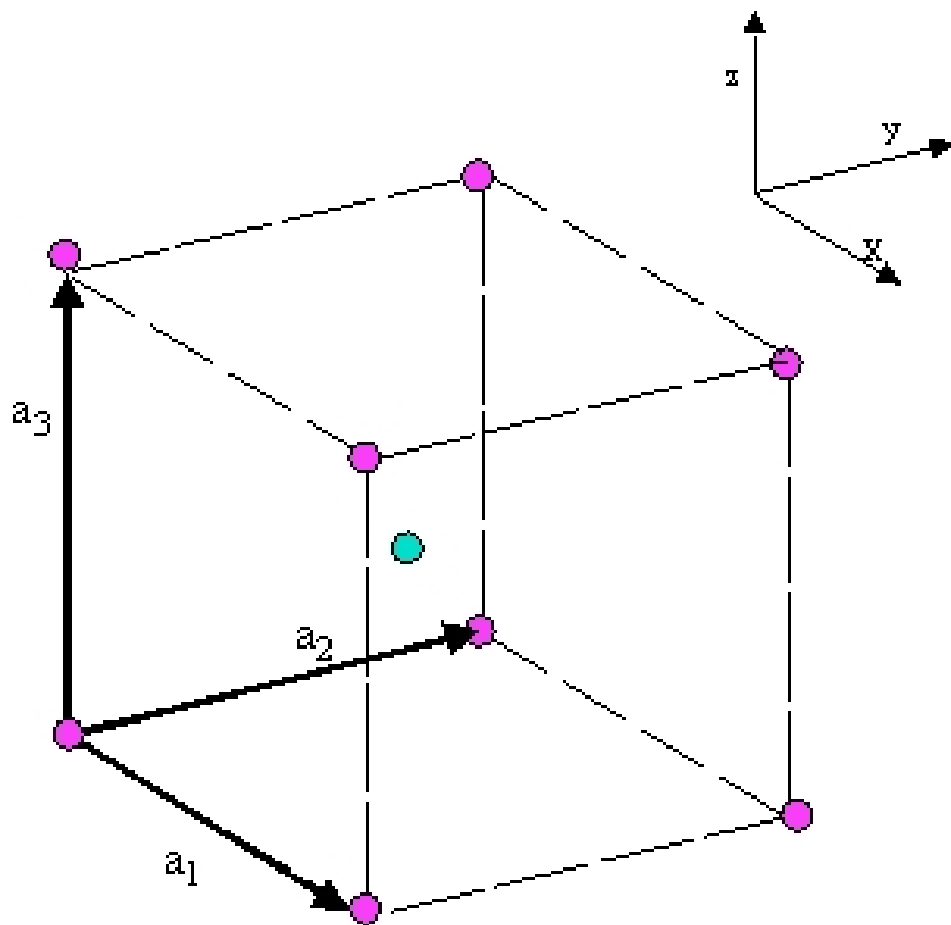
LiHg: 3.29

AgMg: 3.29

TlBr: 3.97

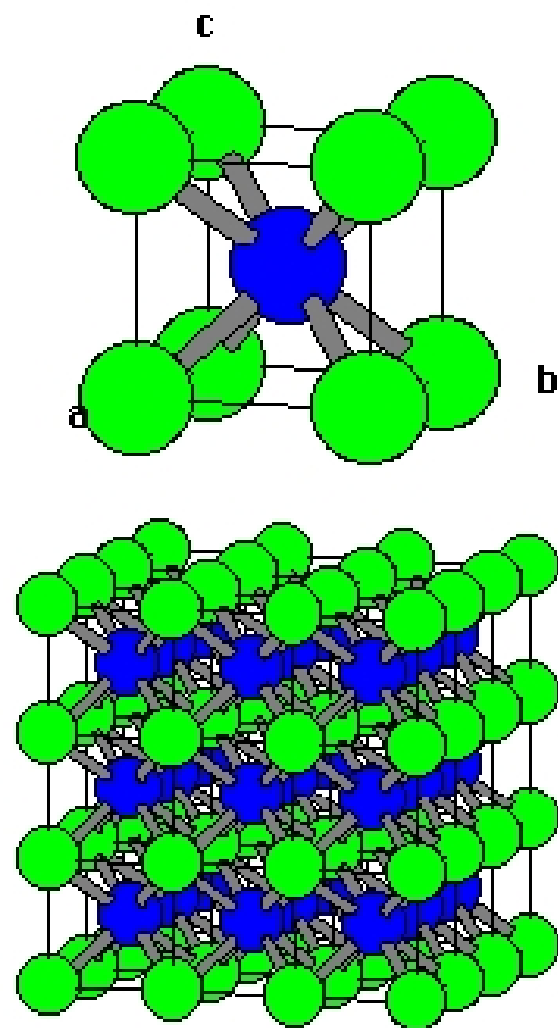


CsCl结构中的原子排列 = 简立方点阵 + CsCl



CsCl Structure

Simple Cubic Bravais Lattice



晶体结构 = 晶体点阵（布拉维格子） + 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

布拉菲格子的特征

- 布拉菲格子是一个无限延展的点阵，点阵上所有格点完全等价。
- 布拉菲格子代表了晶体最本征的特性，即晶体中原子的周期性排列，或称为晶体的平移对称性。
- 平移对称性是晶体最本质的特性。

4、晶体模型的实际含义

- 1) 有限性：表面、边缘
- 2) $T > 0$ 时使用：振动、畸变
- 3) 杂质
- 4) 单晶体与多晶体



大尺度
高纯
温度不太高

二. 晶体点阵（布拉维格子）的数学表示

布拉维格子（Bravais lattice）可以看成是矢量

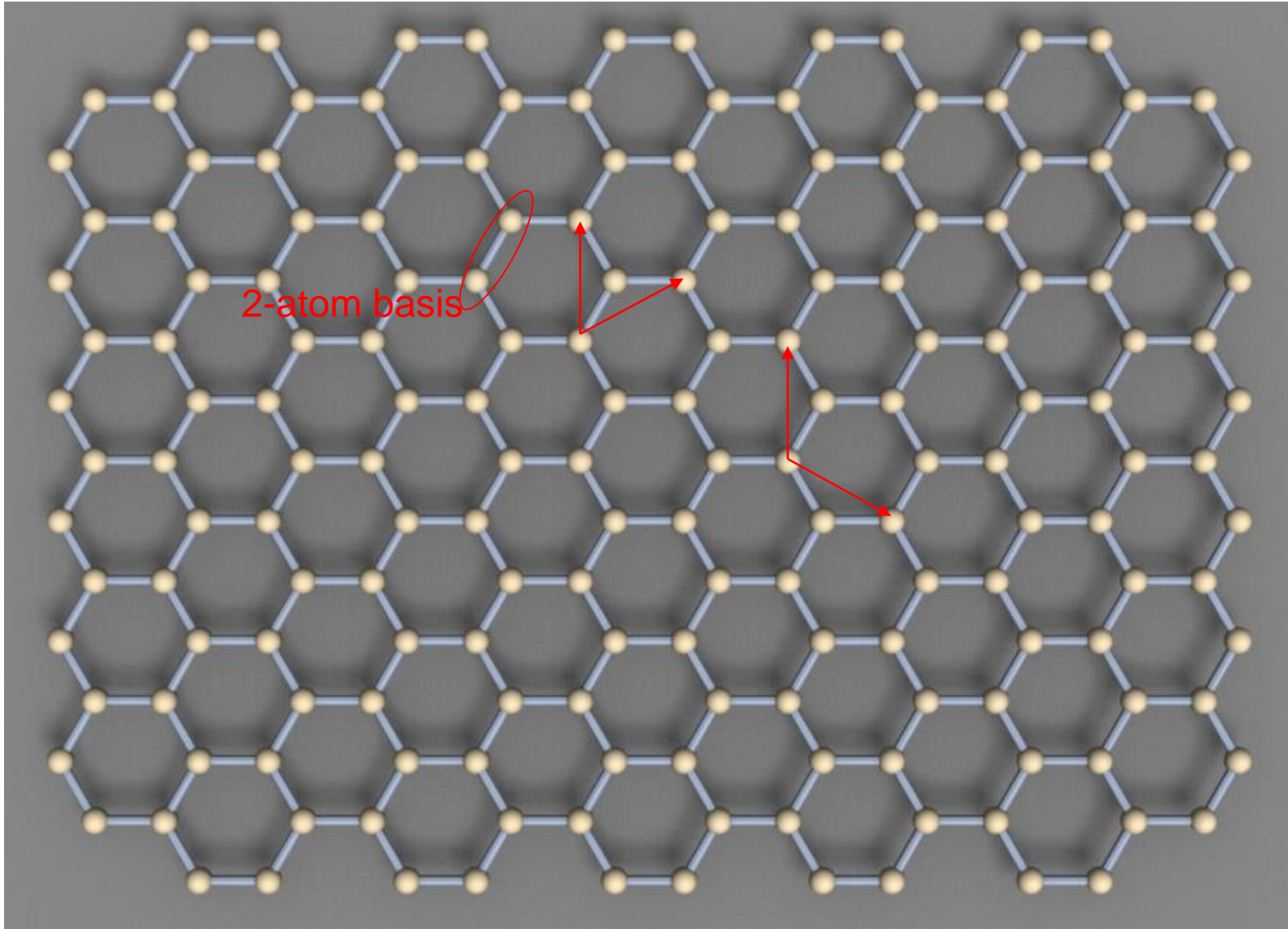
$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

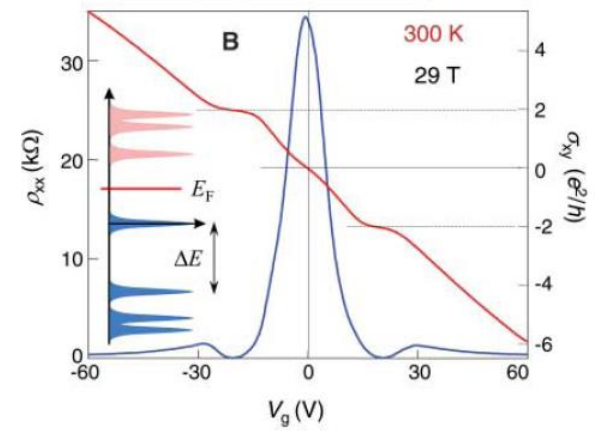
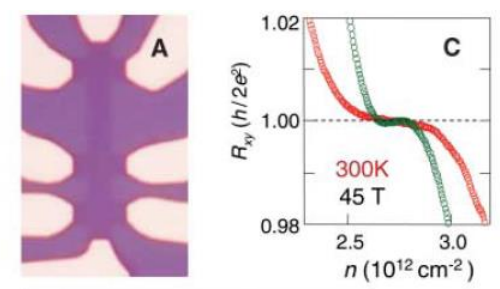
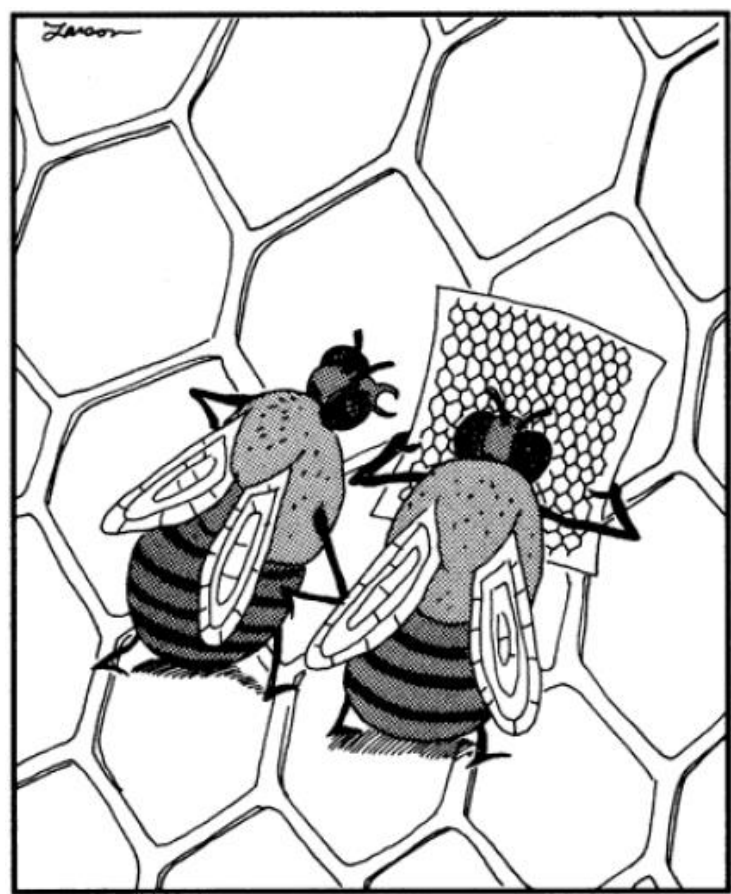
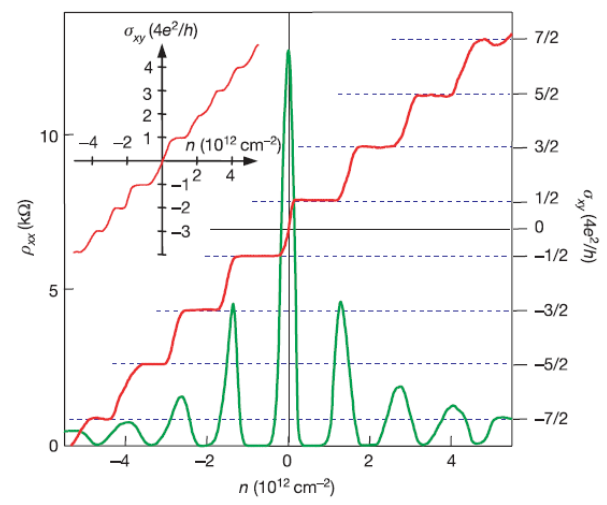
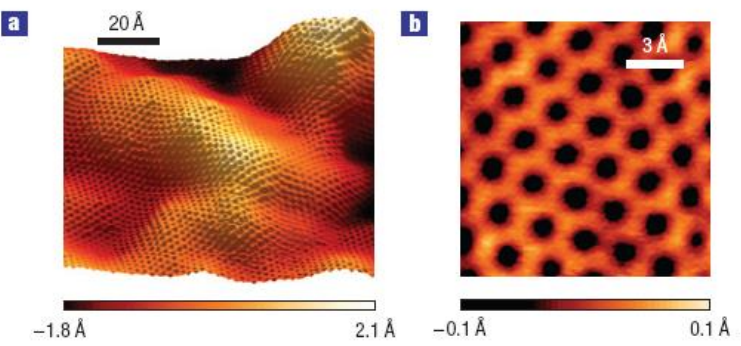
所代表的全部点的集合。 n_1 、 n_2 、 n_3 取整数, 这样定义表明:
晶体点阵是无限大的。

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

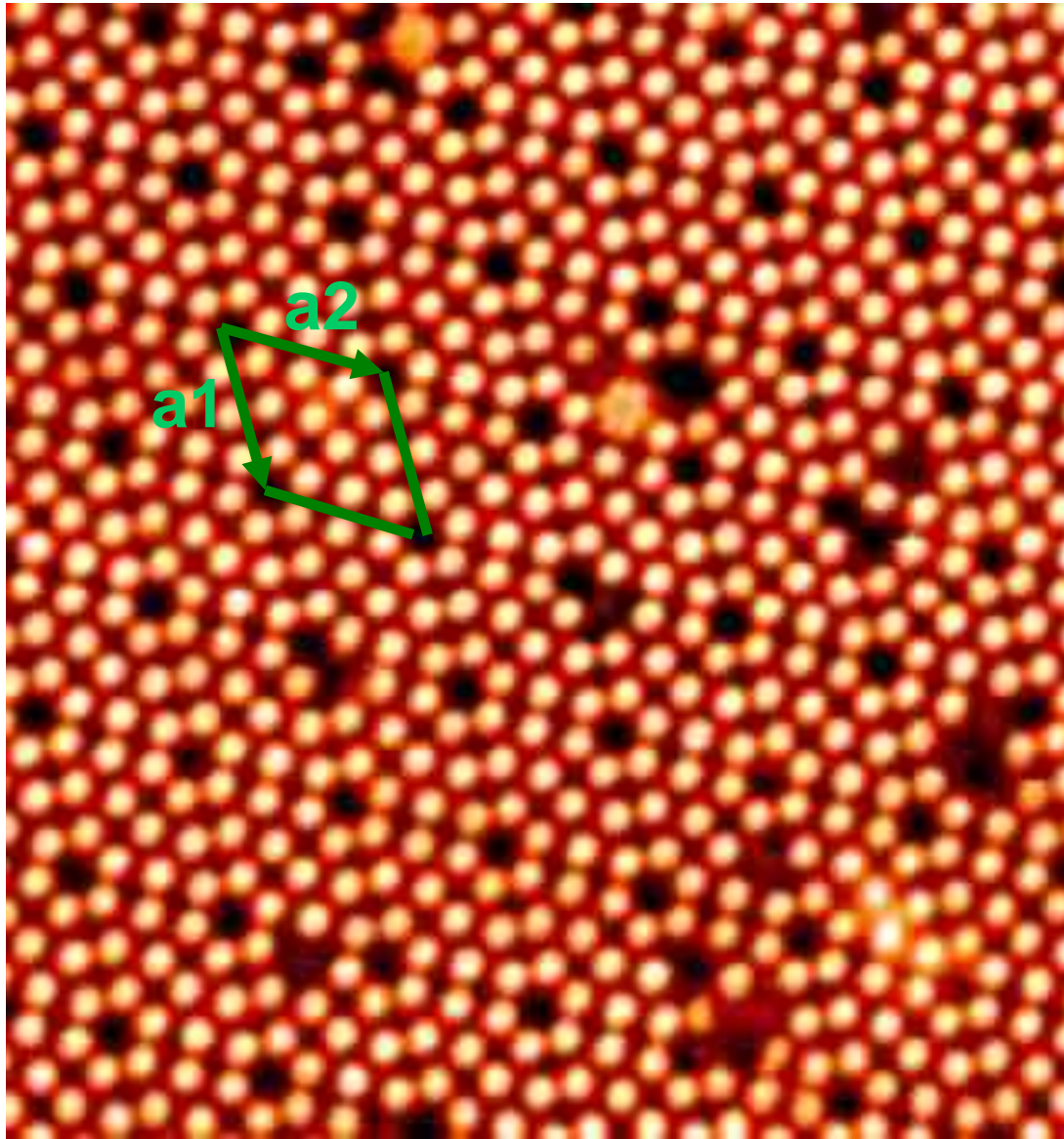
\vec{R}_n 称为布拉维格子的格矢, 其端点称为格点
(Lattice site)。

所有格点的周围环境都相同, 在几何上完全等价, 以此判断一个点阵是否为布拉维格子。





"Face it, Fred—you're lost!"



Si(111)表面的扫描隧道显微镜图像

三. 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）**。

二维点阵的原胞是平行四边形，三维点阵的原胞是平行六面体。

以**原胞的边长为点阵基矢**构成平移矢量，可以把原胞复制满空间。

问题：有没有五边形原胞？

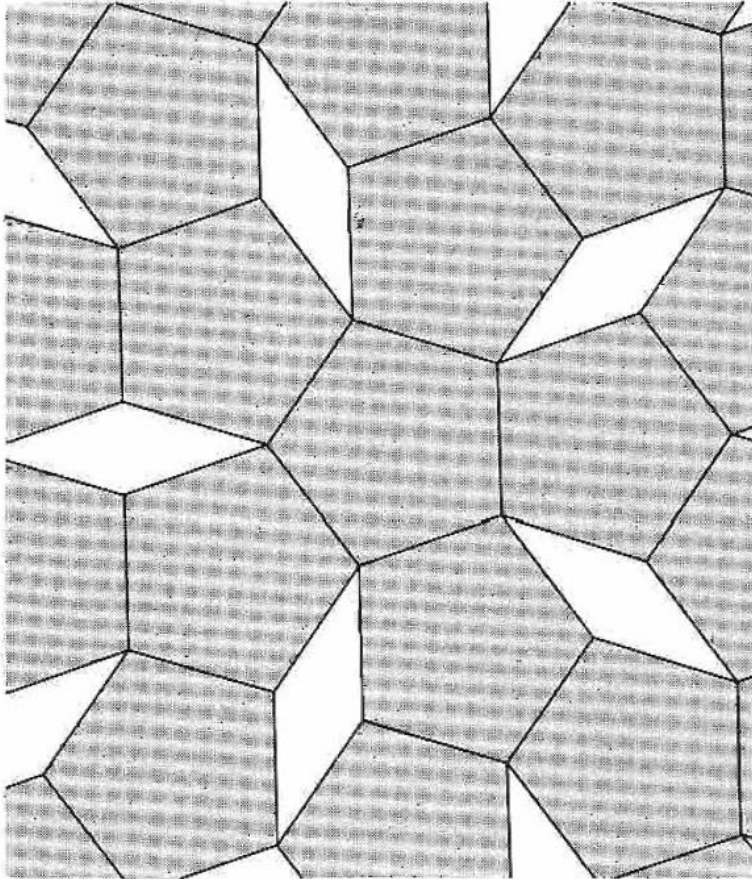


Figure 5 A fivefold axis of symmetry cannot exist in a periodic lattice because it is not possible to fill the area of a plane with a connected array of pentagons. We can, however, fill all the area of a plane with just two distinct designs of "tiles" or elementary polygons.

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

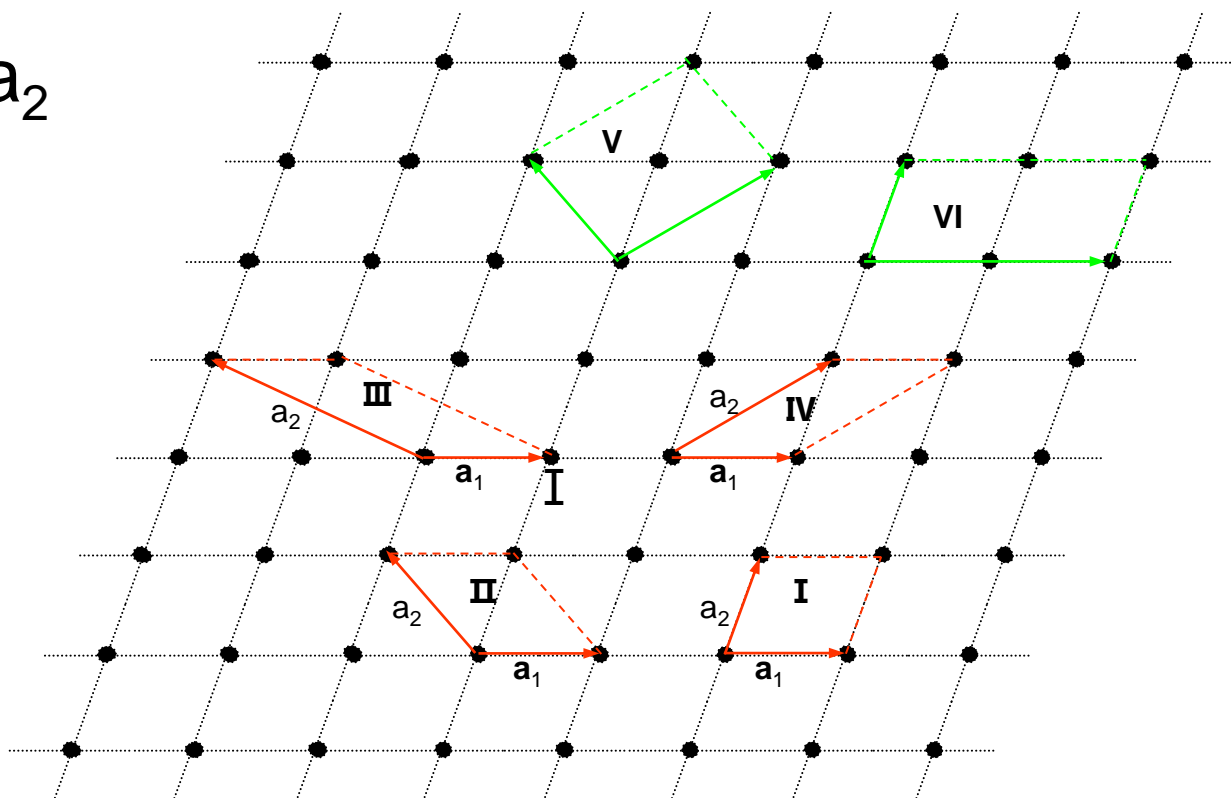
原胞（Primitive cell）是晶体中最小的周期性重复单元。原胞常取以基矢为棱边的平行六面体，体积为：

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

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（不是一个原子）。

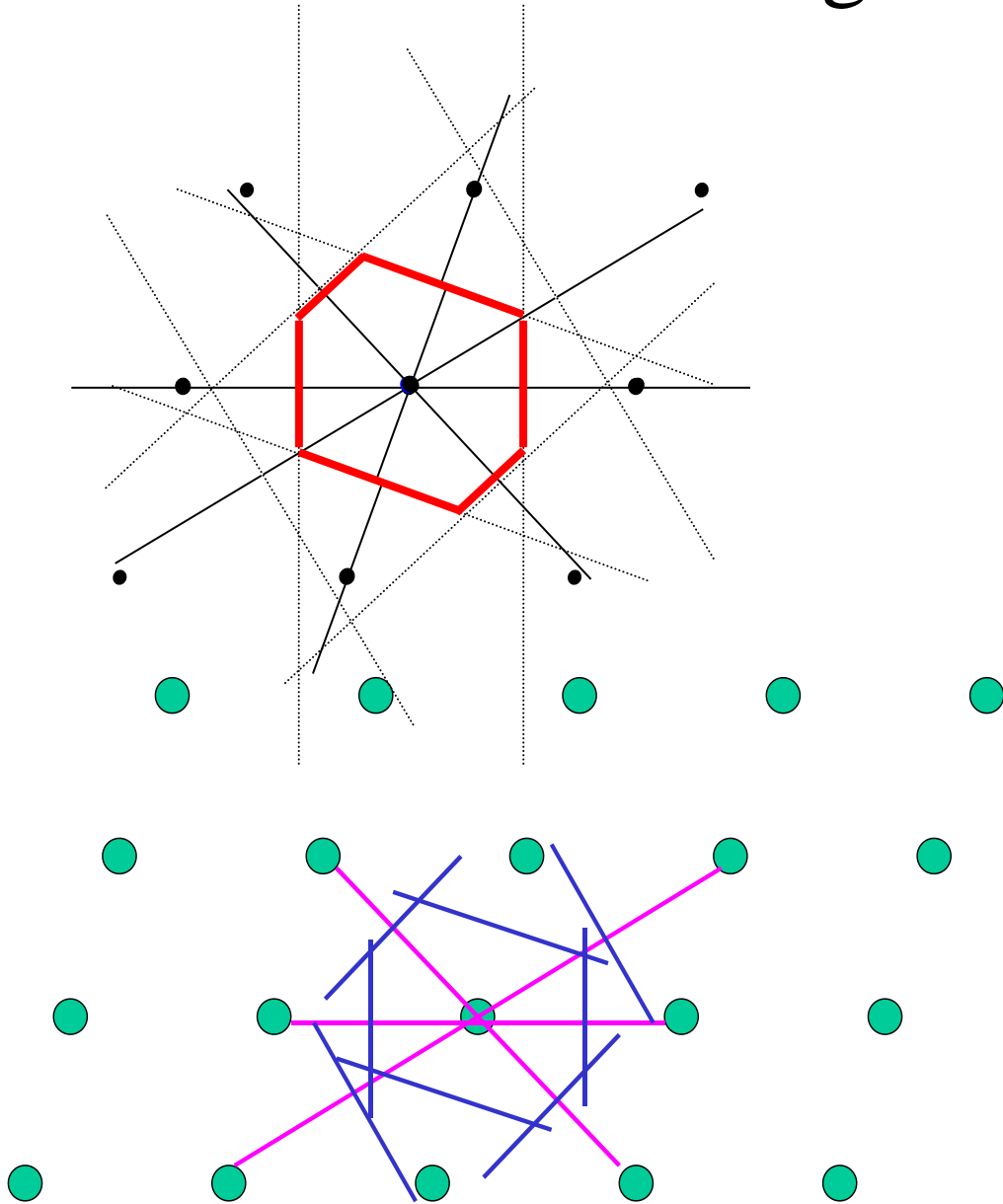
二维点阵的基矢和原胞

基矢： a_1, a_2



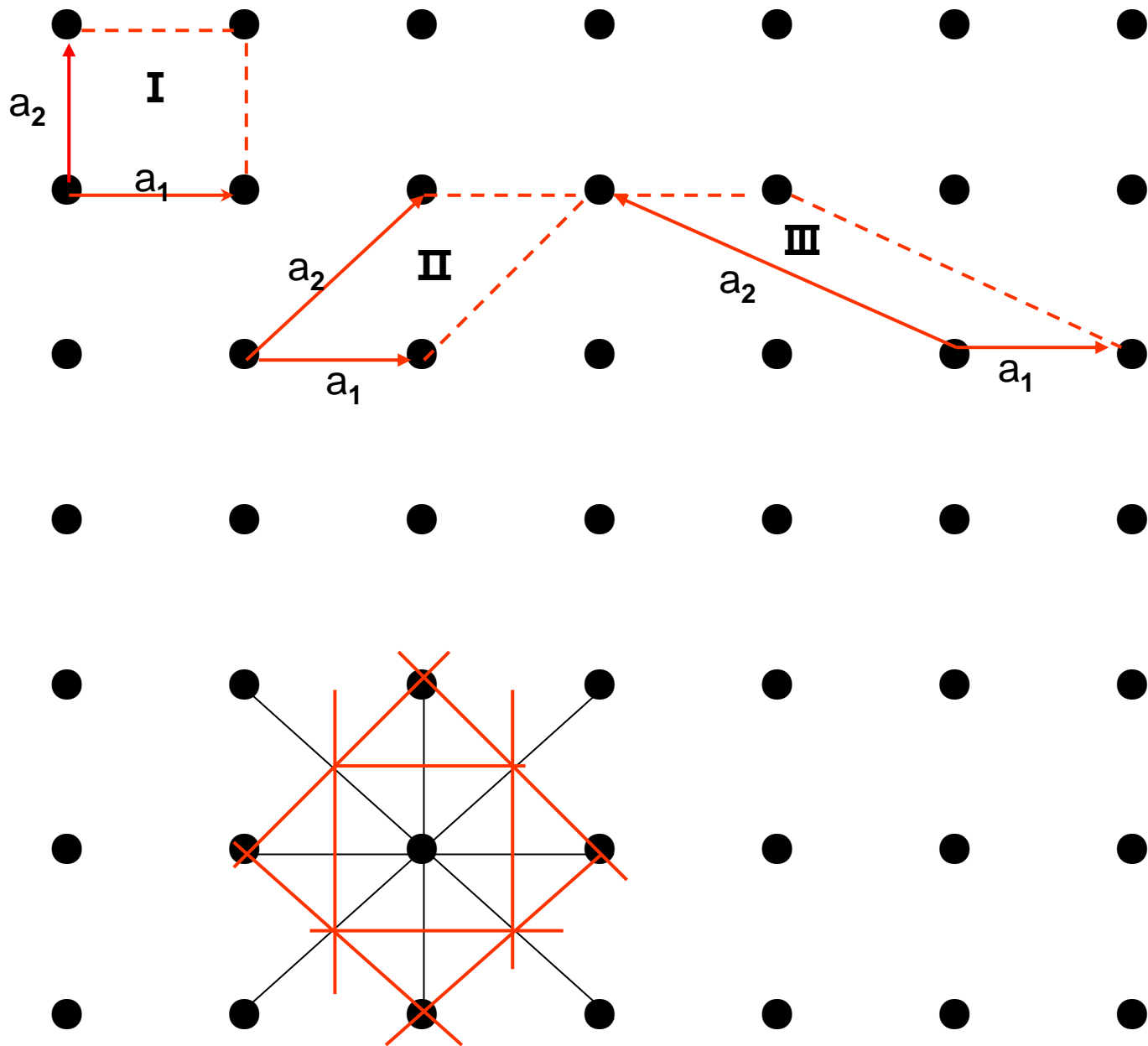
这是一个二维简单斜方点阵，原胞和基矢的选取都不是唯一的，但一定有相同的面积。一般我们选 **I** 为代表该点阵的原胞，称作斜方点阵。

另一标准选取法：Wigner-Seitz (WS)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。这种选取方法是唯一的，一种点阵对应一种形式的 Wigner-Seitz 原胞，与基矢的选择无关。因此它与对应的布拉维格子有完全相同的对称性，也称为对称化原胞。

二维正方点阵的原胞选取



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。

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

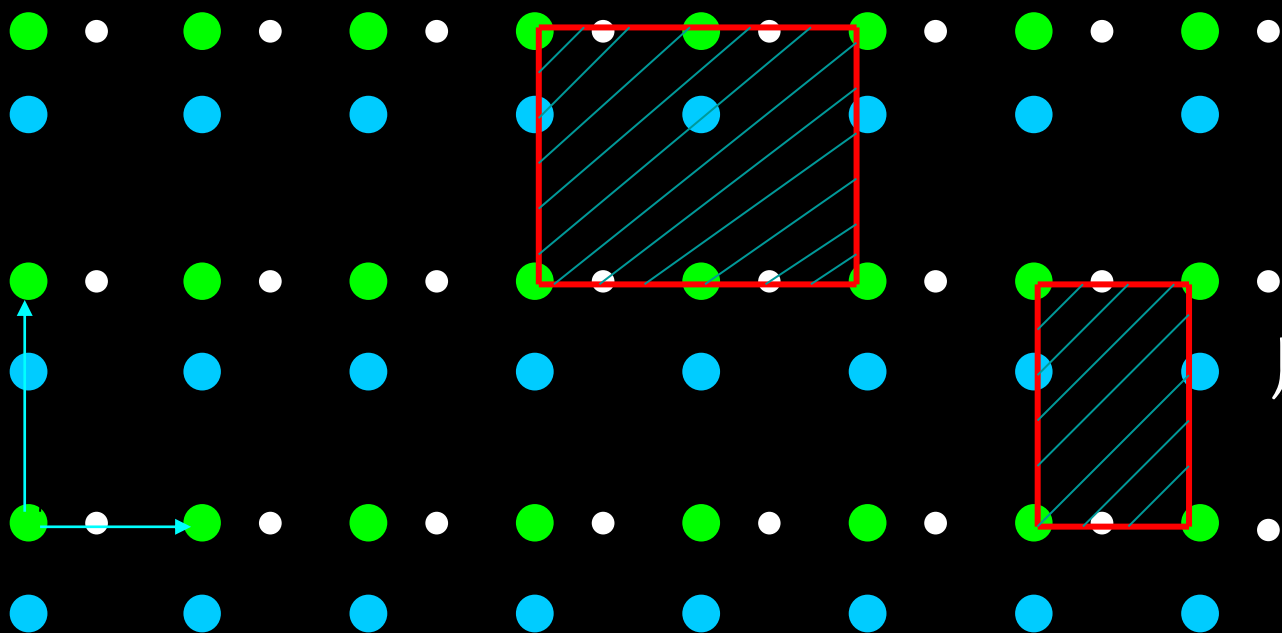
这里，我们充分地利用了晶体中原子做周期性排列的特点，给求解晶体性质带来了极大的简化。

几个常用词的理解：

Cell	晶胞，单元，细胞
Primitive cell	原胞，(初基晶胞)
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。

非初级晶胞



原胞
(初级晶胞)

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。

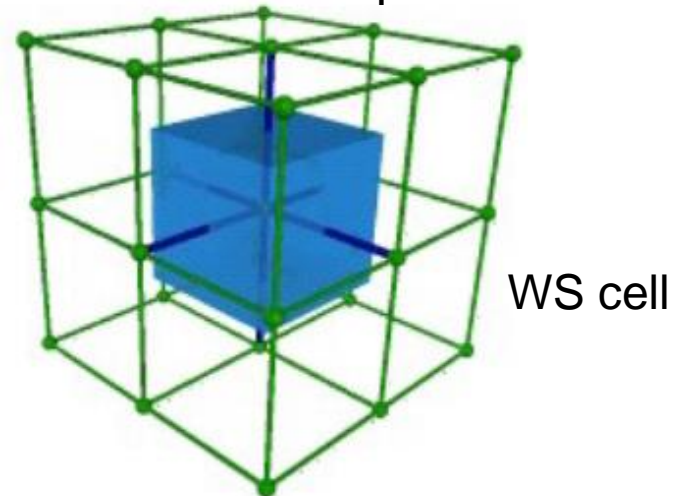
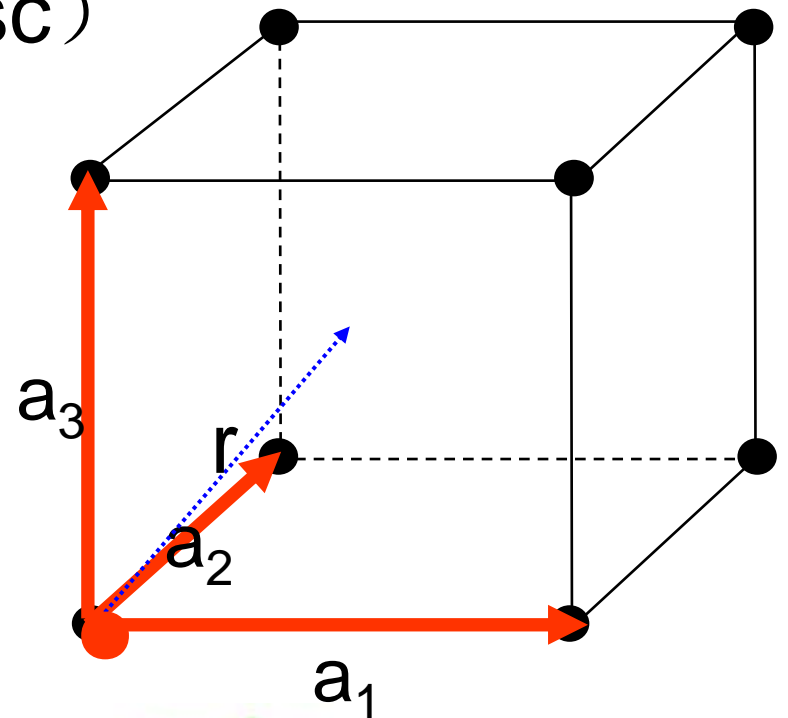
四. 常见的布拉维格子

1 简立方 (simple cubic, sc)

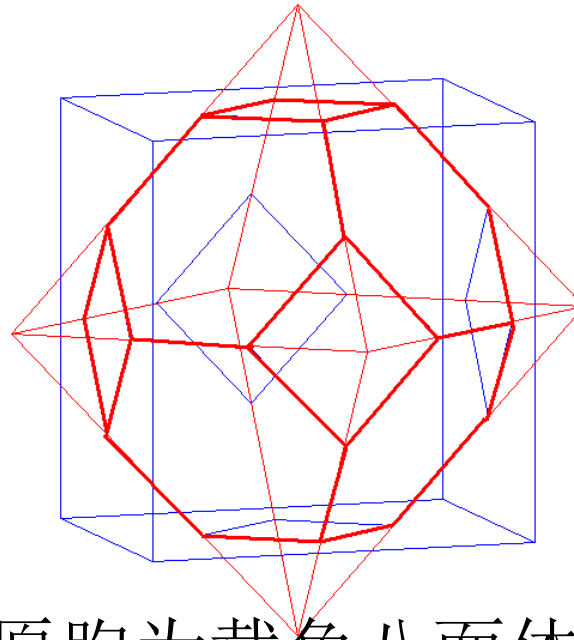
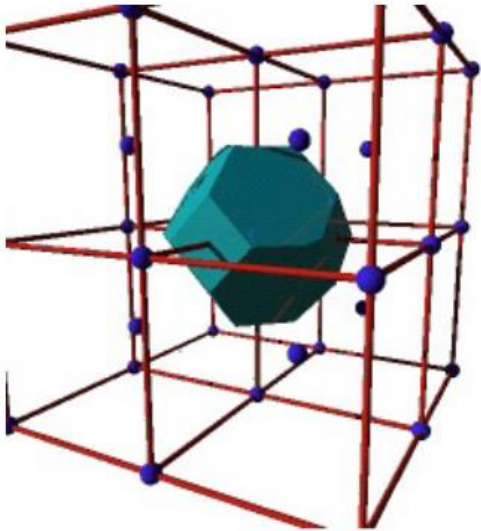
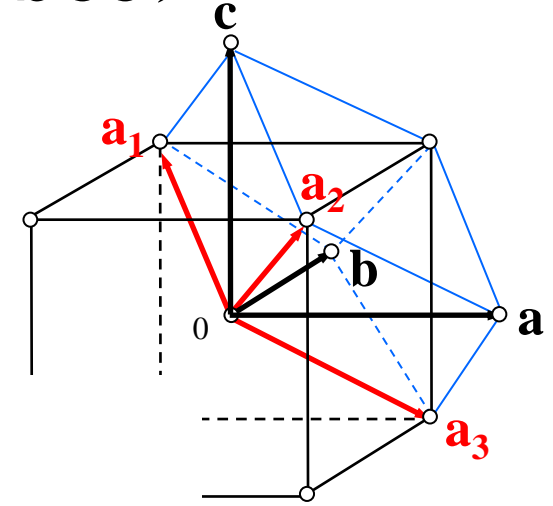
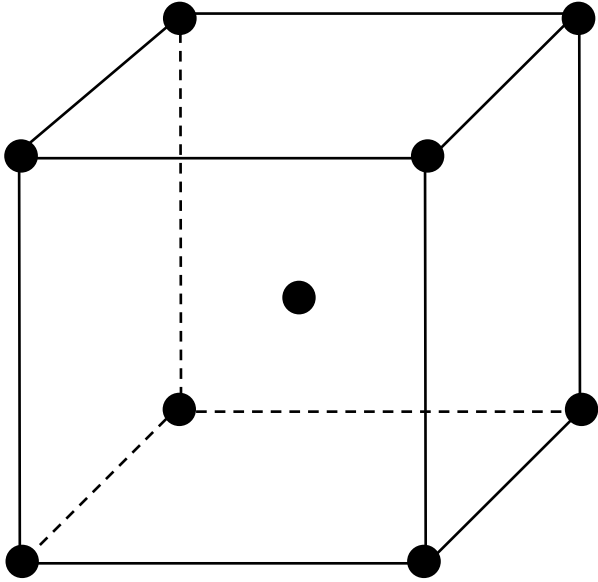
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}$$

WS原胞也是立方体

惯用晶胞也是它的原胞，体积等于 a^3 ， a 是立方体的晶格常数。简单立方点阵的基矢的选取通常取它的三个立方轴作晶轴，最近邻距离就是晶格常数 a ，格点配位数为6。



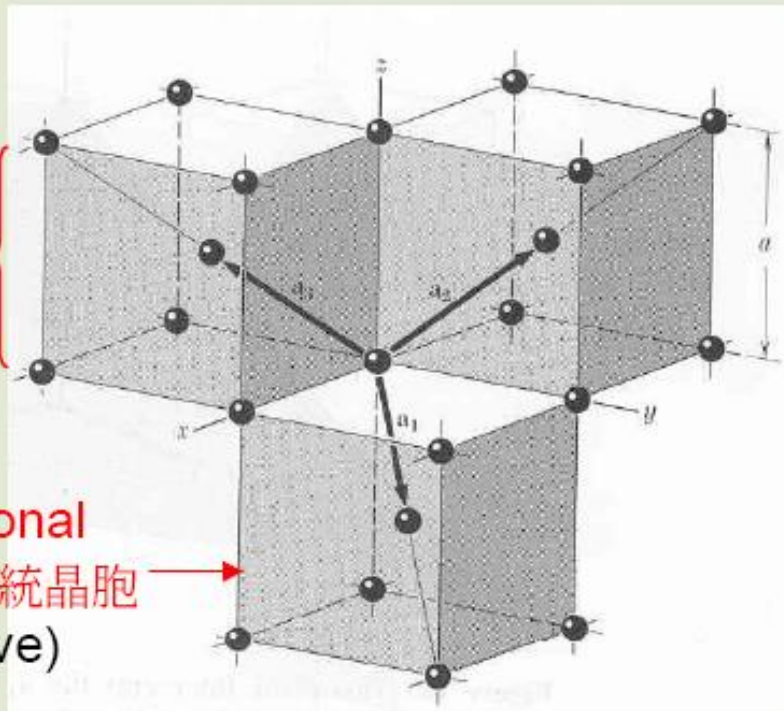
2体心立方 (body-centered cubic, bcc)



WS原胞为截角八面体，
格点配位数为8

lattice
constant

a



A conventional
unit cell, 傳統晶胞
(nonprimitive)

One possible
choice of primitive
vectors

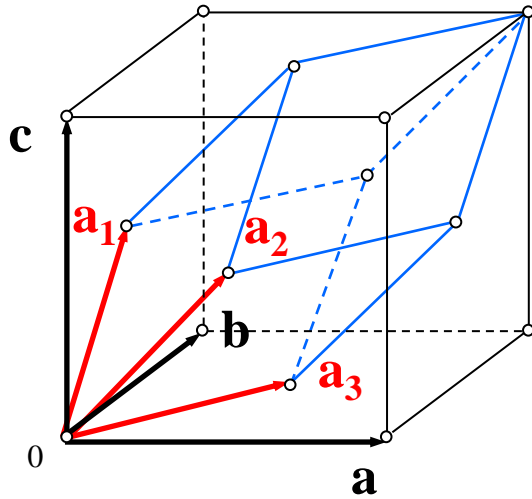
$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2} (-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}).$$

Note: A bcc lattice is a simple lattice.
But we can also treat it as a cubic lattice with a 2-point basis!
(to take advantage of the cubic symmetry.)

3面心立方 (face-centered cubic, fcc)

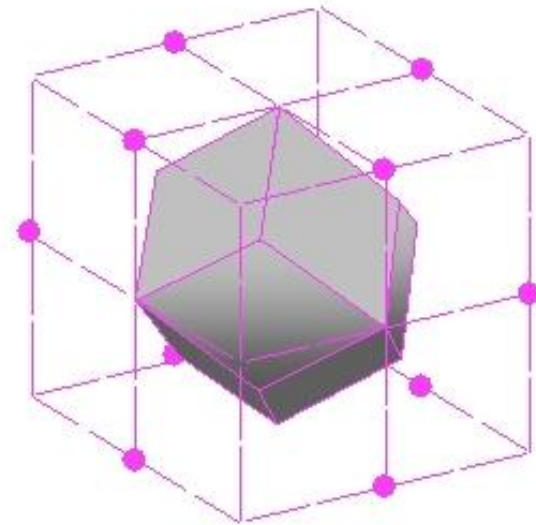


$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{b}} + \bar{\mathbf{c}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$$

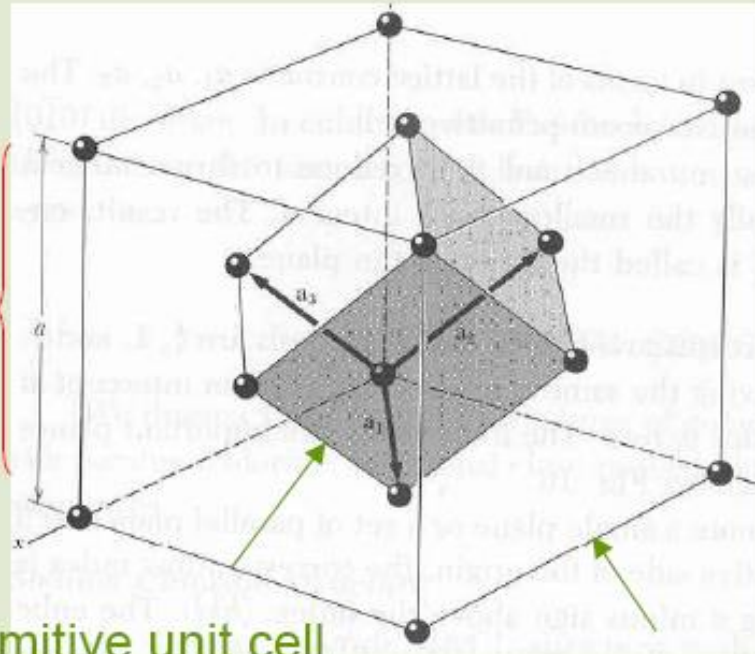
$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{c}} + \bar{\mathbf{a}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{a}} + \bar{\mathbf{b}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}})$$

WS原胞为正十二面体，
格点配位数为12



lattice
constant



A primitive unit cell

a conventional unit cell

One possible
choice of primitive
vectors

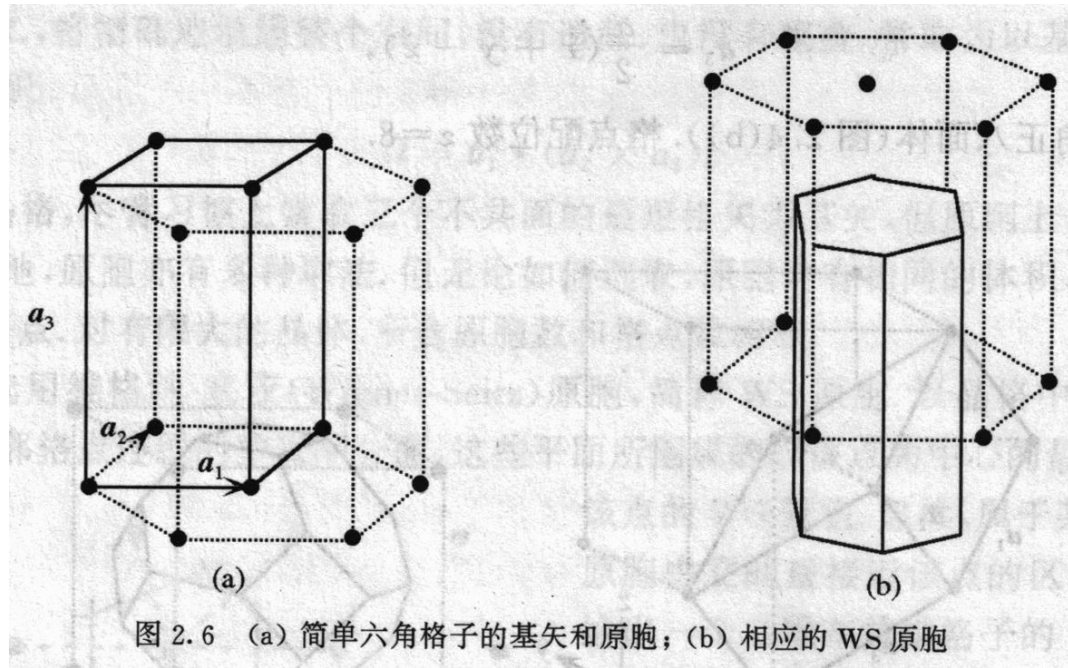
$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y}),$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}),$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{z} + \hat{x}).$$

A fcc lattice is also a simple lattice, but we can treat it as a cubic lattice with a 4 point basis.

4简单六角 (hexagonal, sh)



$$\mathbf{a}_1 = ax$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}x + \frac{\sqrt{3}a}{2}y$$

$$\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$$

WS原胞为六角棱柱，格点在xy平面内配位数为6

14 Bravais Lattice

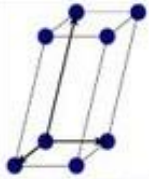
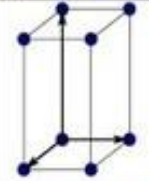
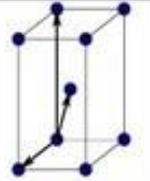
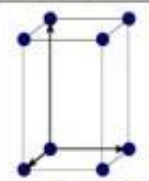
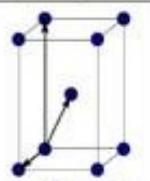
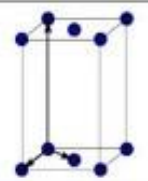
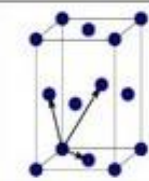
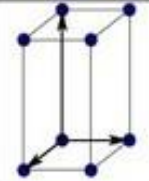
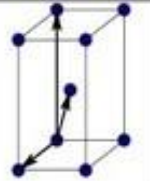
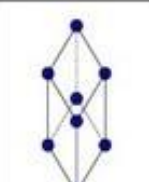
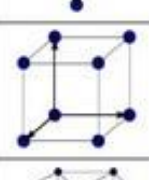
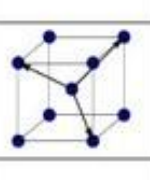
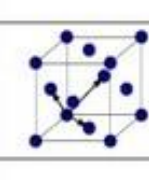
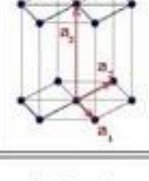
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Tetragonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Trigonal	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} < 120^\circ$				
Cubic	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha_{12} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				
Hexagonal	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} = 120^\circ$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$				

Table 1.1: Bravais lattices in three-dimensions.