

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

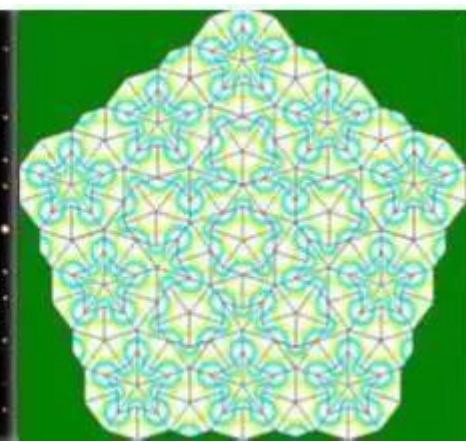
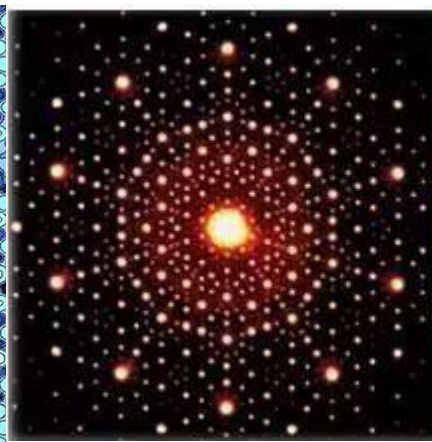
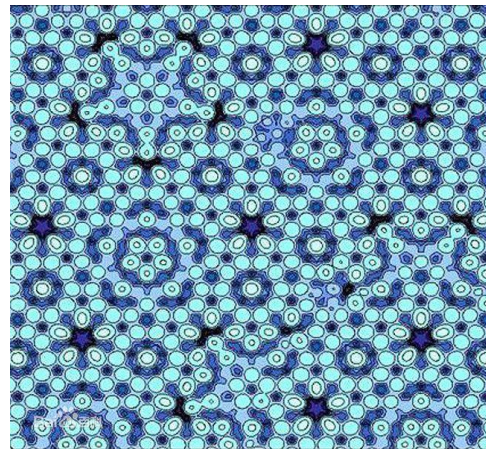
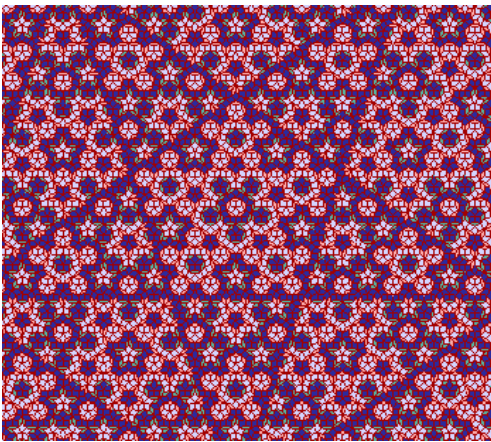
Kittel 《固体物理导论》第一章

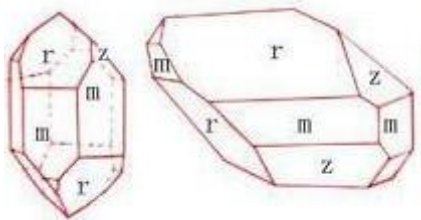
固体：既有确定形状又有确定体积的物质形态。

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

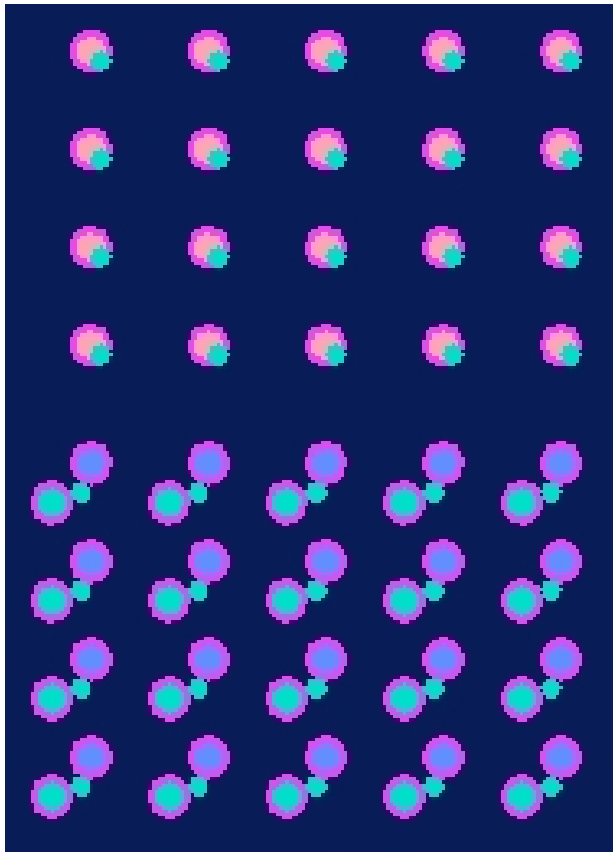
5、晶体结构的微观特征

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。

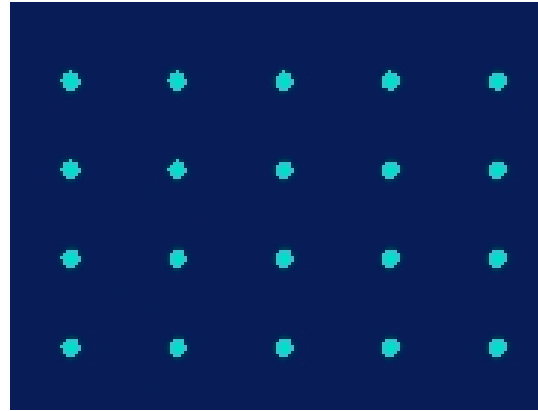
一. 晶体点阵:

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

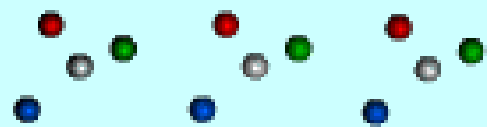


点阵学说最早在1848年由Bravais提出，所以晶体点阵又称**布拉维格子**，也叫**空间格子**，简称为**晶格**。

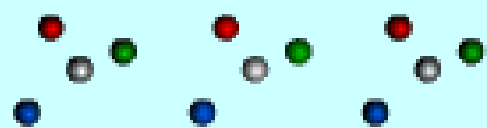
Bravais lattice

Space lattice

Crystal lattice



(a)

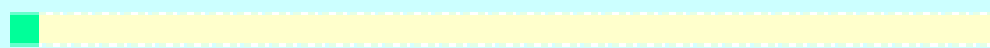


(b)

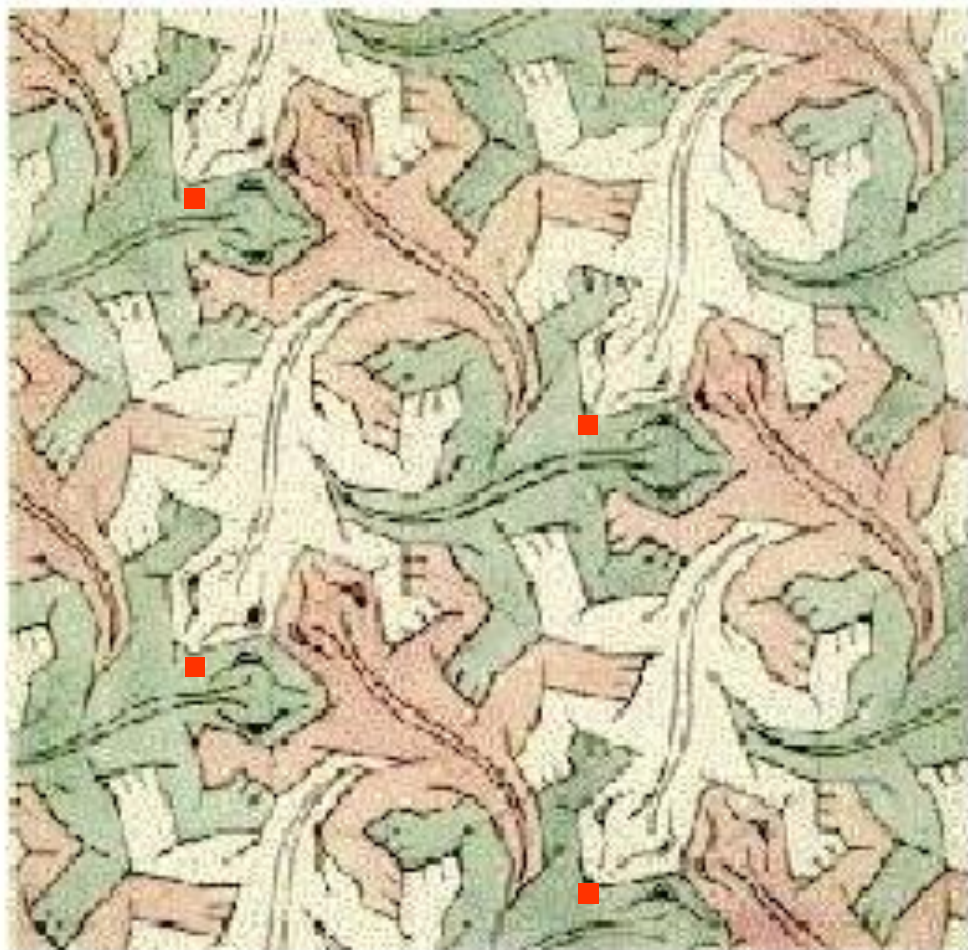


(c)

进度条

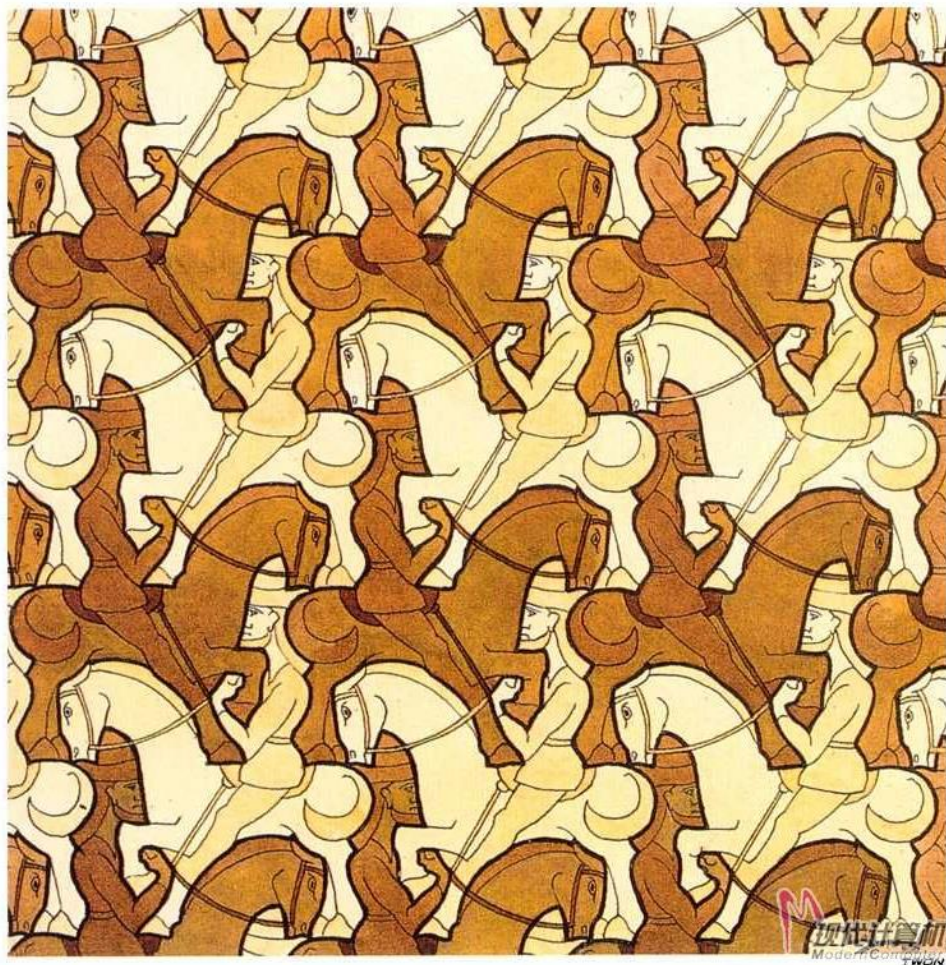


很多图案也具有周期排列：其排列方式可以用二维斜方点阵表示。



(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**）。

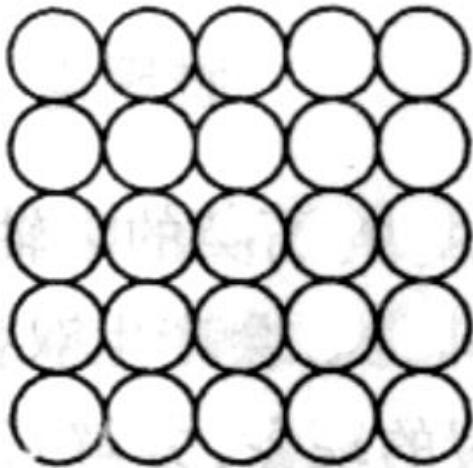


图 1.3 原子球的正方堆积

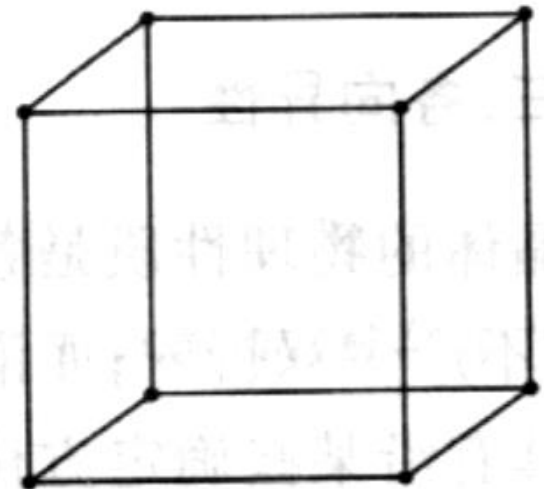


图 1.4 简立方结构单元

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

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。

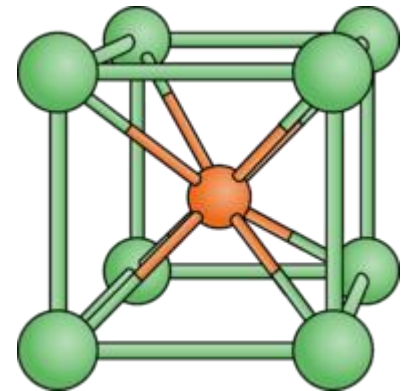
CsCl: $4.11 \times 10^{-10} \text{ m}$; **CuZn**: $2.94 \times 10^{-10} \text{ m}$;

AlNi: 2.88

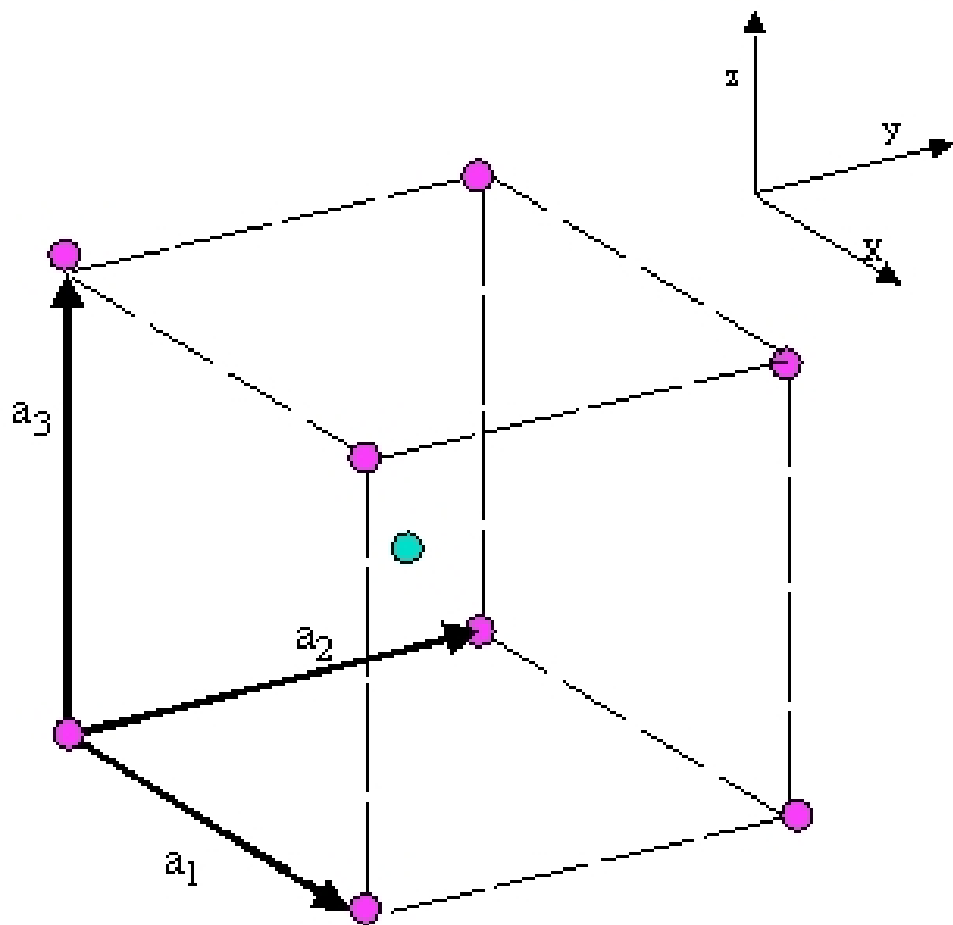
LiHg: 3.29

AgMg: 3.29

TlBr: 3.97

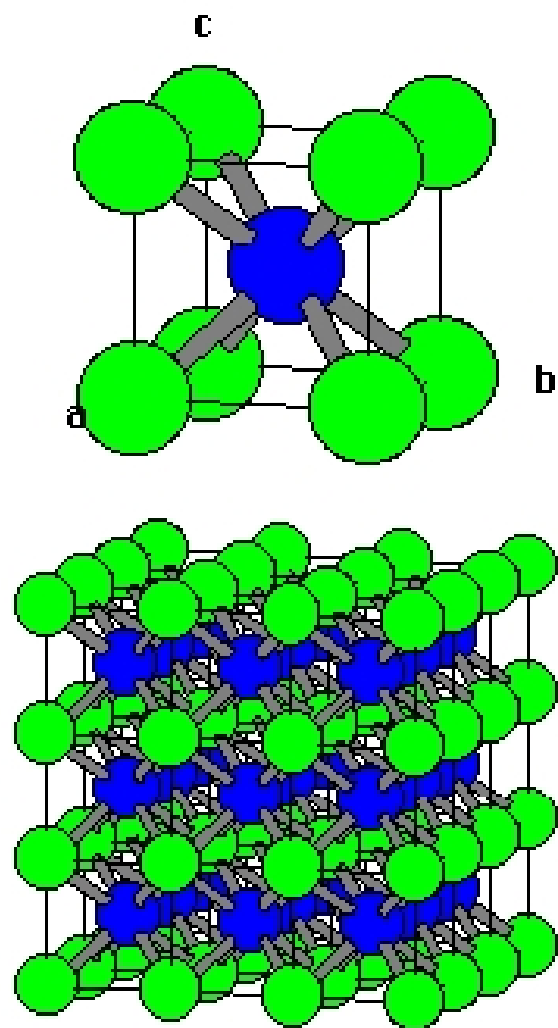


CsCl结构中的原子排列 = 简立方点阵 + CsCl



CsCl Structure

Simple Cubic Bravais Lattice



晶体结构 = 晶体点阵（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

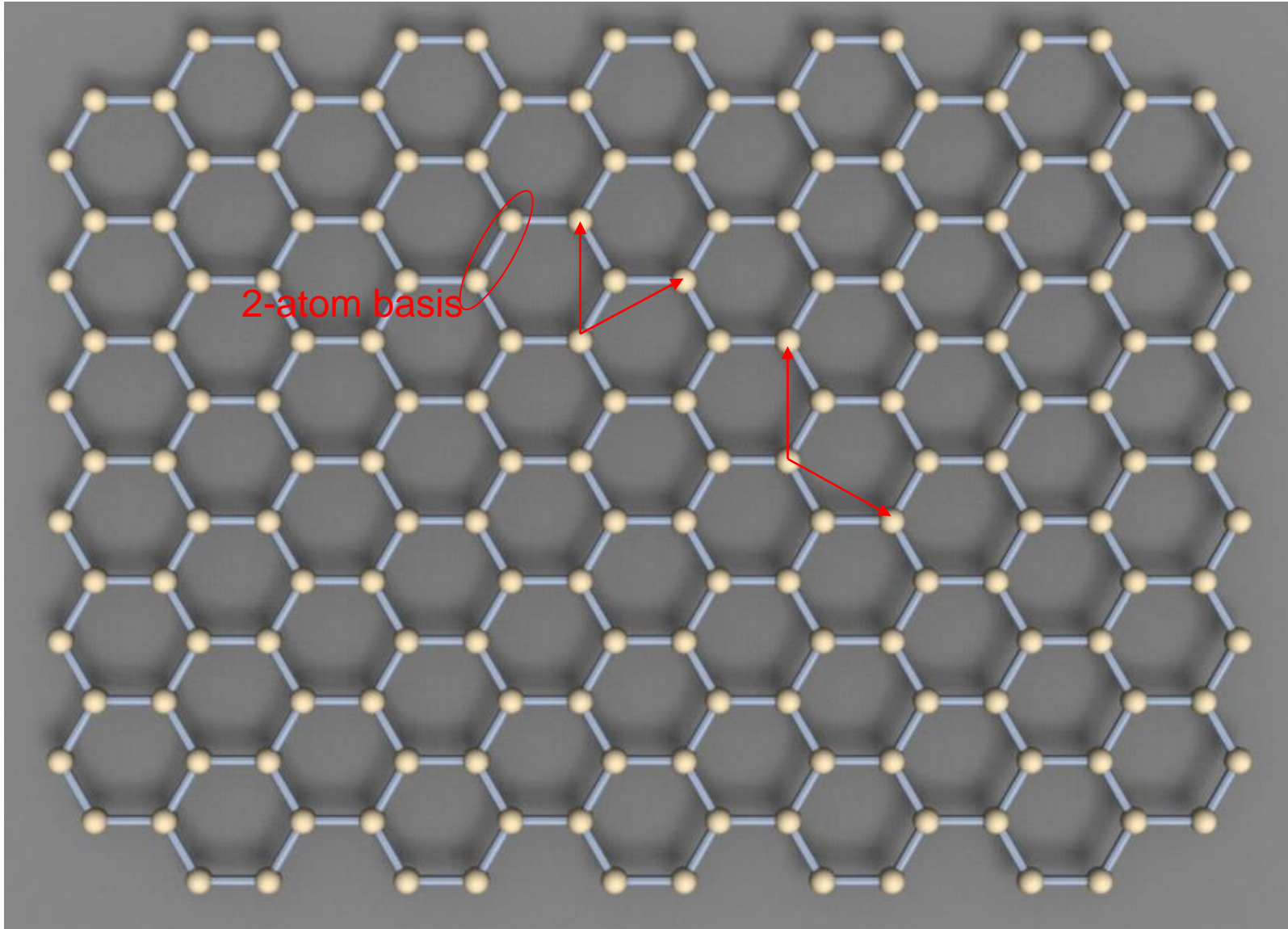
$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

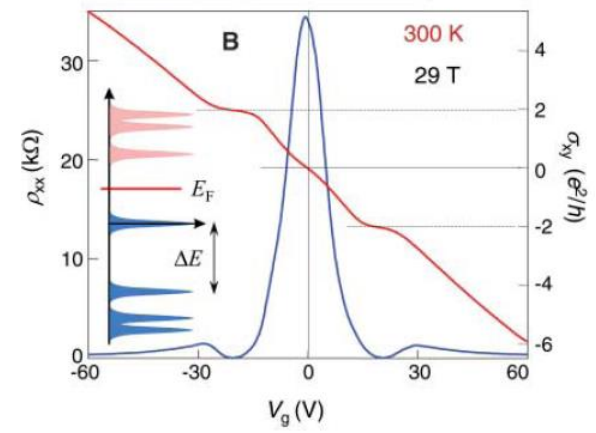
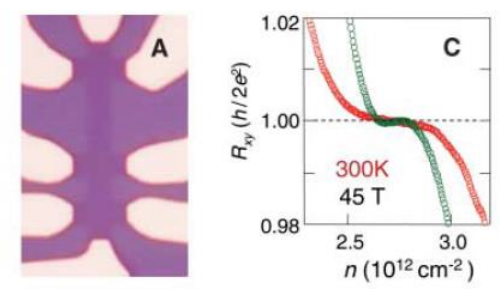
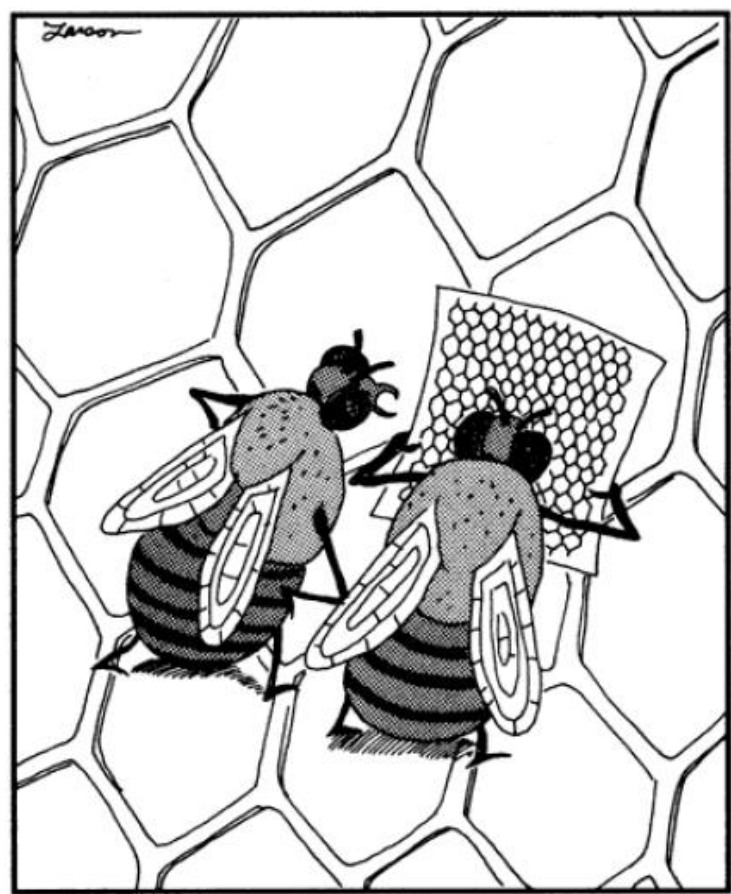
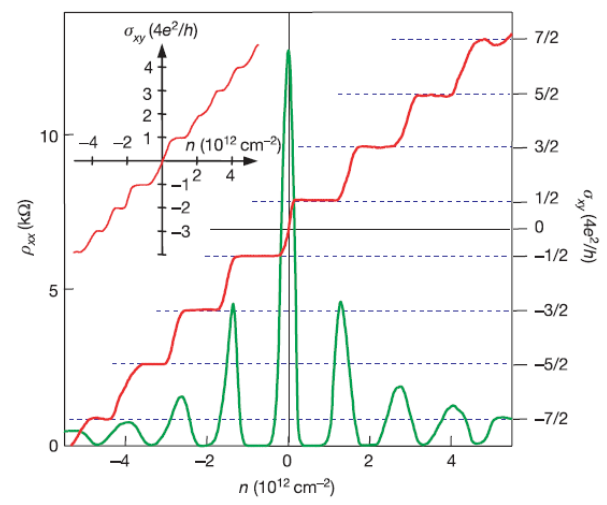
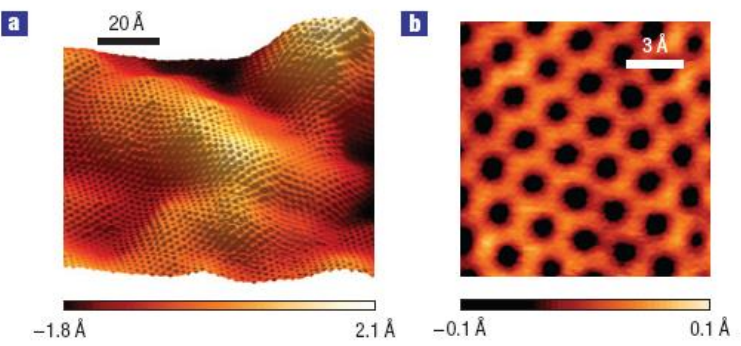
所代表的全部点的集合。 n_1 、 n_2 、 n_3 取整数, 这样定义表明:
晶体点阵是无限大的。

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

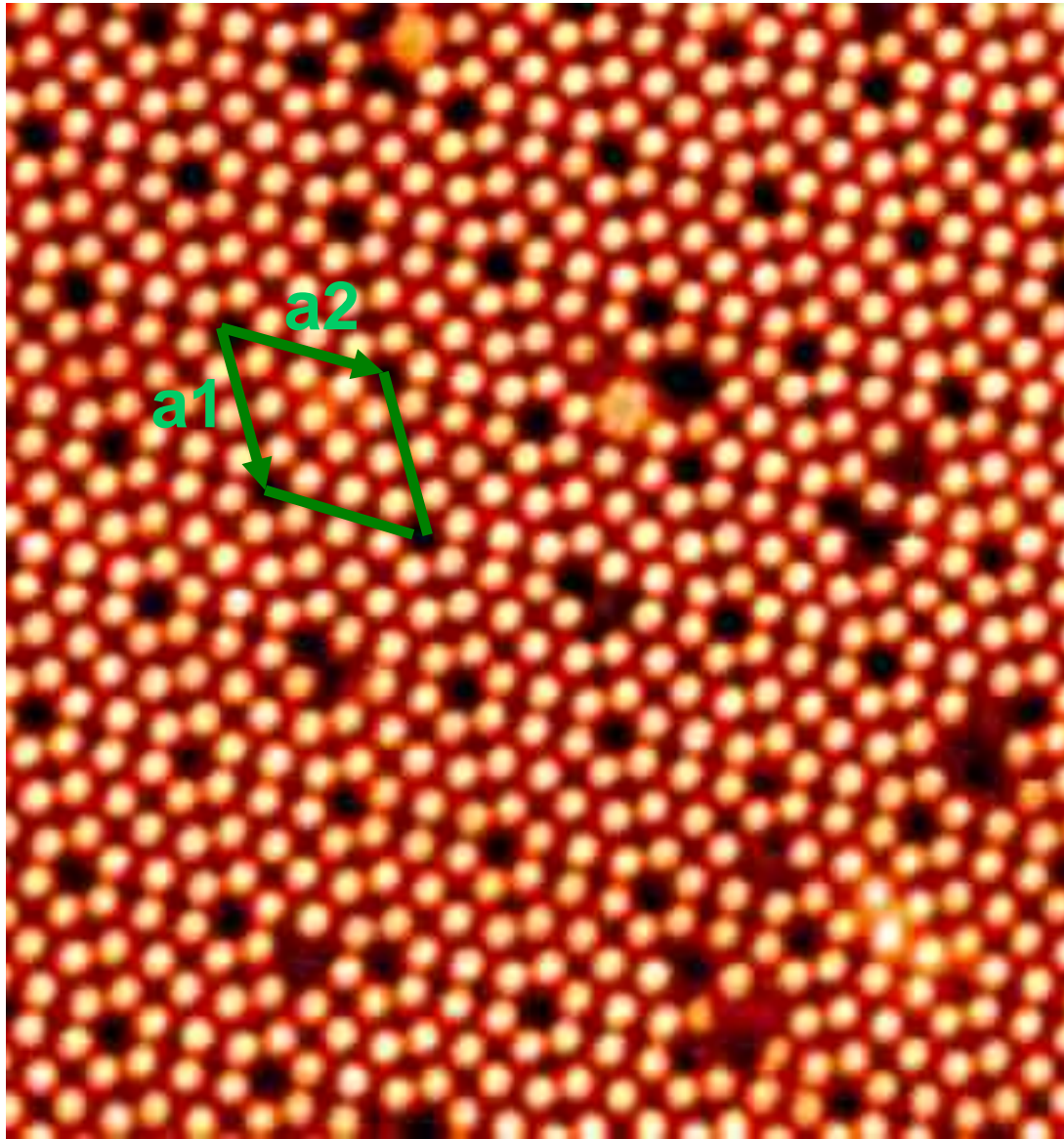
\vec{R}_n 称为布拉维格子的格矢, 其端点称为格点
(Lattice site)。

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？

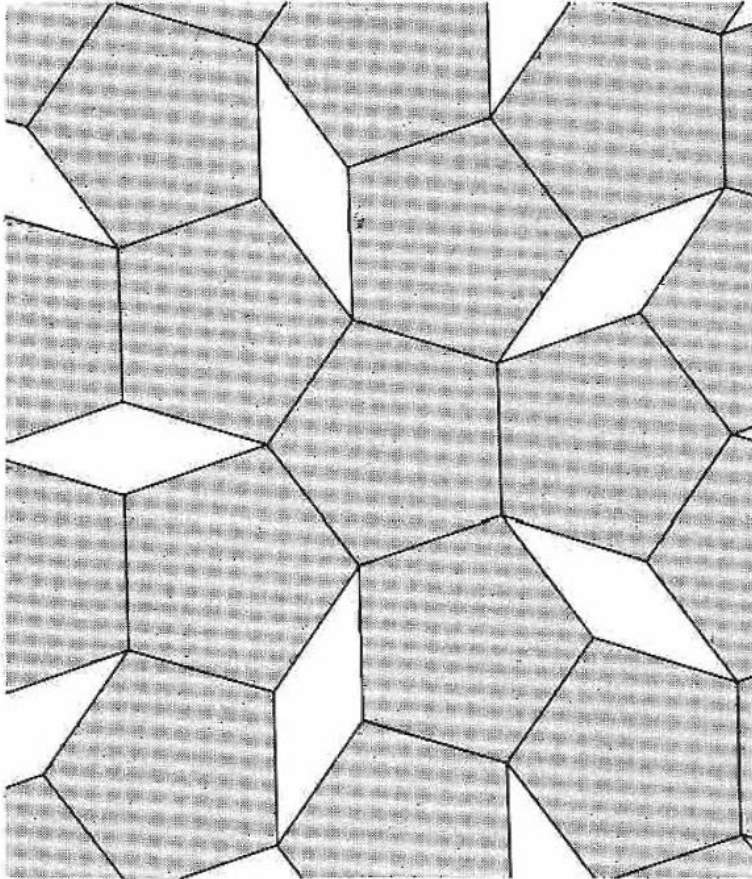


Figure 5 A fivefold axis of symmetry cannot exist in a periodic lattice because it is not possible to fill the area of a plane with a connected array of pentagons. We can, however, fill all the area of a plane with just two distinct designs of "tiles" or elementary polygons.

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

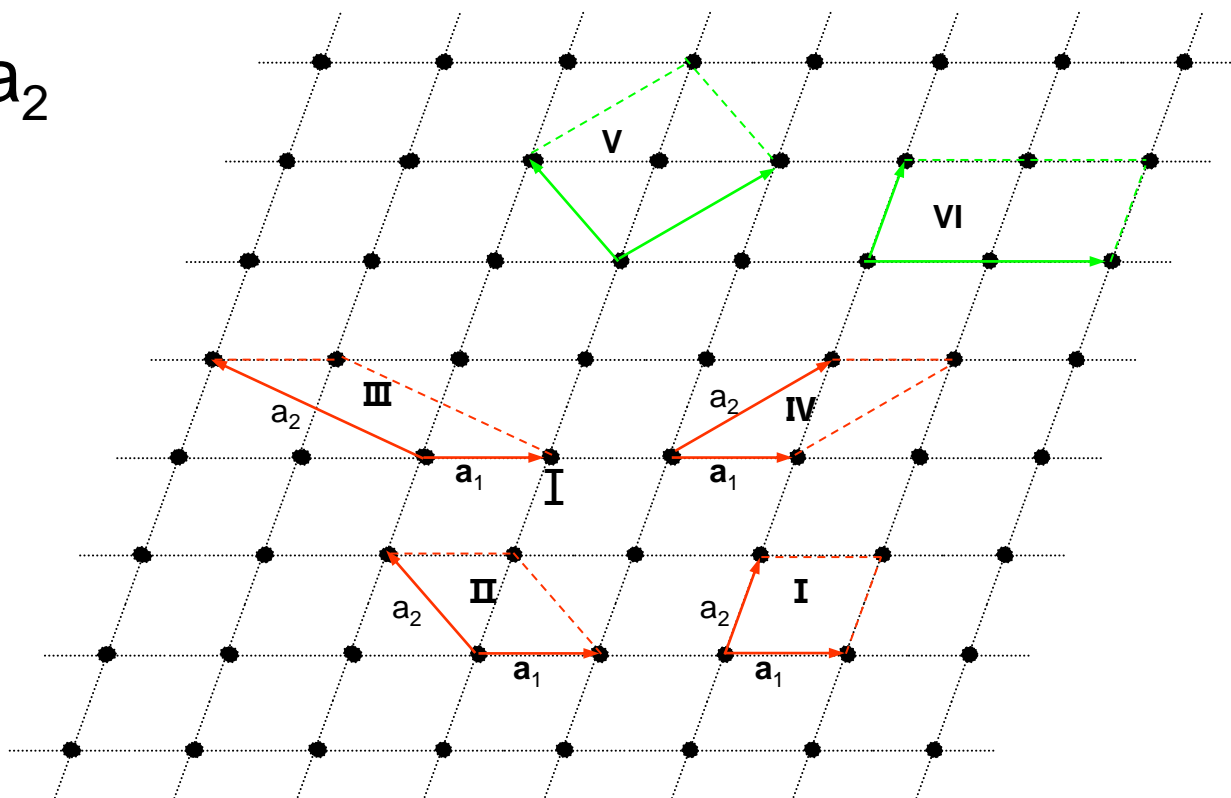
原胞（Primitive cell）是晶体中最小的周期性重复单元。原胞常取以基矢为棱边的平行六面体，体积为：

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

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）。

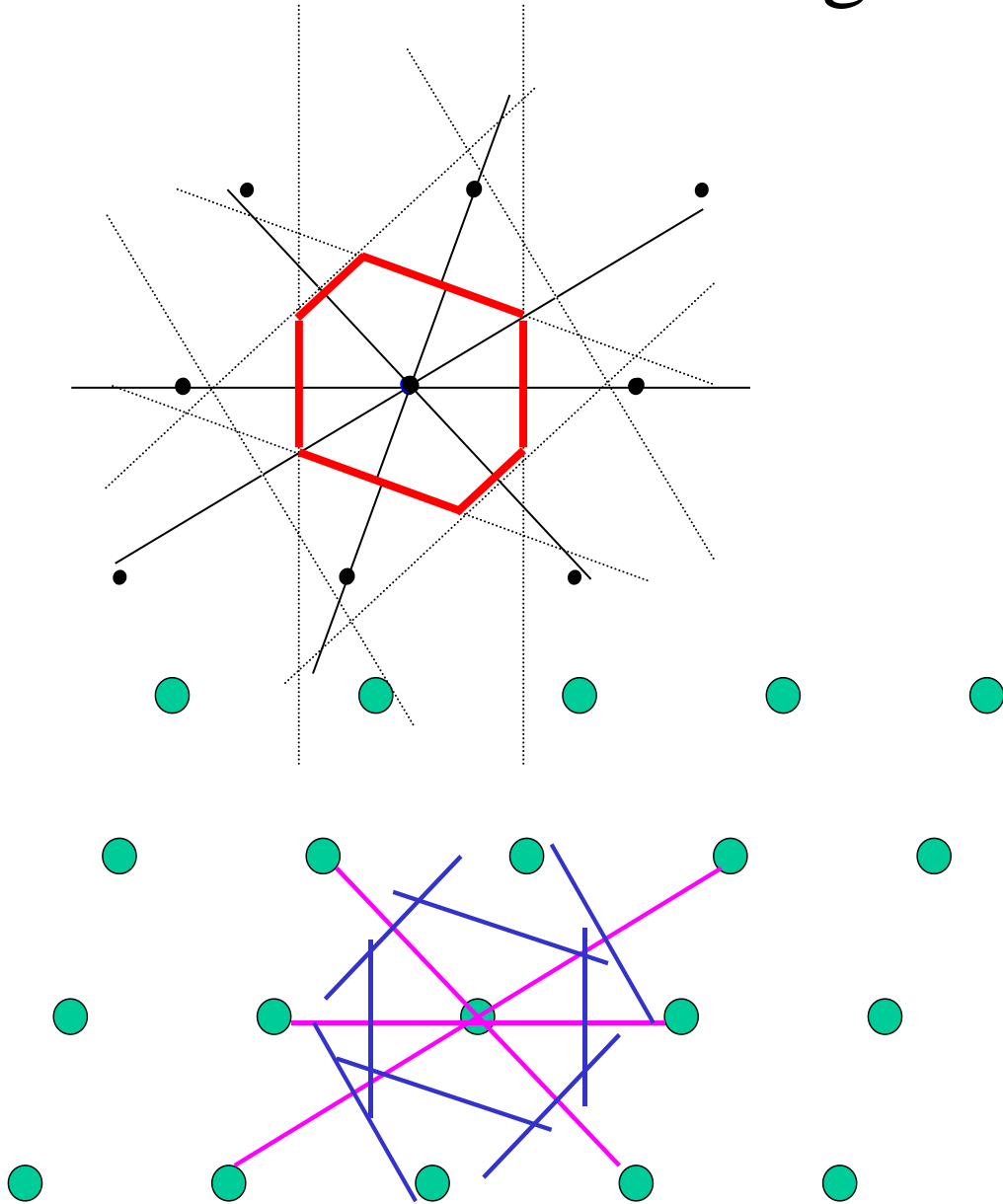
二维点阵的基矢和原胞

基矢： a_1, a_2



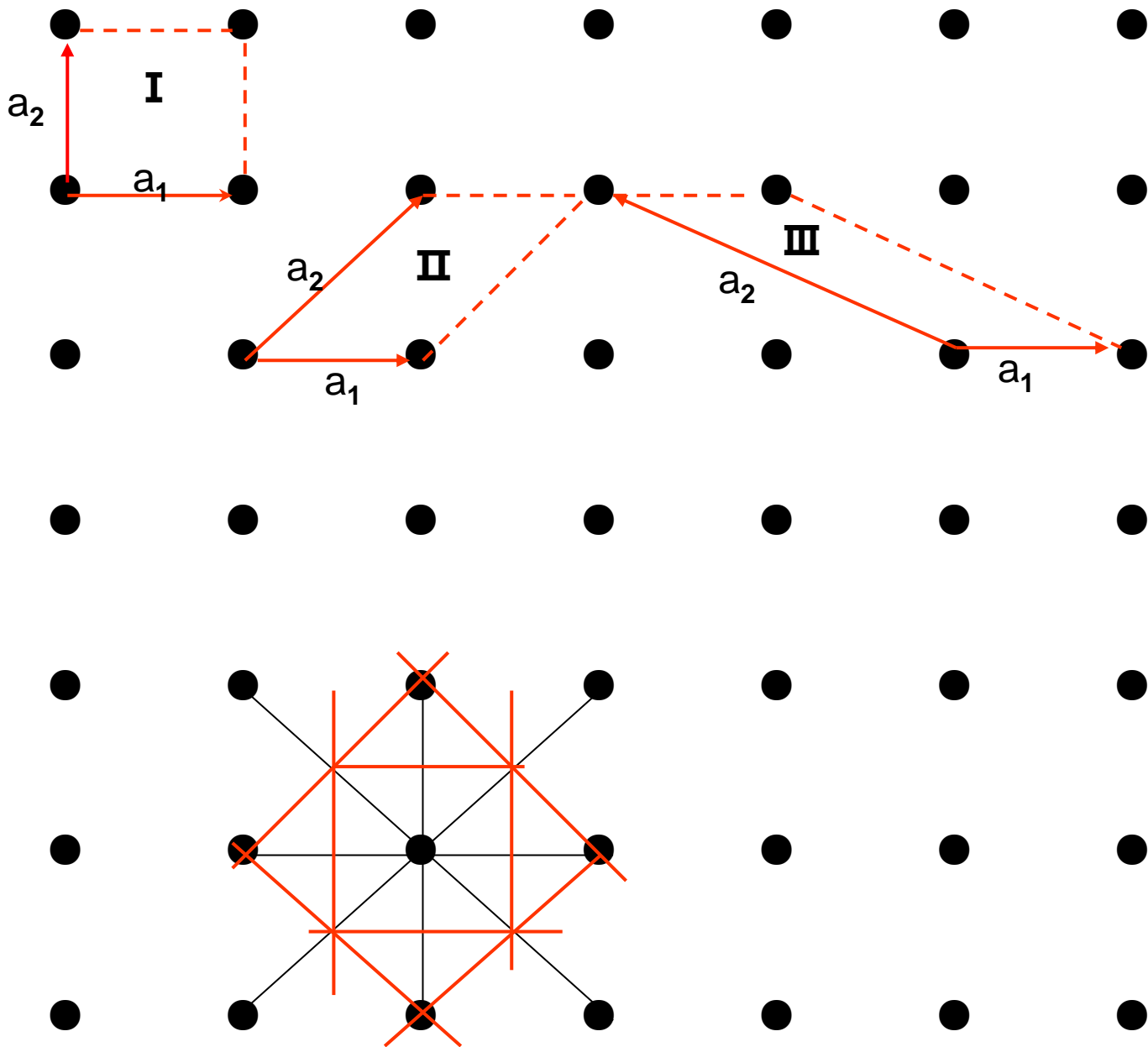
这是一个二维简单斜方点阵，原胞和基矢的选取都不是唯一的，但一定有相同的面积。一般我们选 **I** 为代表该点阵的原胞，称作斜方点阵。

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。

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

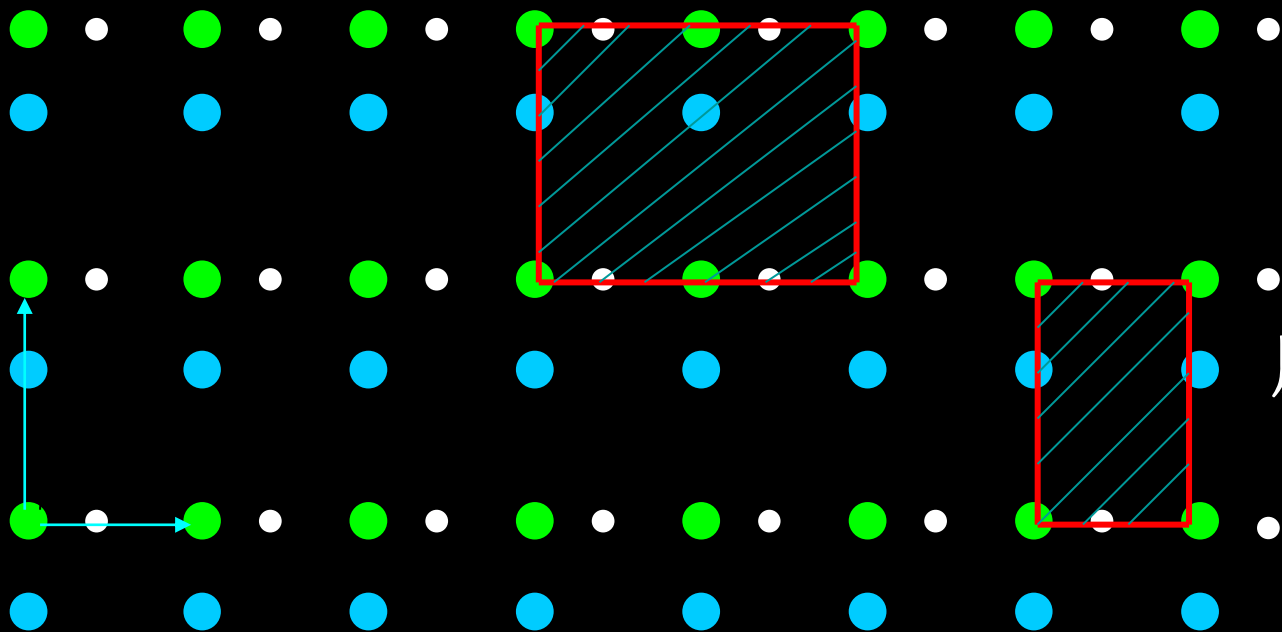
这里，我们充分地利用了晶体中原子做周期性排列的特点，给求解晶体性质带来了极大的简化。

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。

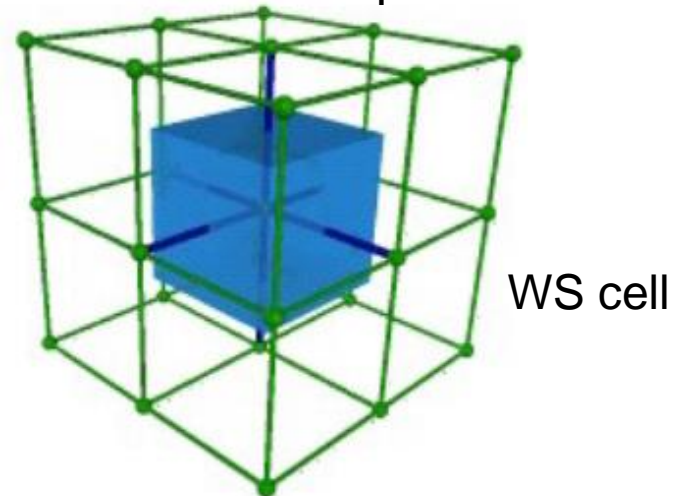
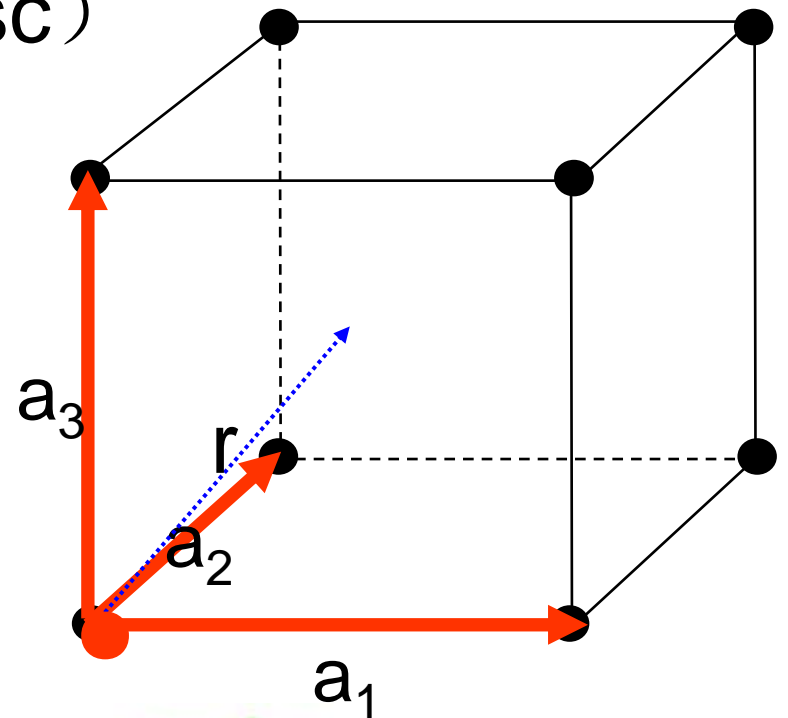
四. 常见的布拉维格子

1 简立方 (simple cubic, sc)

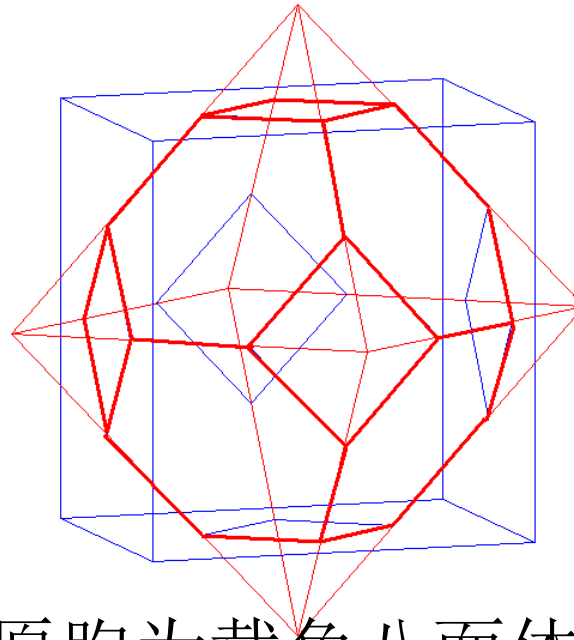
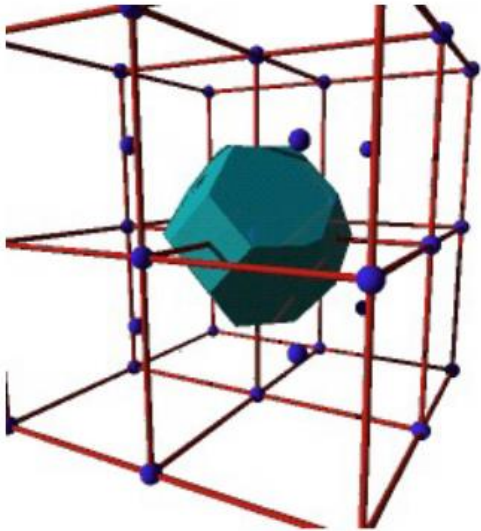
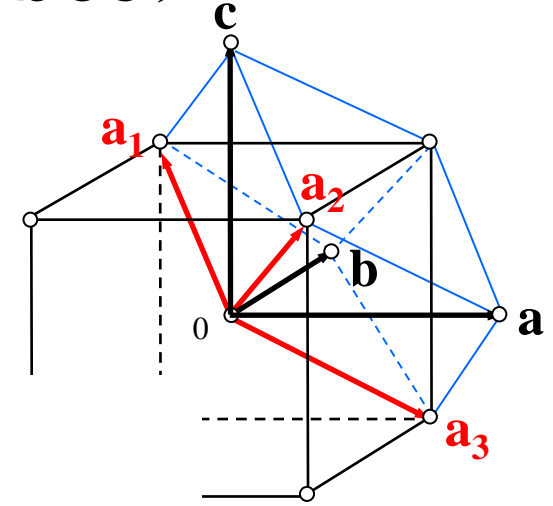
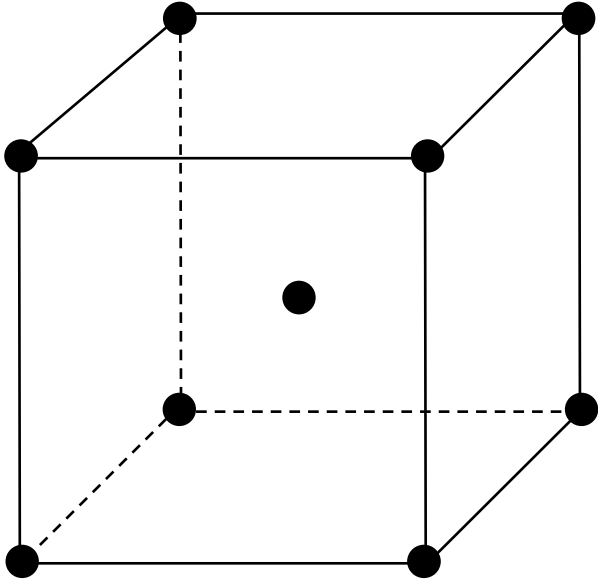
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}$$

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。



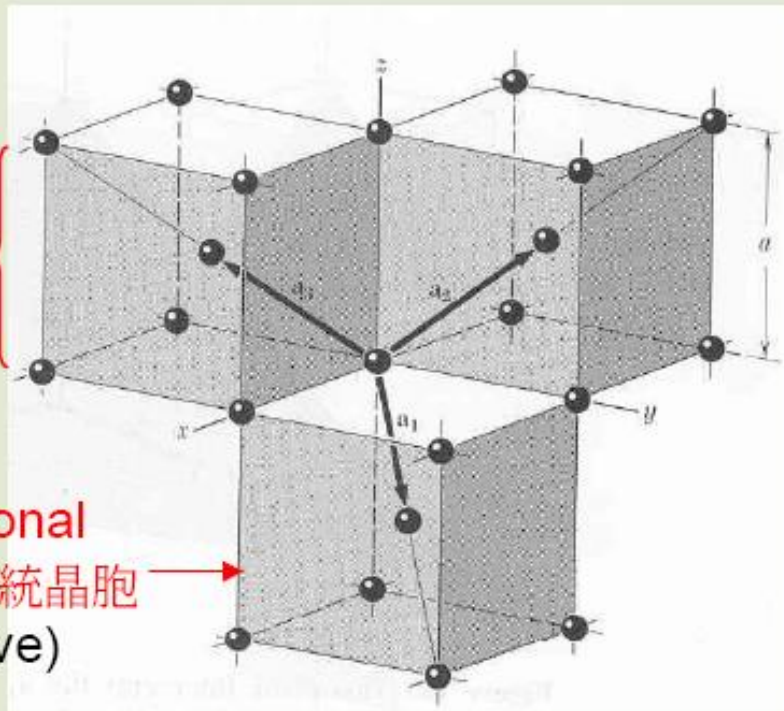
2体心立方 (body-centered cubic, bcc)



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

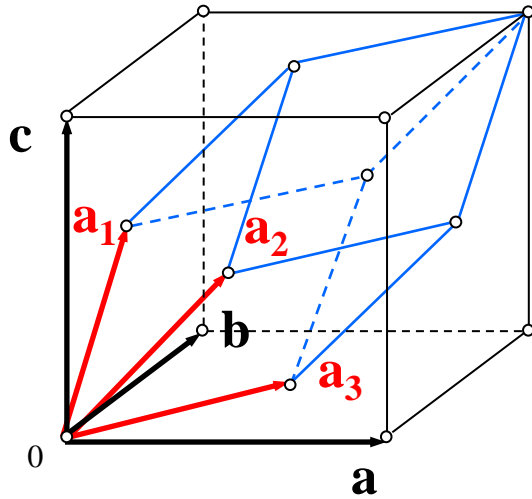
$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}),$$

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

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

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)

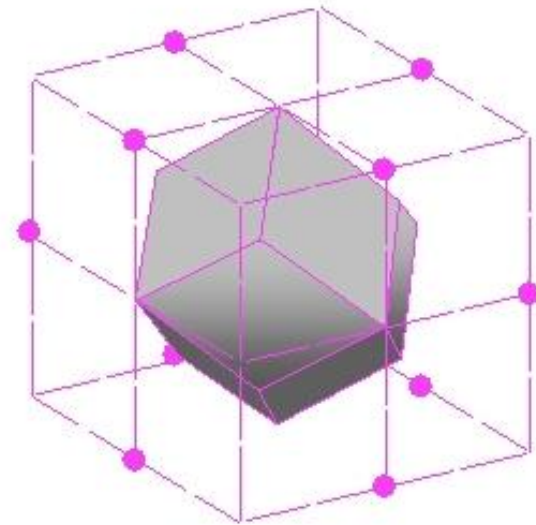


$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{b}} + \bar{\mathbf{c}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$$

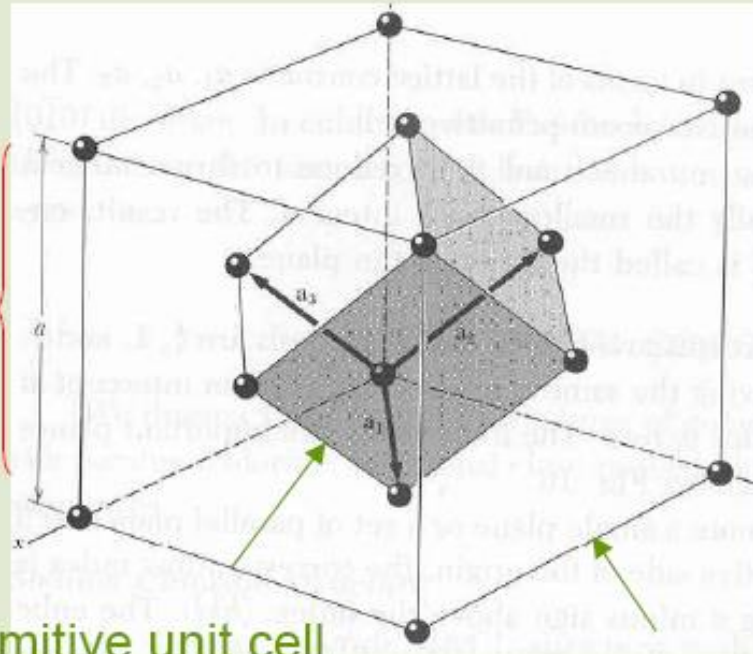
$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{c}} + \bar{\mathbf{a}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$$

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

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)

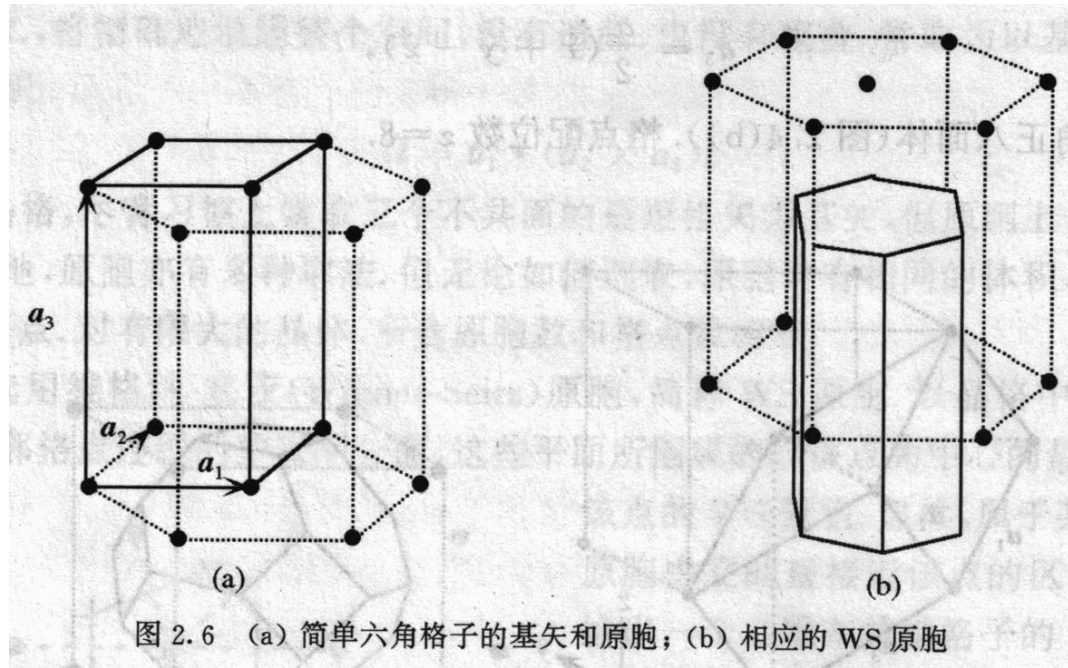


图 2.6 (a) 简单六角格子的基矢和原胞；(b) 相应的 WS 原胞

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

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

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

WS原胞为六角棱柱，格点在xy平面内配位数为6

14 Bravais Lattice

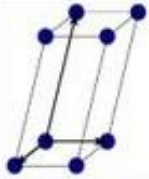
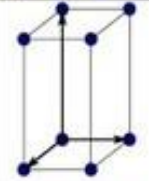
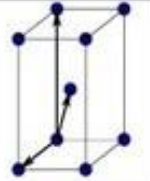
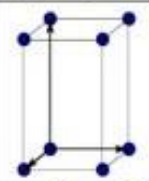
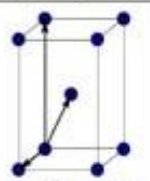
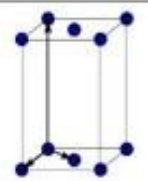
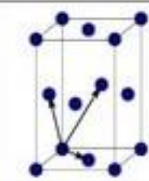
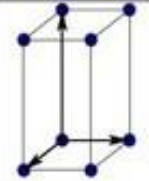
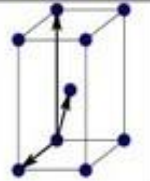
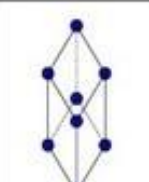
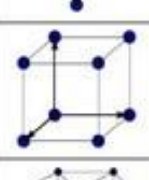
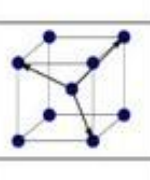
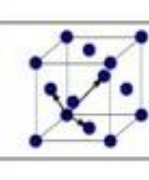
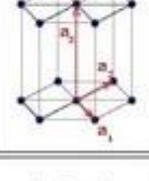
Bravais lattice	Parameters	Simple (P)	Volume centered (I)	Base centered (C)	Face centered (F)
Triclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{12} \neq \alpha_{23} \neq \alpha_{31}$				
Monoclinic	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $\alpha_{23} = \alpha_{31} = 90^\circ$ $\alpha_{12} \neq 90^\circ$				
Orthorhombic	$a_1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

五. 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。

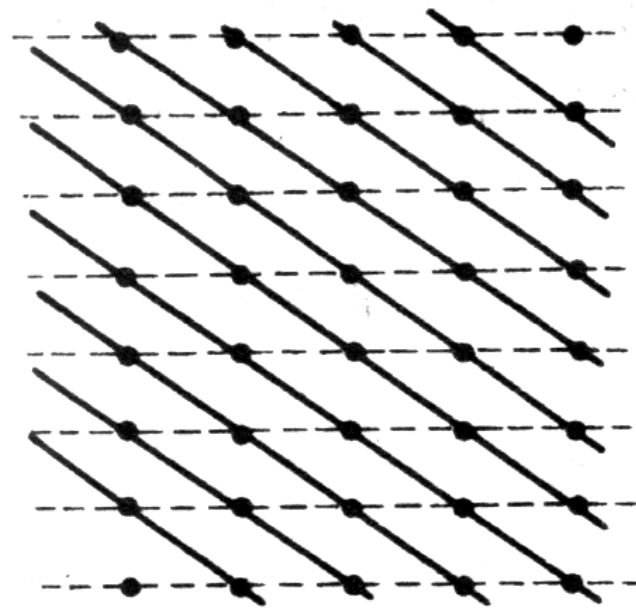


图 1-16 晶列

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。

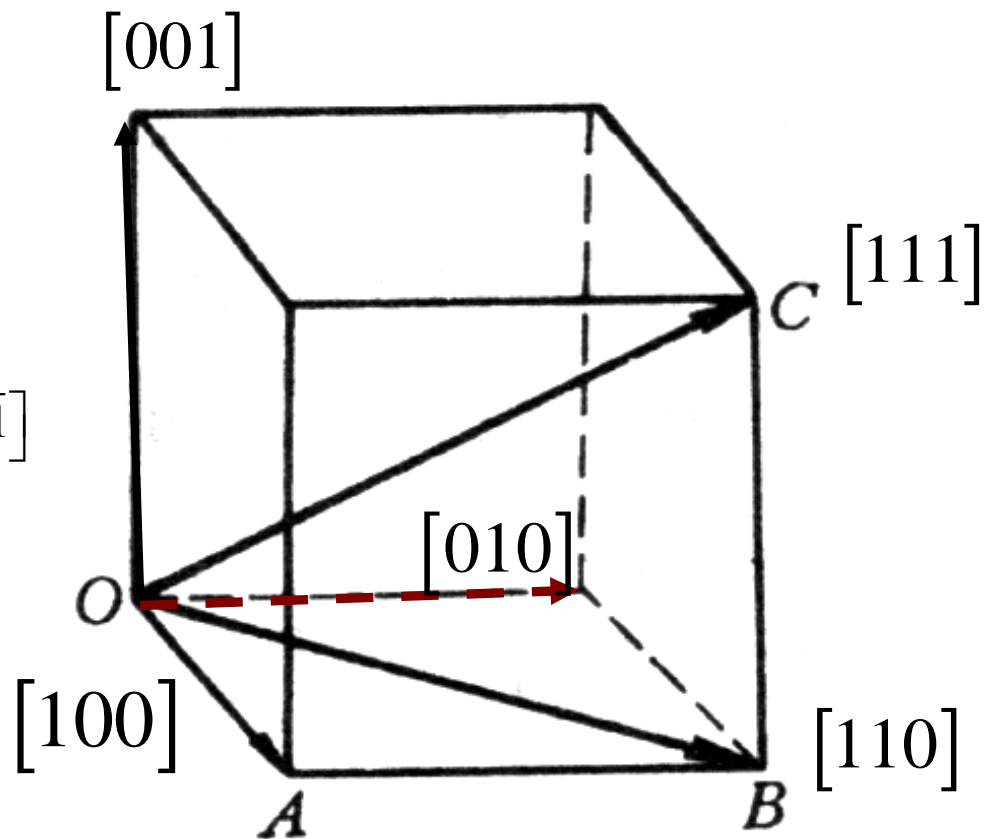


图 1-17 立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 晶向

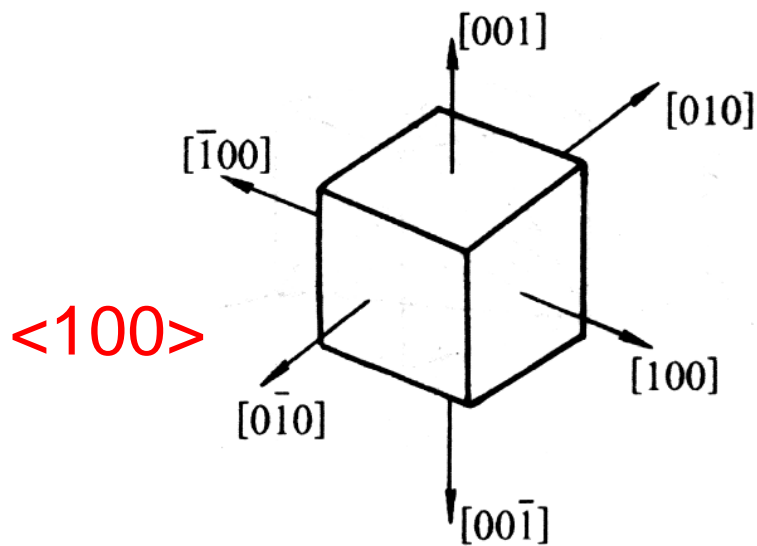


图 1-18 $[100]$ 及其等效晶向

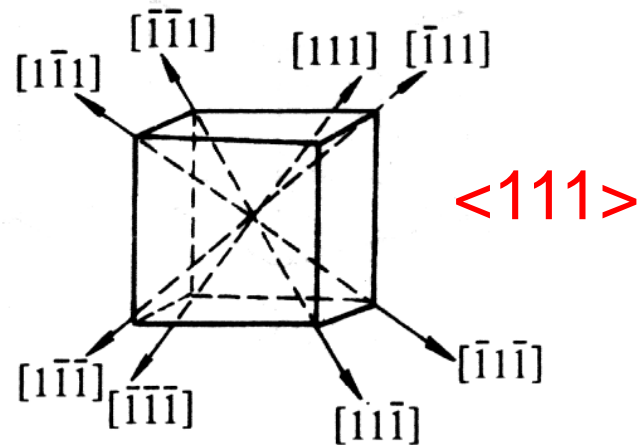


图 1-19 $[111]$ 及其等效晶向

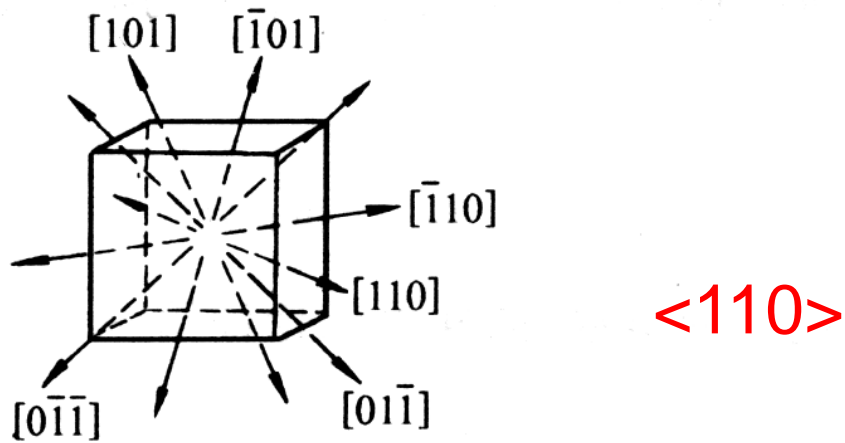


图 1-20 $[110]$ 及其等效晶向

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。

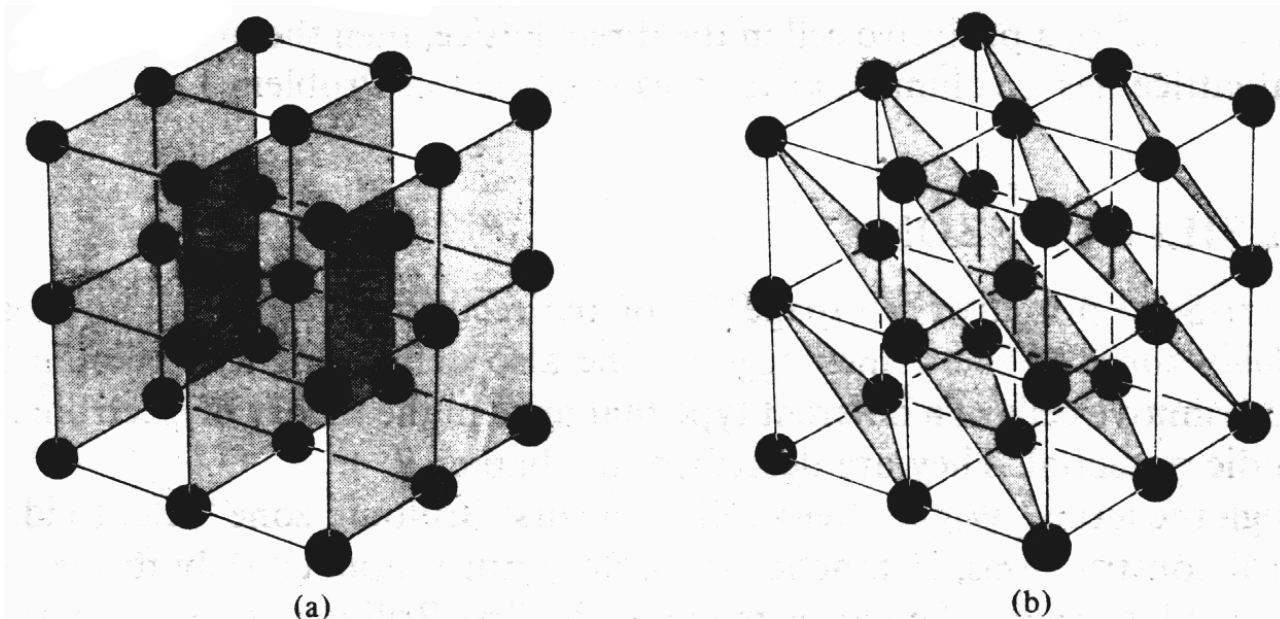
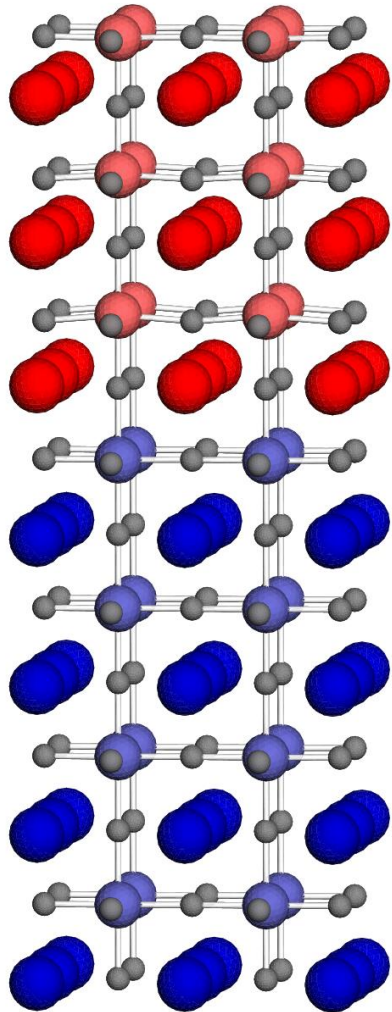


Figure 5.3

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

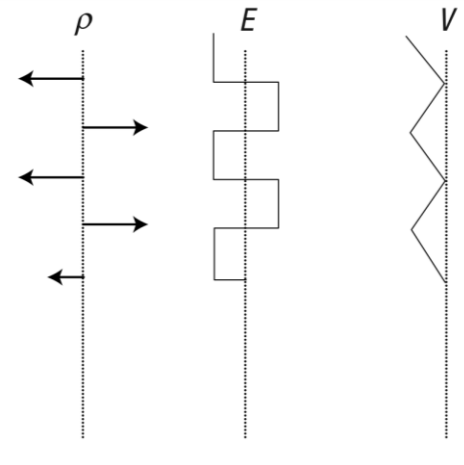
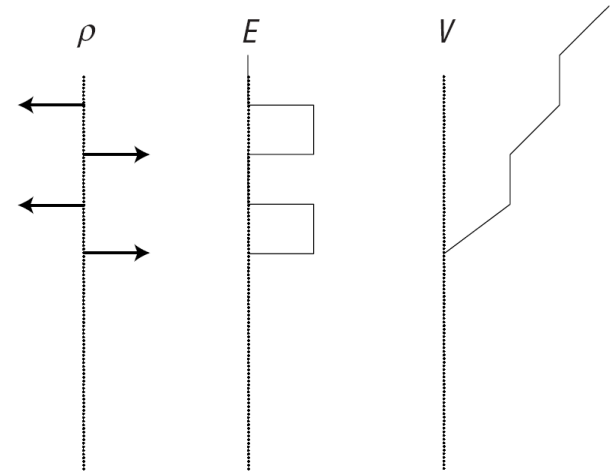
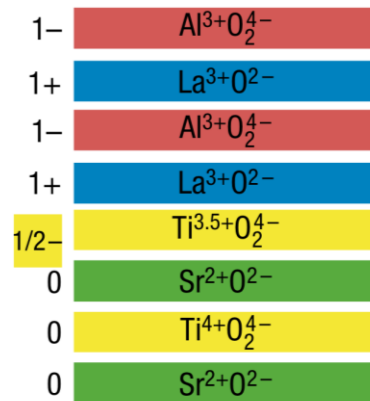
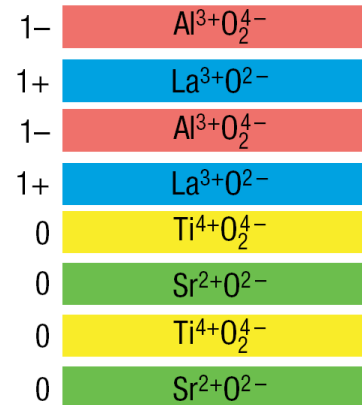
Atomic termination determines emergent phenomena



LaAlO₃

SrTiO₃

(100) interface



Polar Catastrophe model

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 ∞ 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”。

晶面指数简易求法:

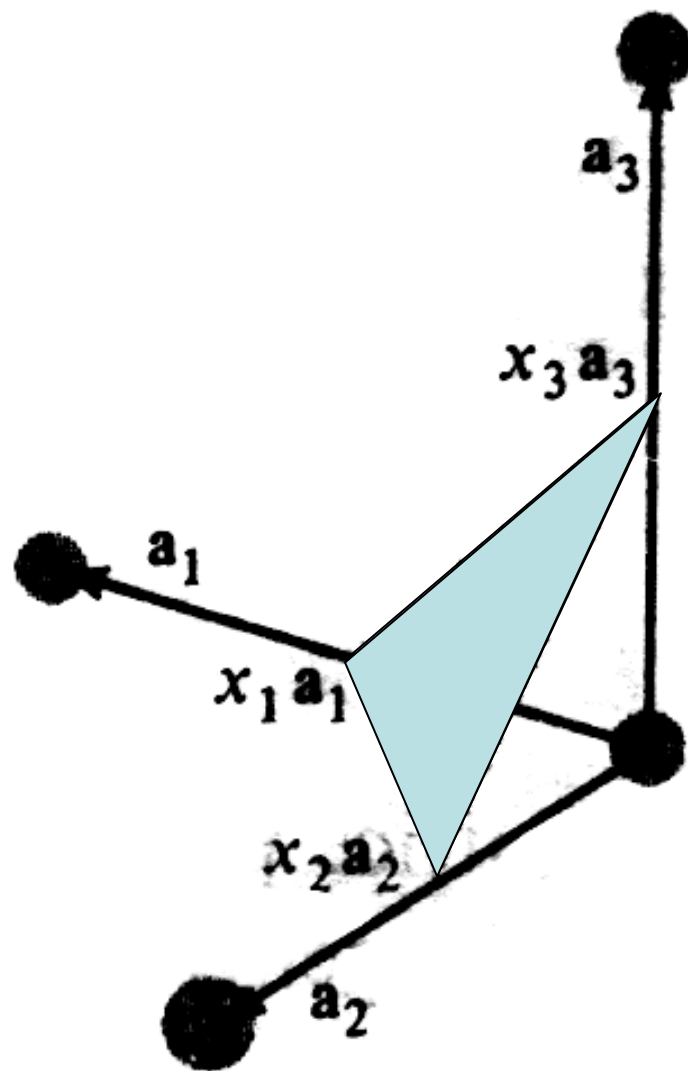
在一平面族中, 取一个不过原点的平面, 它在三个坐标轴上的截距分别为 x_1 、 x_2 和 x_3

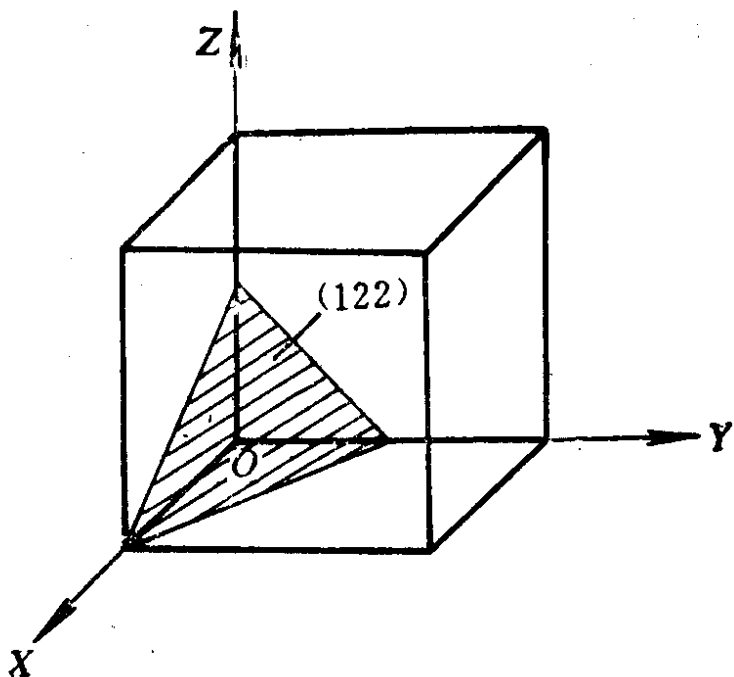
取它们的倒数之比:

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

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: $\{hkl\}$





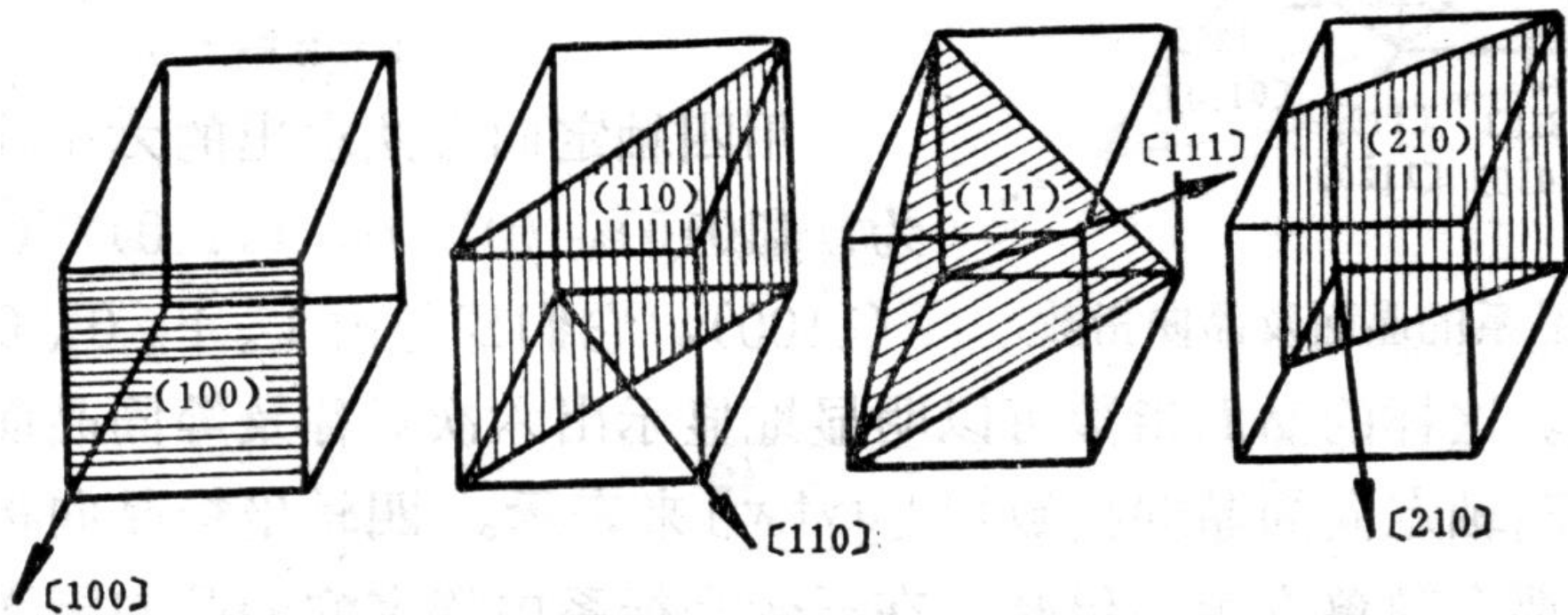
例如：

(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

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。**

(4) 简单立方晶格中，一个晶面的密勒指数和晶面法线的晶向指数完全相同。

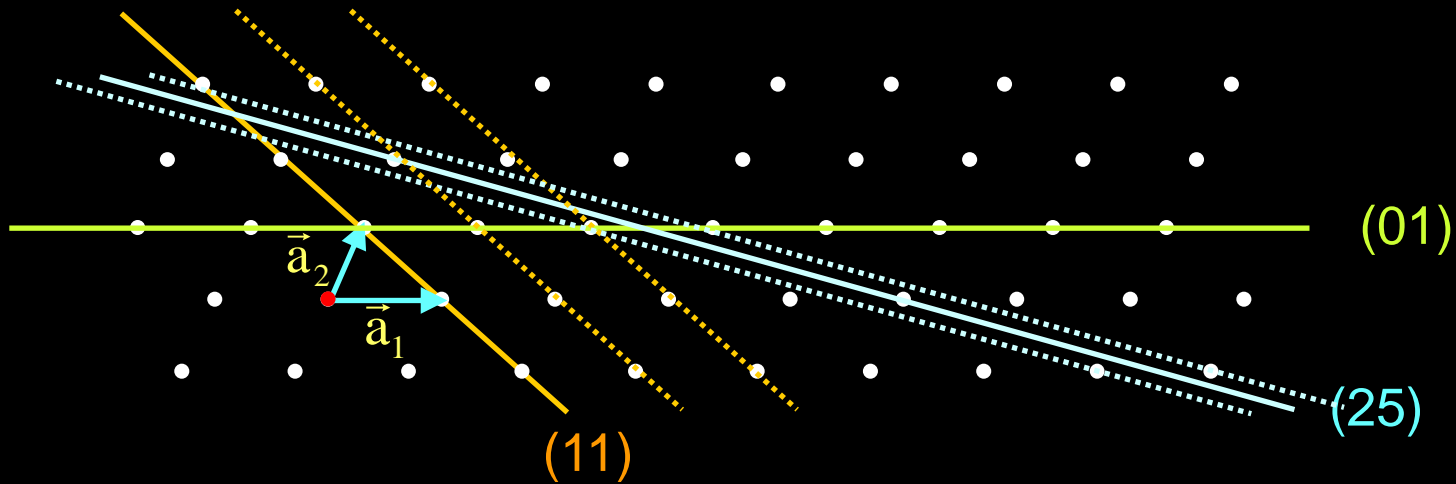
注意：晶向和晶面指数的定义都涉及到坐标轴的选取，或者选点阵原胞的基矢 $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$ ，或者选惯用晶胞的三个边 \mathbf{abc} ，当二者不一致时，比如体心立方和面心立方情形，**用两个坐标系定义出的晶向和晶面指数是不一致的，使用时必须注意到它们的差别。**多数情况下，我们习惯使用惯用晶胞 $\mathbf{a,b,c}$ 做单位进行的标注。

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。

Schematic illustrations of lattice planes

Lines in two dimensional crystals



Low index plane : more dense and more widely spaced

High index plane : Less dense and more closely spaced

习题

1.1 如果将等体积球分别排成下列结构，求证钢球所占体积与总体积之比为：(黄昆书1.1)

简立方：0.52；体心立方：0.68；

面心立方：0.74；

1.2 写出体心立方和面心立方晶格结构的金属中，最近邻和次近邻的原子数,若立方边长为 a ,写出最近邻和次近邻的原子间距。
(黄昆书1.7；kittel 1.3)

1.3 (阎守胜书 2.3) 画出体心立方和面心立方晶格结构的金属在(100)，(110)和(111)面上的原子排列。

1.4 (阎守胜书 2.4) 指出立方晶格(111)面与(110)面，(111)面与(100)面的交线的晶向。