

1.3 典型的晶体结构和表面结构

一.堆积

二.晶体结构的表达方法

三. 典型晶体结构

四. 多晶型现象和结构相变

五. 晶体表面结构

一.堆积

把晶体中原子当作刚性圆球，讨论原子排列的紧密程度。这种紧密程度可用配位数和堆积密度来描述。

配位数：一个原子周围最近邻的原子数目。

堆积密度（致密度）：晶胞中原子所占的体积与晶胞体积之比。

显然晶体中，配位数和堆积密度越大，原子排列就越紧密。

如果晶体由同种原子构成，且把原子看成是等大刚性圆球，这些全同圆球最紧密的堆积为**密堆积**。密堆积对应的配位数就是最大配位数。

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。

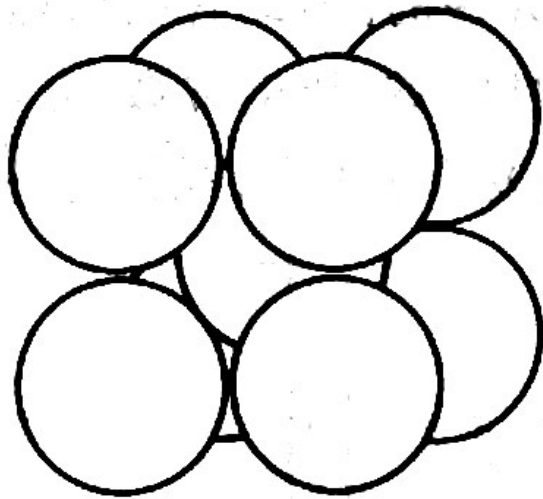


图 1.5 体心立方堆积

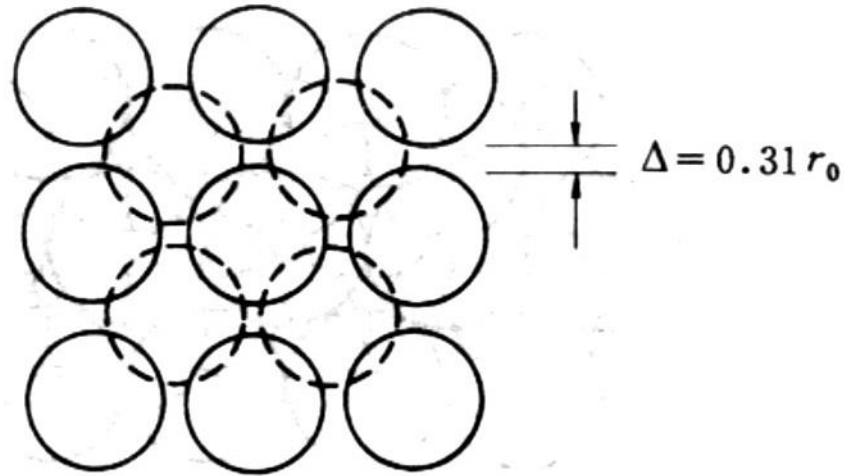


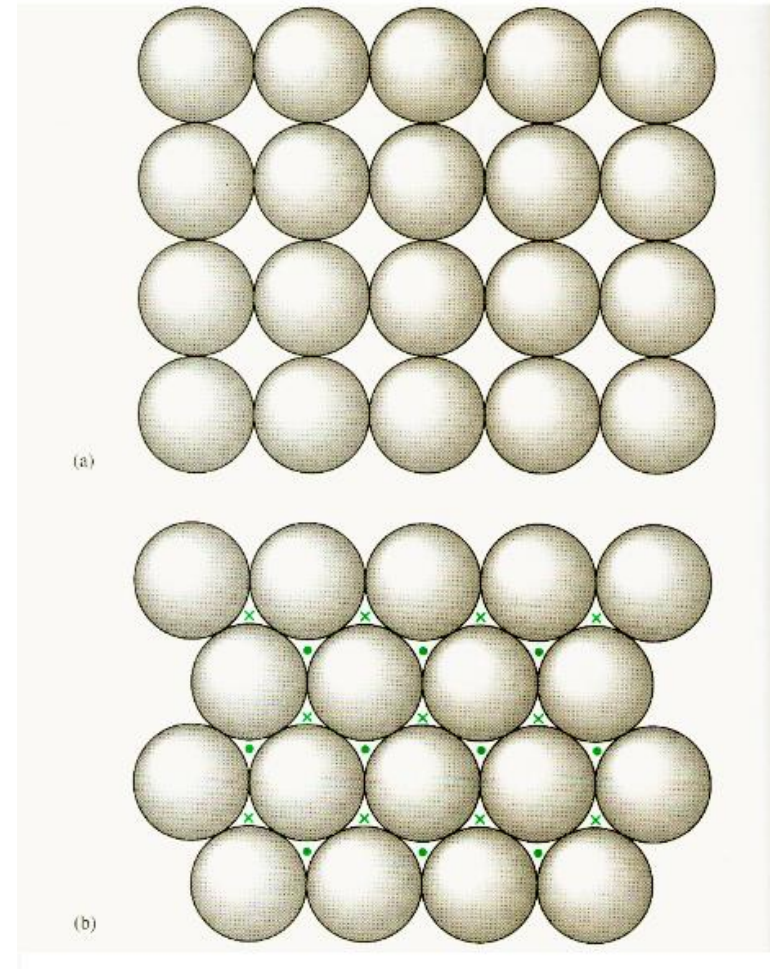
图 1-4 体心立方晶格的堆积方式

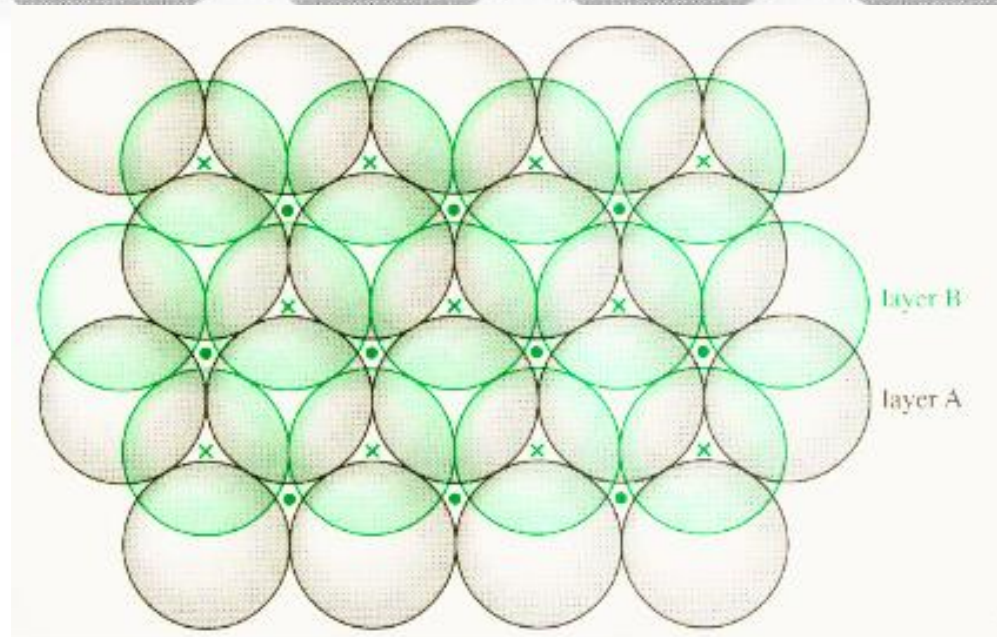
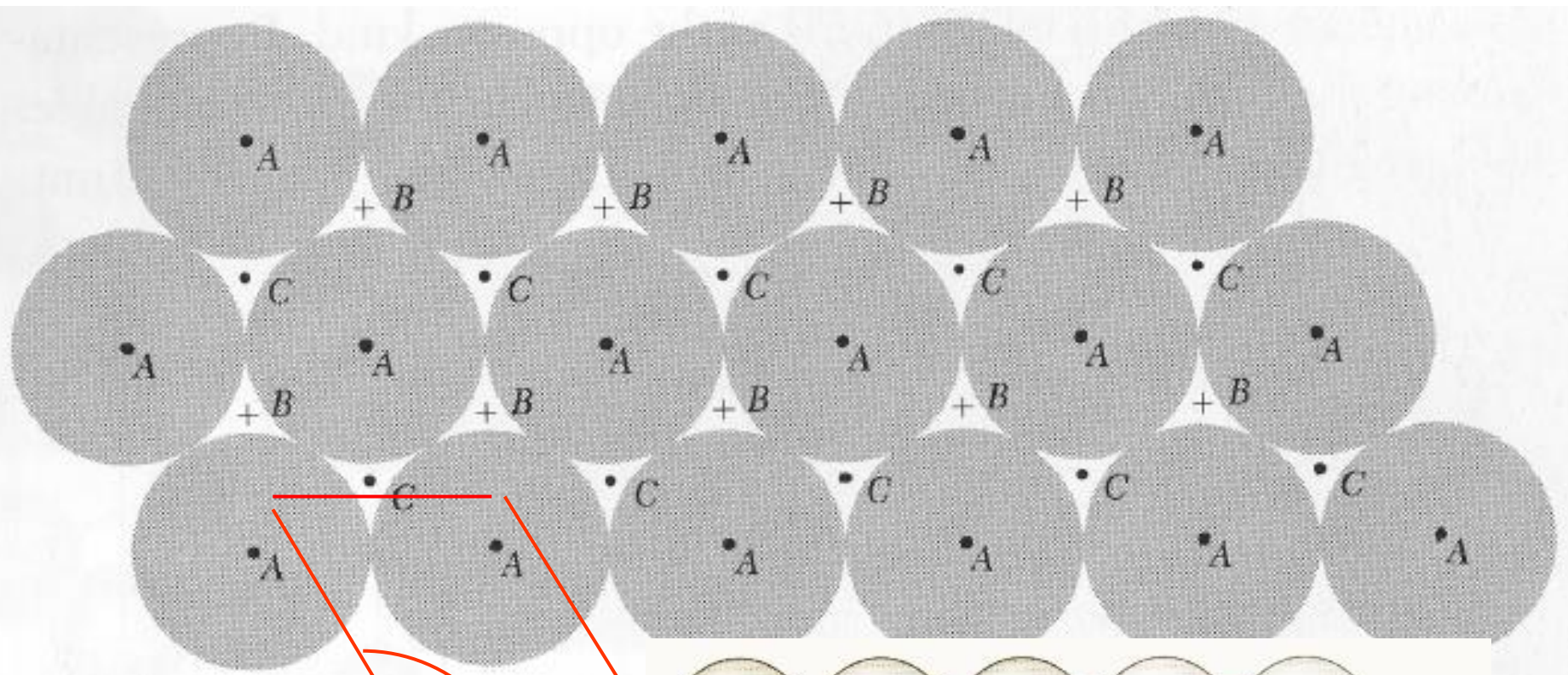
堆积密度为0.68, 配位数为8

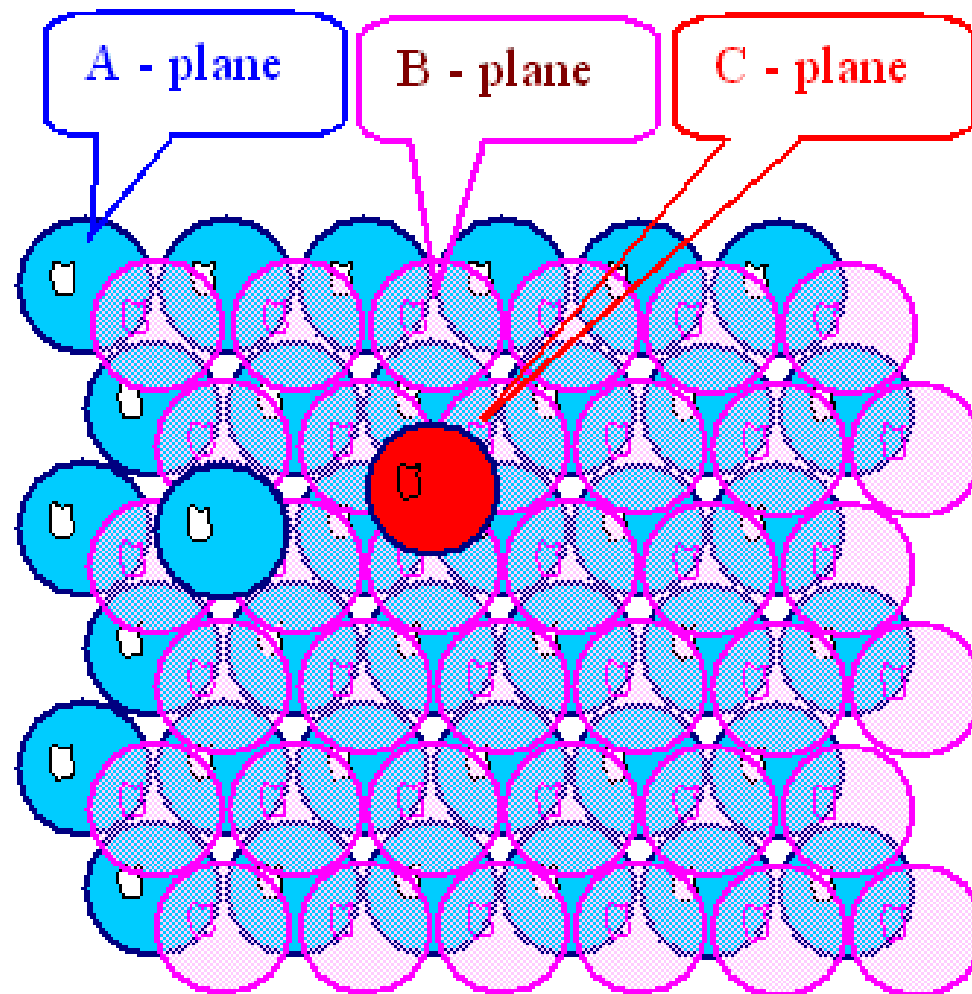
显然不是密堆积

2. 刚性原子的密堆积排列:

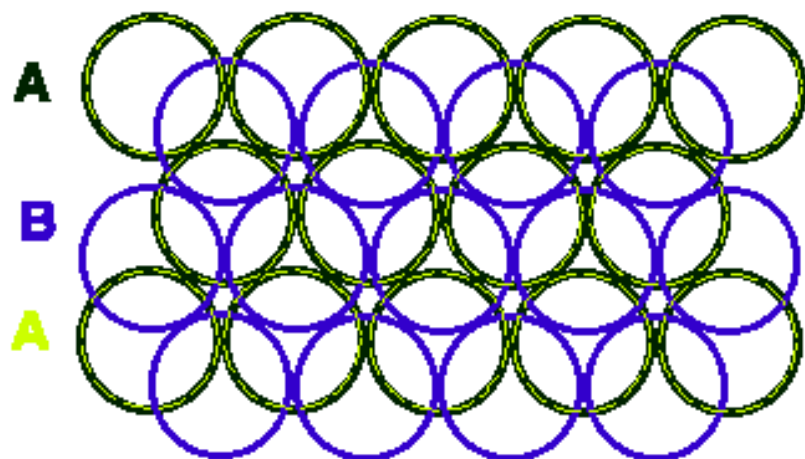
将原子看成刚性硬球，在一个平面上按最紧密排列，这样一个原子排列最紧密的平面我们通常称为**密排面**。





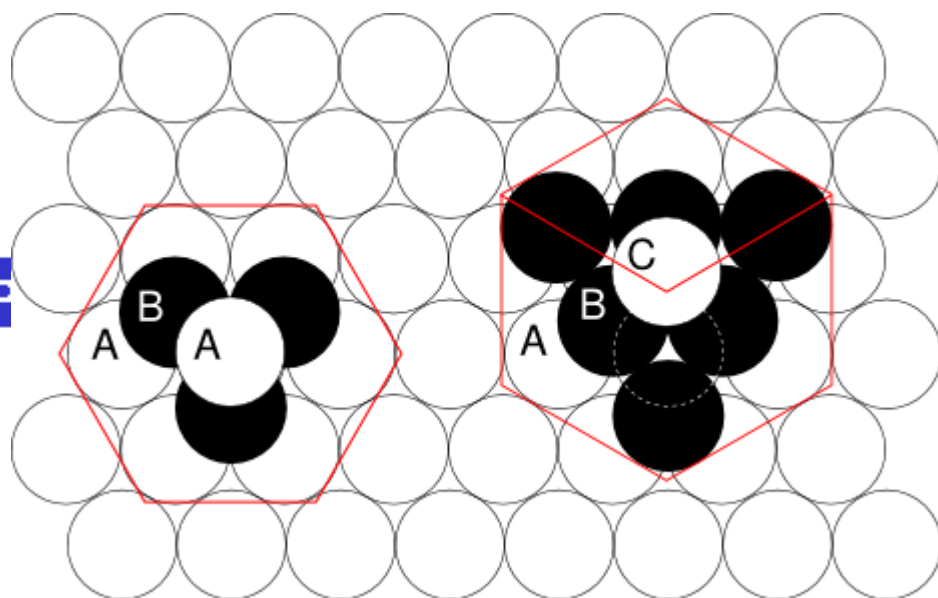
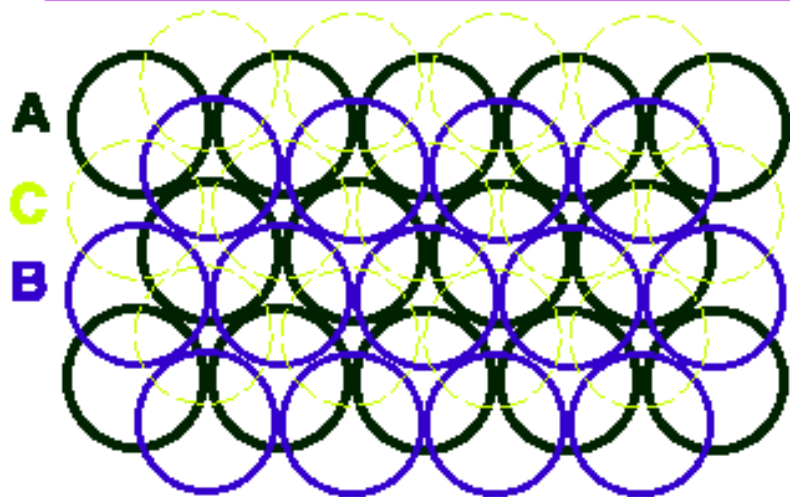


3 Layers

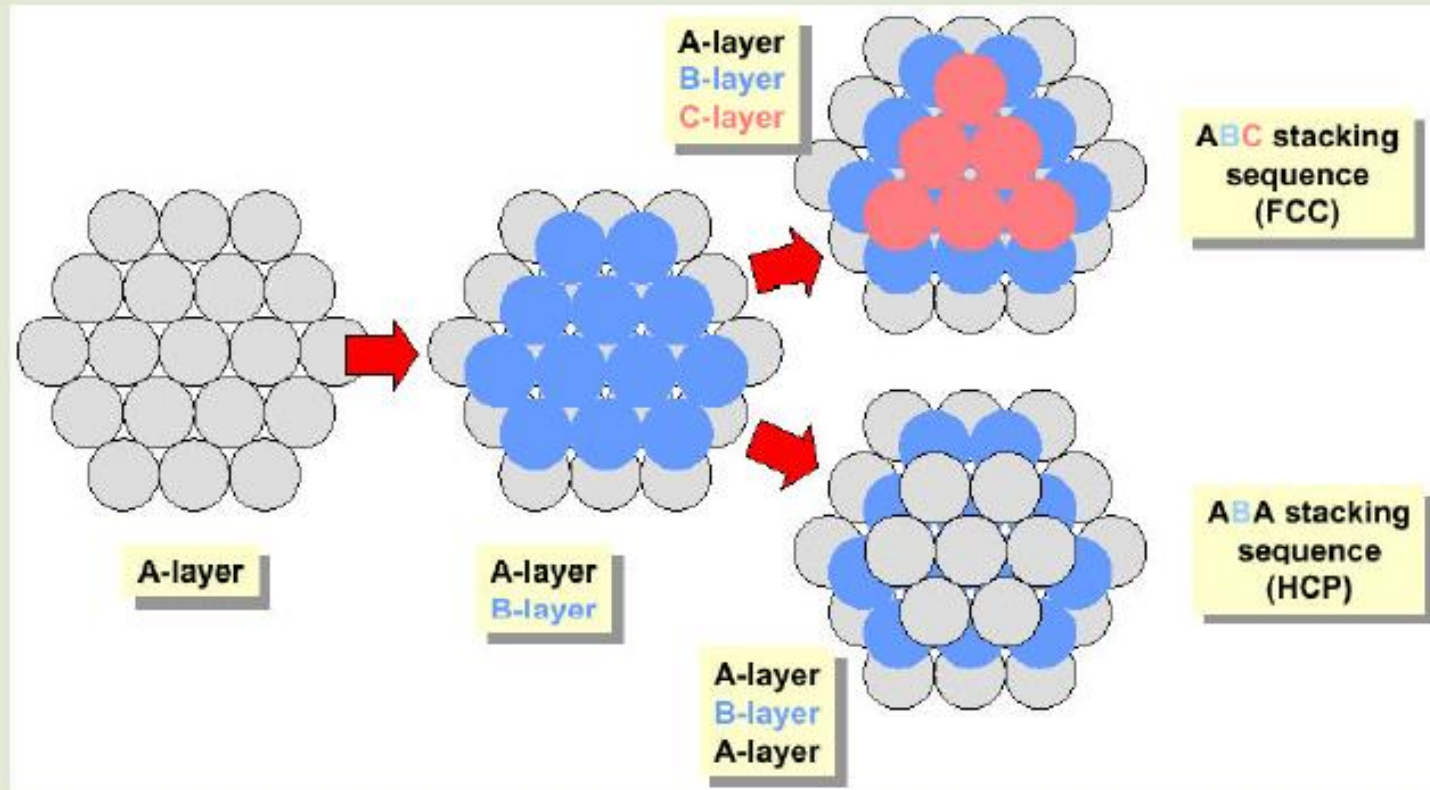


ABA Hexagonal Close-Packing (HCP)

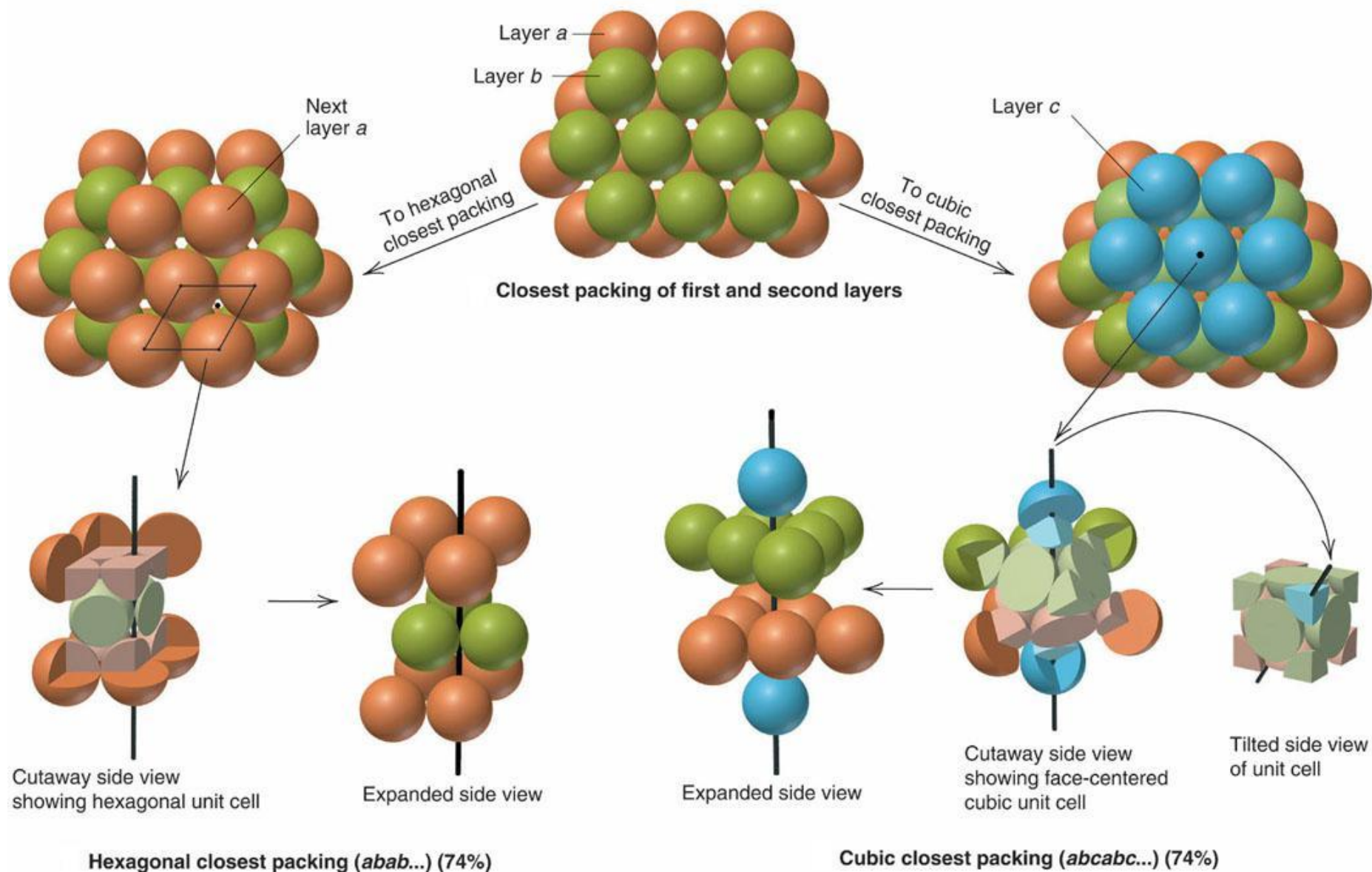
ABC Cubic Close-Packing (CCP)



The tightest way to pack spheres:



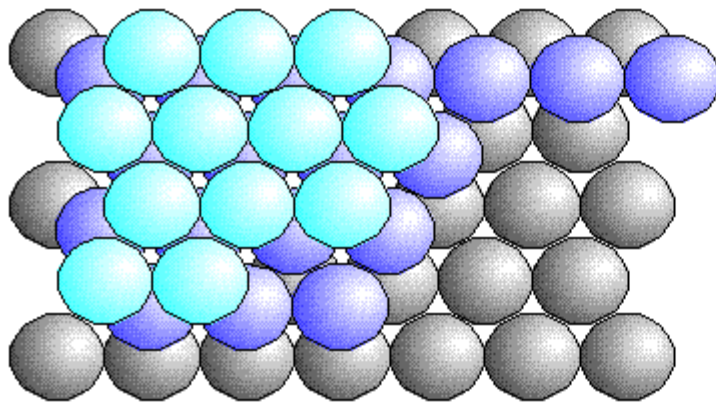
ABCABC... = fcc, ABAB... = hcp!



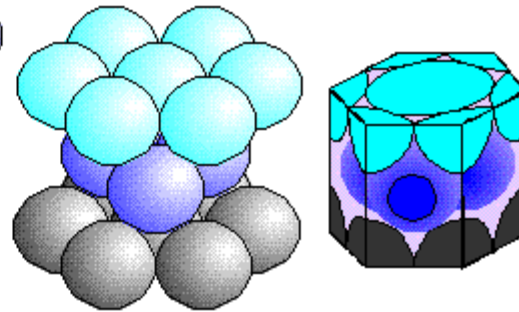
配位数都是12，堆积密度都为74%

(1) 按ABAB规律层状排列，形成六角密堆积结构 (hexagonal close-packed, 简称hcp)：

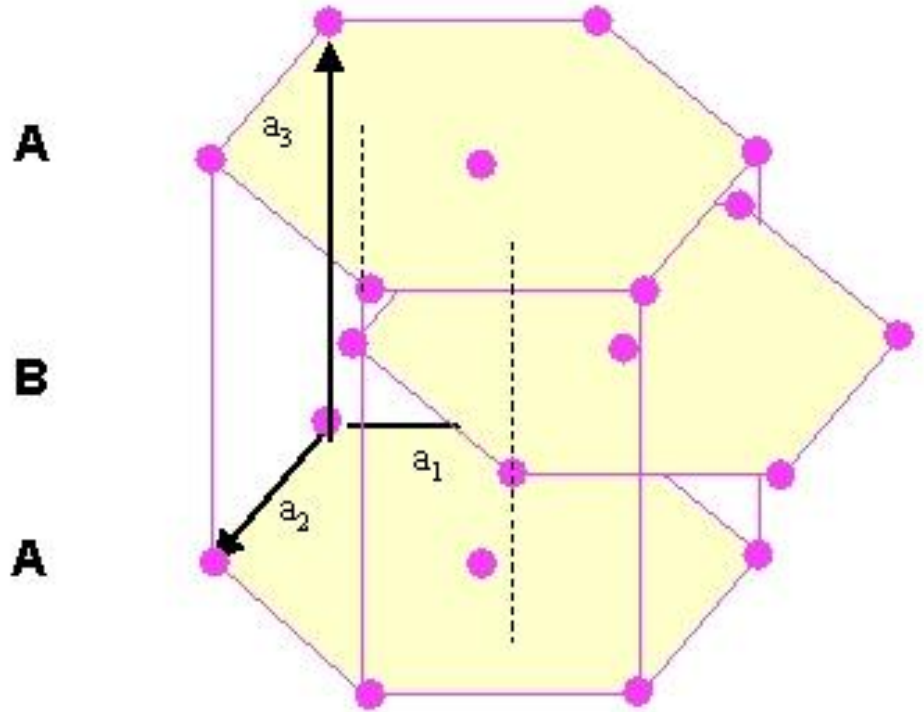
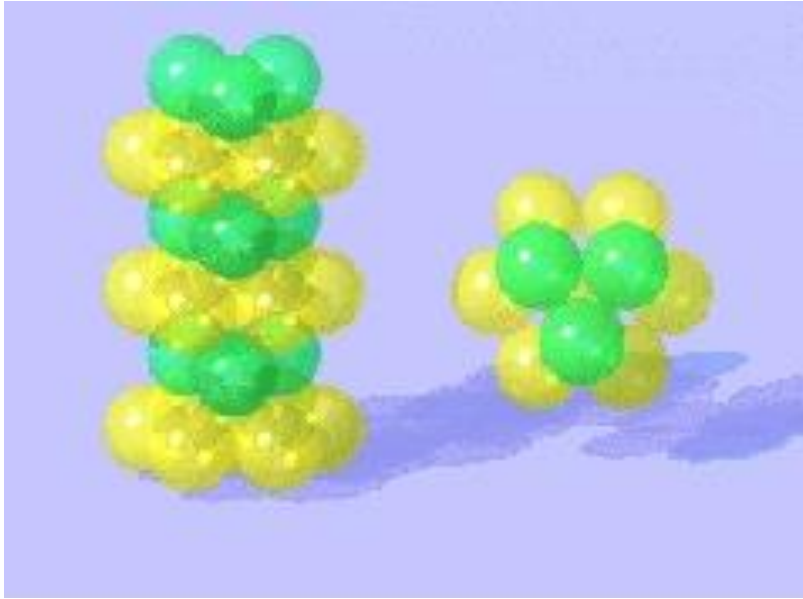
先密铺排一层，球位置为A。排第二层球的球心要对准第一层球的球隙，球位置为B。排第三层时再回到A位置，第四层再放在B位置，这种以ABABAB.....排列的方式称为六角密堆结构。



ABAB Layer Stacking



Hexagonal Structure



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。

具有密堆六方点阵排列的元素晶体有：

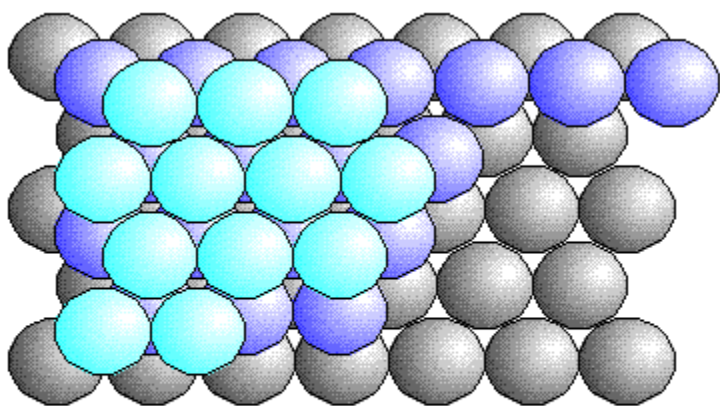
Be,Mg,Zn,Cd,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,等
化合物晶体也很多。

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

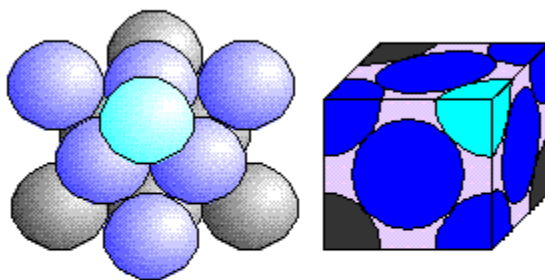
(2) 按ABCABC规律层状排列构成面心立方结构

另一种堆积方式是第一层为A, 第二层在B位, 第三层球的球心对准 C位, 第四层还原到A位, 第五层为B位, 第六层为C位....., 即以ABCABCABC.....这样堆积 的结构称为立方密堆积结构(实际上就是fcc结构)从fcc结构的体对角线方向 观察, 堆积序列就是ABCABC.....

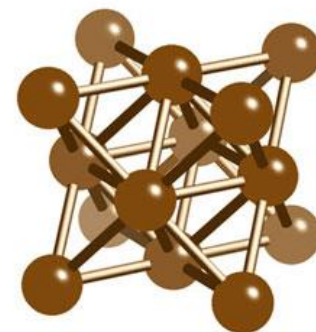
密排面是 (111) 面



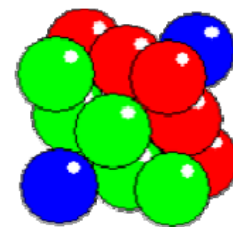
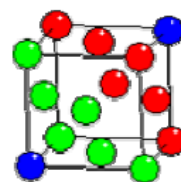
ABC Layer Stacking



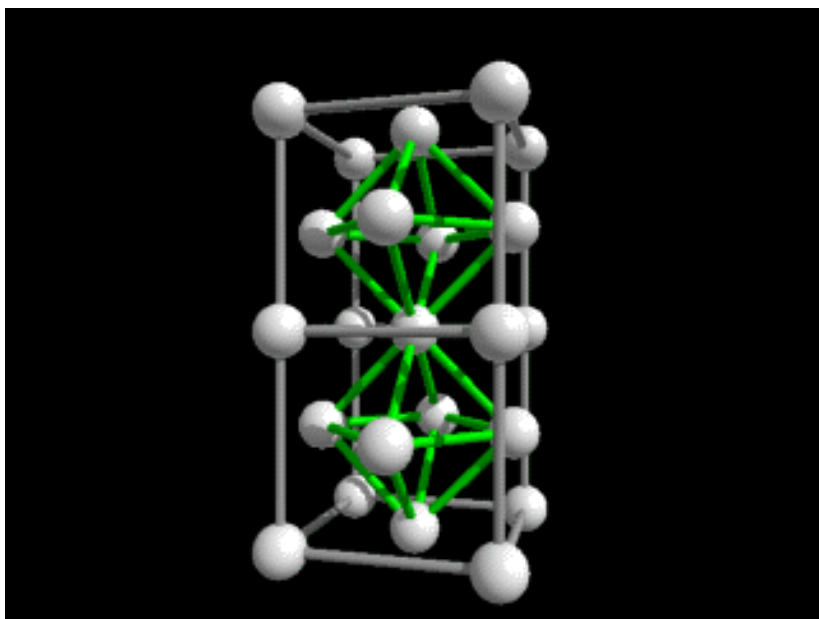
Cubic Unit Cell



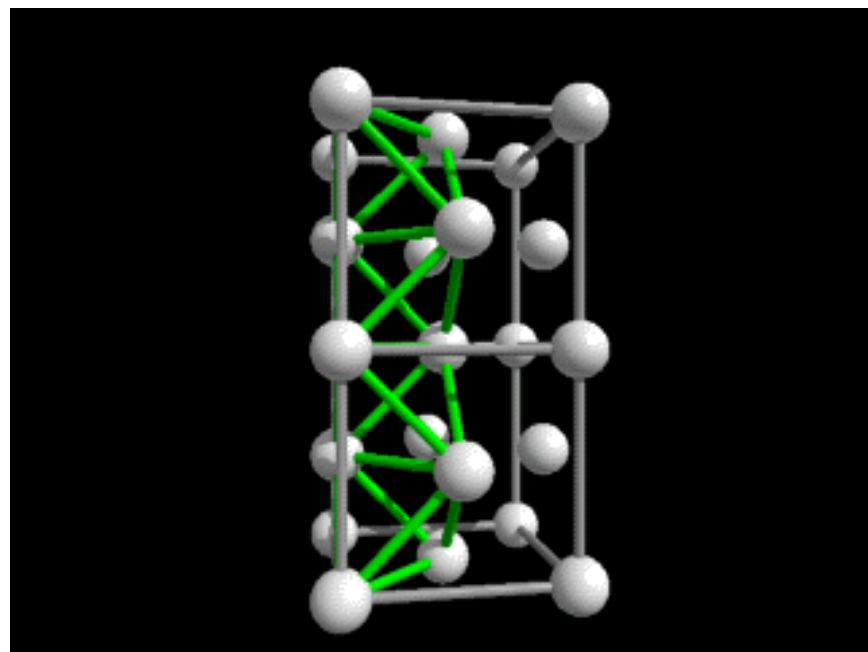
fcc metals



Fcc中的正八面体和正四面体



正八面体



正四面体

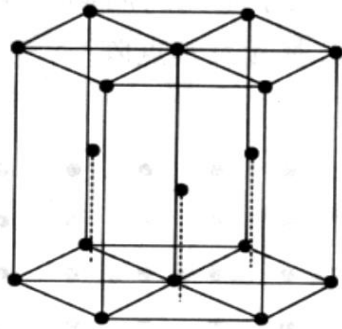
具有面心立方点阵结构的元素晶体很多，有：
Cu, Ag, Au, Al, Ca, Pb, Pt, 金刚石, Si, Ge, Sn等
化合物晶体也很多，代表性的有：碱金属和卤
族元素的化合物，如NaCl， KBr 等.

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

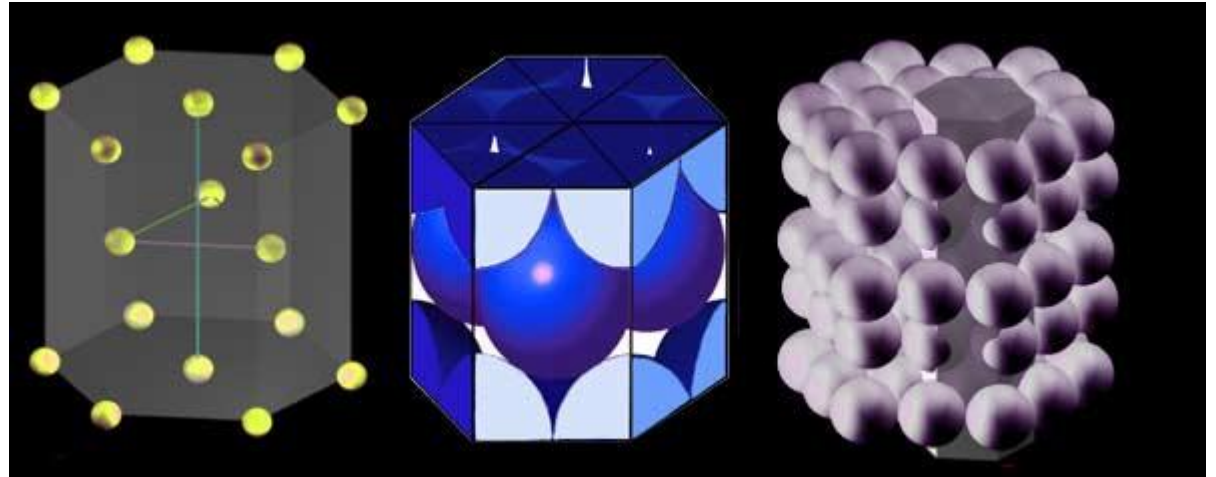
NaCl	$a=5.63,$
KBr	$a=6.59,$
MgO	$a=4.43,$
MnO	$a=4.43,$
AgBr	$a=5.57,$
KCl	$a=6.29,$

(单位：0.1nm)

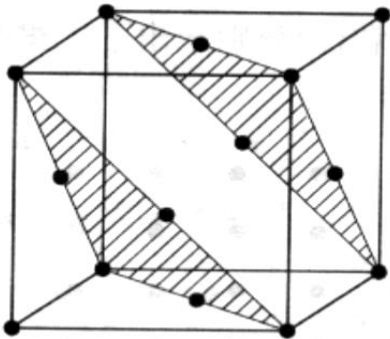
hcp不是布拉维格子！



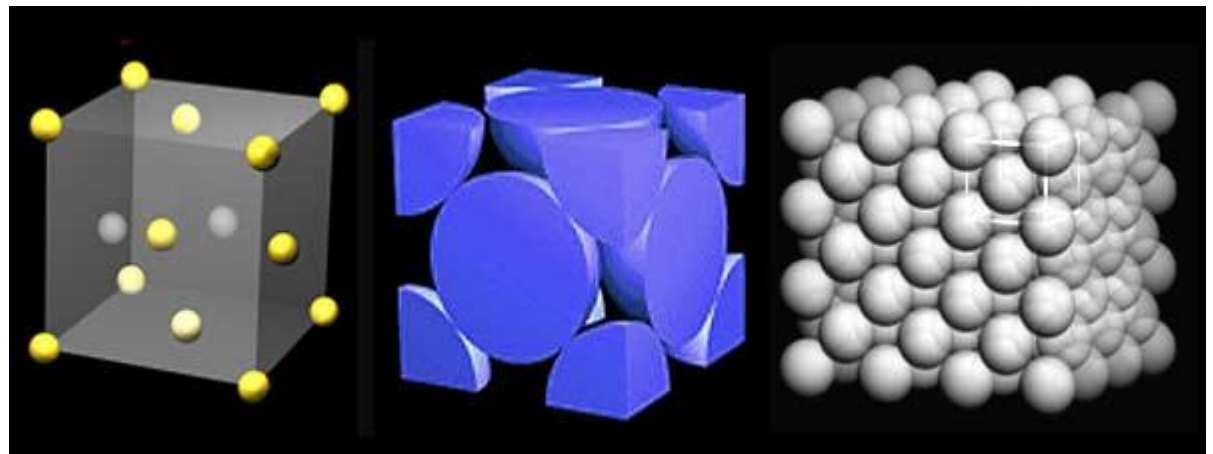
六角密排



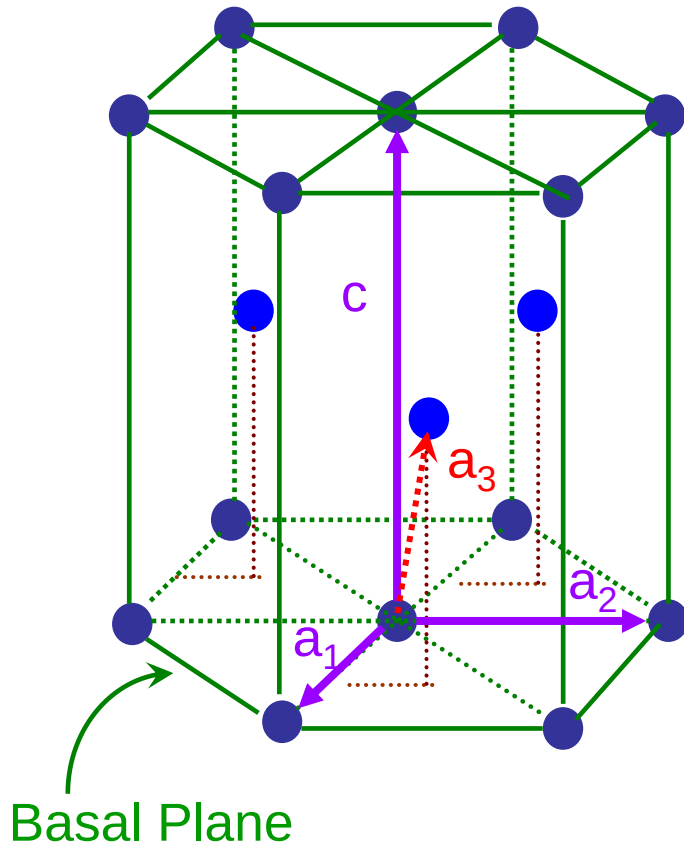
fcc是布拉维格子！



立方密排结构单元



Hexagonal Close-Packed lattice



$$|a_1| = |a_2|, \text{ with an included angle } 120^\circ$$

$$|c| = 1.633|a_1|$$

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

12 nearest neighbors

Transition metals : Sc, Y, Ti, Zr, Co...

IIA metals : Be, Mg

Hexagonal lattice + basis of 2 atoms at $(0,0,0)$ and $(2/3,1/3,1/2)$

除去ABAB...排列得到的hcp结构和ABCABC...排列得到的fcc结构，密堆积还可能有**无穷**多种排列方式，比如ABACABAC...等等。

多型性（polytypism）：长重复周期的堆积方式。

例子：SiC, Pbl₂, Cdl₂

Kepler's conjecture (1611): The packing fraction of spheres in 3-dim $\leq \pi/\sqrt{18}$

Does the proof stack up?

(the value of fcc and hcp)

Think peer review takes too long? One mathematician has waited four years to have his paper refereed, only to hear that the exhausted reviewers can't be certain whether his proof is correct. George Szpiro investigates.



Grocers the world over know the most efficient way to stack spheres — but a mathematical proof for the method has brought reviewers to their knees.

Nature, 3 July 2003

二. 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。

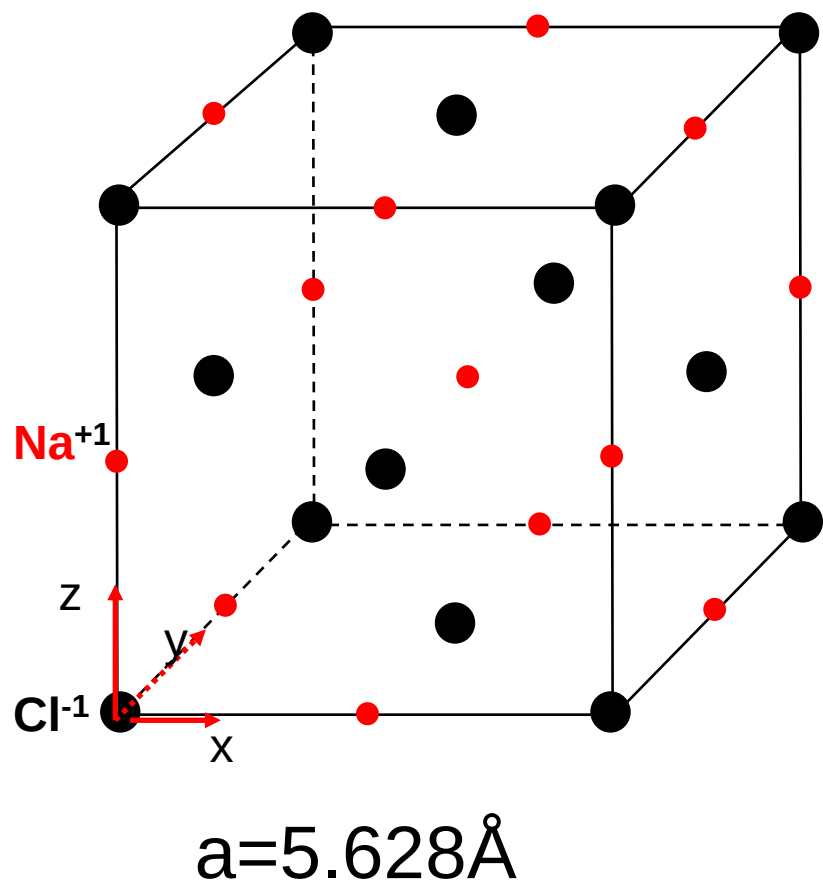
以NaCl为例说明。

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。



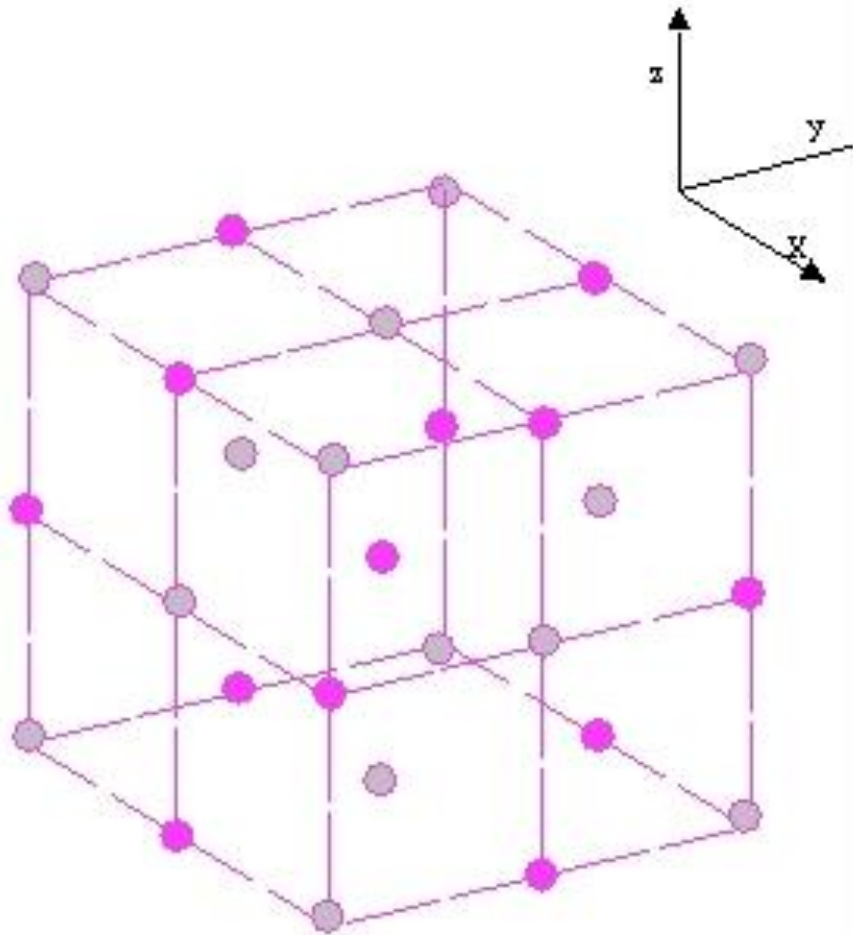
对**晶体结构几何特征**的了解归结为绘出它的**结晶学晶胞**（包括基元中原子的种类、数量、相对取向及位置的点阵惯用原胞），**定出全部原子的位置，并确定出它的晶胞参量：**

a, b, c 和 α, β, γ

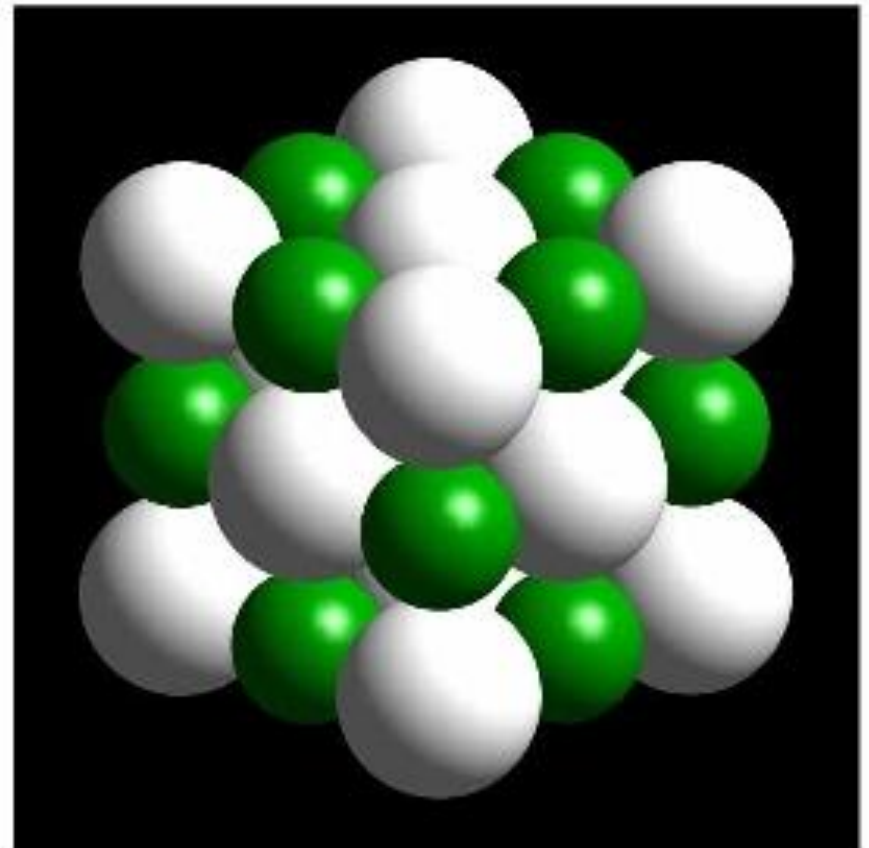
通过X光衍射等实验方法即可以做到这些。

对 **NaCl** 晶体结构的测定，使我们得到了左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

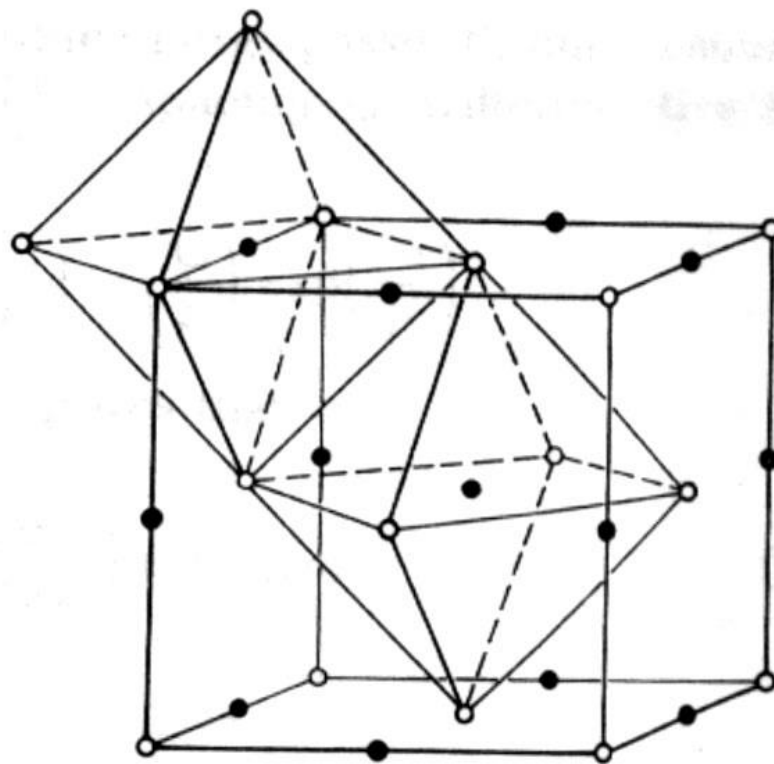


NaCl晶体为八面体群的说明： O_h ,

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， $0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$

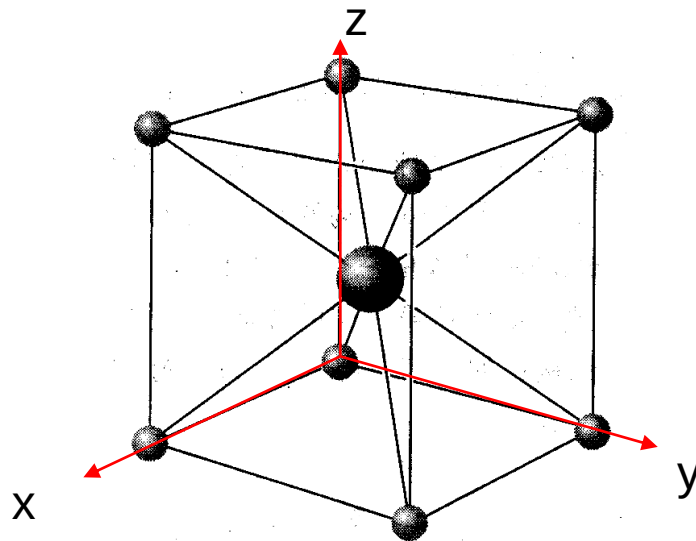
NaCl中，Cl原子位置为： $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2},$

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，

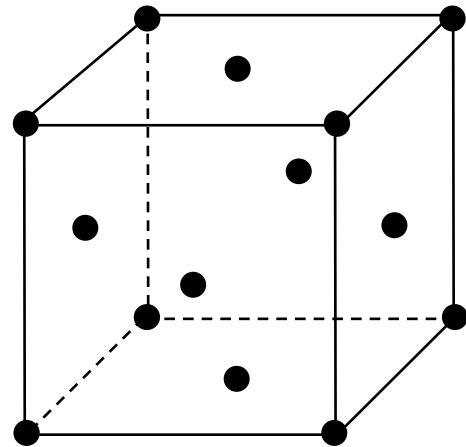
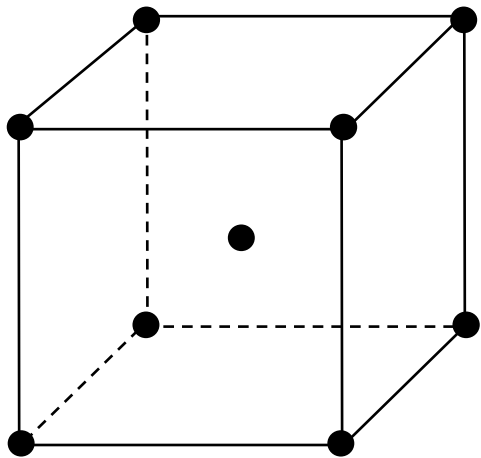
Cs原子在 $000,$

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**。

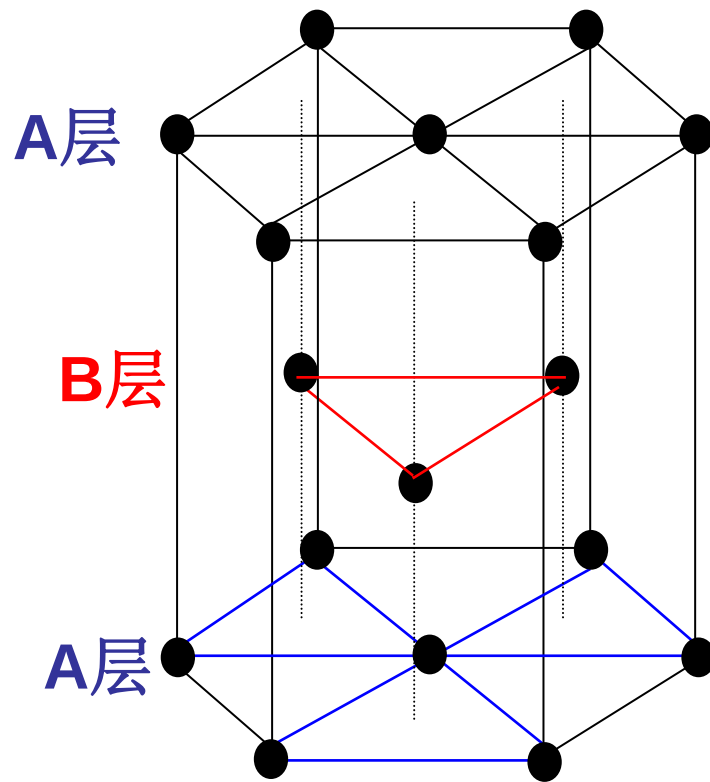
例如：**CsCl**晶体是两个原子各自构成简立方点阵后，沿晶胞对角线方向移动二分之一距离的叠加。

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，例如密堆六方（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

三. 典型晶体结构 (Strukturbericht designation)

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 金刚石结构.....

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AB₂型化合物

C1 萤石及反萤石结构 (CaF₂)

C2 黄铁矿 FeS₂

C3 赤铜矿 (Cu₂O)

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

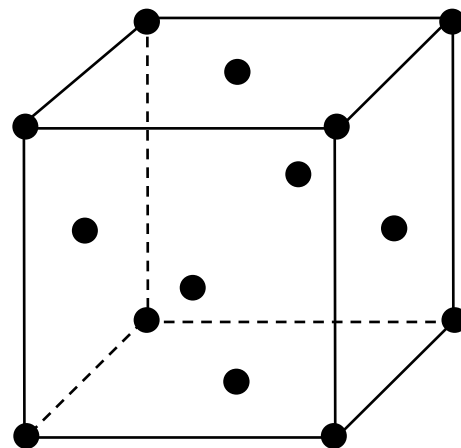
以元素晶体Cu为代表的晶体，具有面心立方点阵（fcc），

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

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:

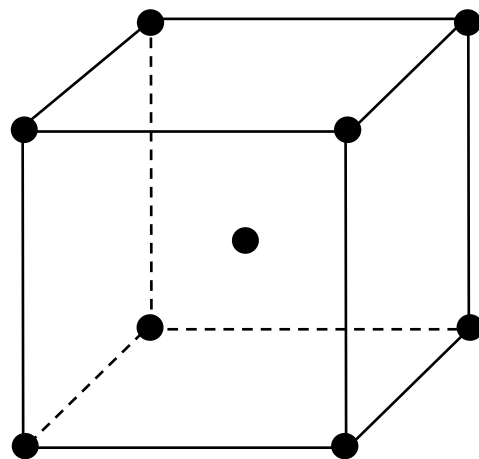
以金属钨为代表的元素晶体，体心立方点阵 bcc,

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: 以金属铍为代表的密堆六方结构hcp。

惯用晶胞

$$a = b \neq c$$

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

$$\gamma = 120^\circ$$

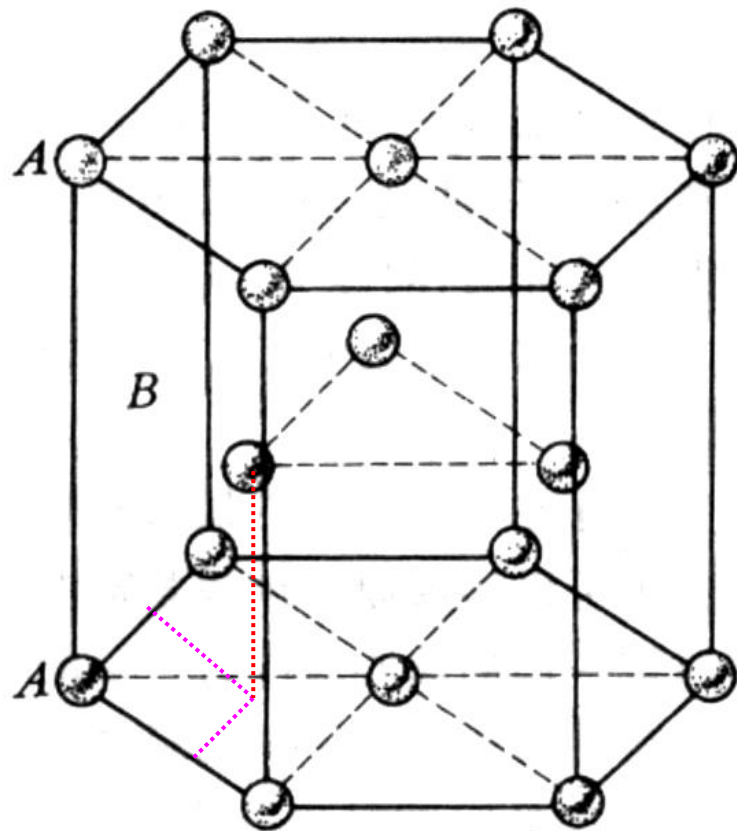
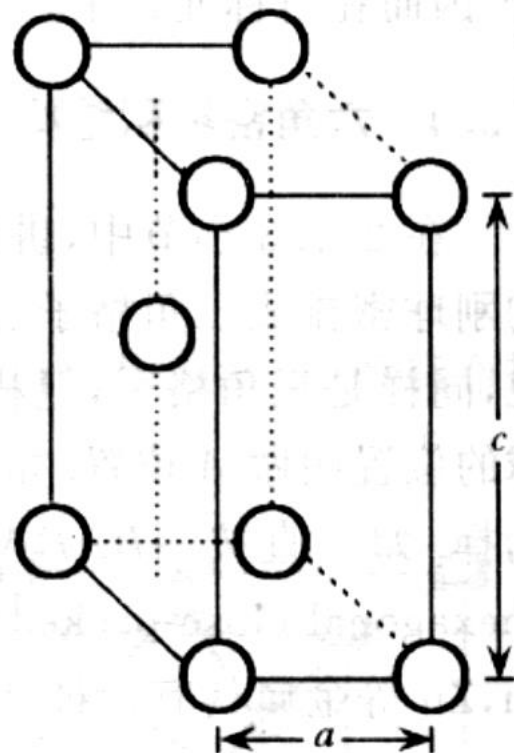


图 1-6 六角密排晶格的典型单元



(b)

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

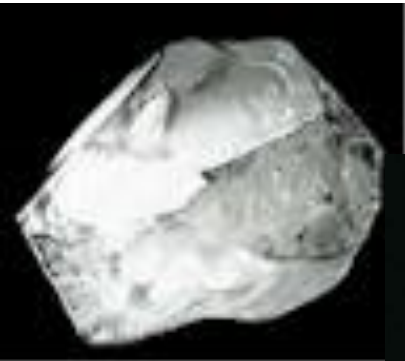
点群符号： D_{6h}

空间群符号： $D_{6h}^4 P6_3 / mmc$

hcp理想的密排比是： $\frac{c}{a} = 1.633$ （见习题1.2）

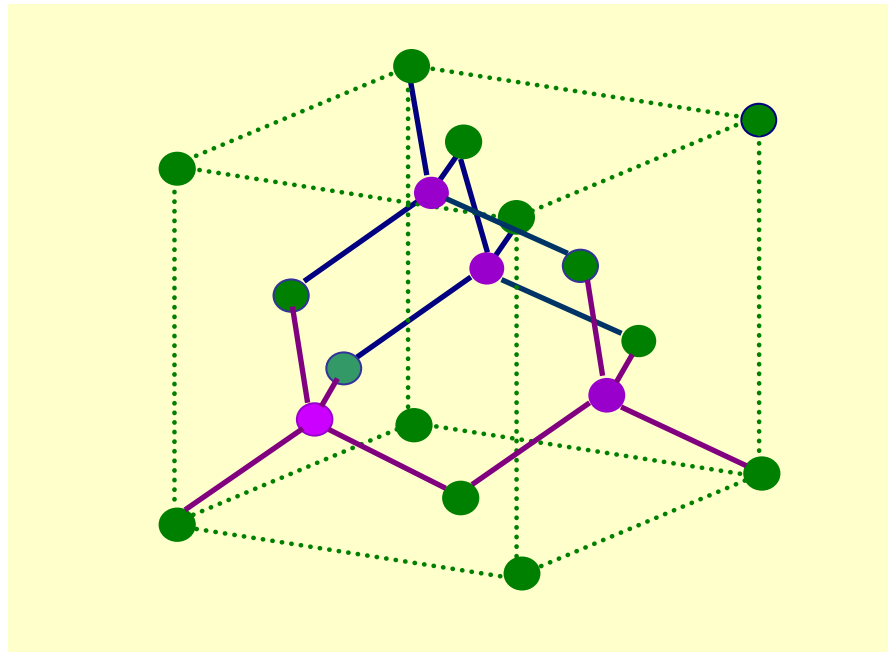
具有hcp结构的元素晶体有：Be, Mg, Sc, Y, Ti, Zr, Zn, Cd
和大多数稀土金属Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu

A4: 金刚石结构 (Diamond)

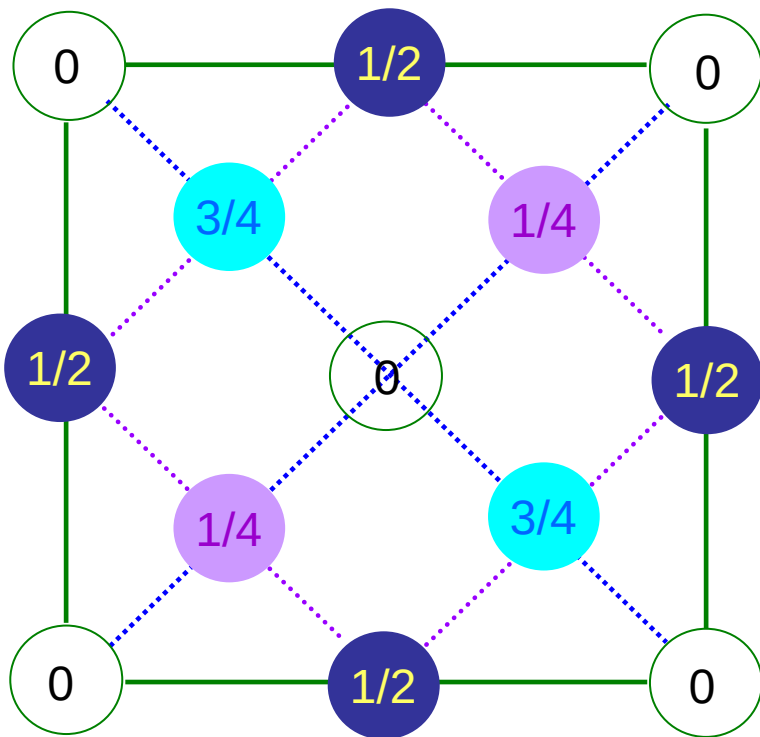


The world's largest diamond was the Cullinan, found in South Africa in 1905. It weighed 3,106.75 carats uncut. It was cut into the Great Star of Africa, weighing 530.2 carats

它是由两个fcc点阵, 每个点阵放上同种原子, 沿体对角线平移 $1/4$ 体对角线长穿套起来的, 这个结构的Bravais点阵是fcc点阵, 它的初基基元包含两个原子, 基元中两个原子的坐标用惯用晶胞的晶轴写出就是 (000) 和 $(1/4, 1/4, 1/4)$, 将这两个原子组成的基元按fcc点阵的排列便可得金刚石结构, 惯用晶胞中有4个基元, 共有8个原子。



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

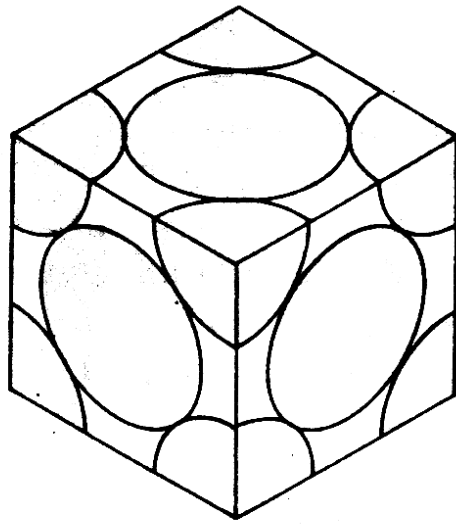
金刚石结构点群符号： O_h

空间群符号： $O_h^7(F_{d3m})$

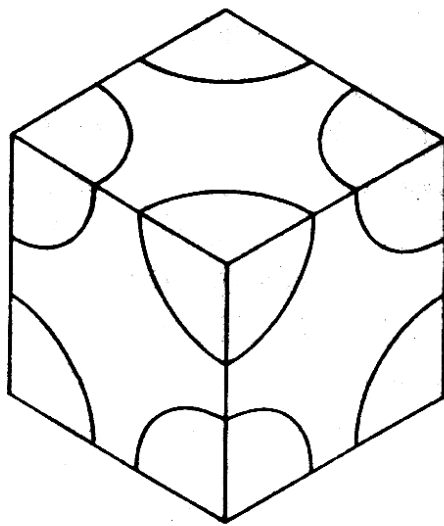
具有相同结构的元素晶体有：C:a=3.567 Si:a=5.430;

Ge:a=5.658; α -Sn(灰锡):a=6.49。

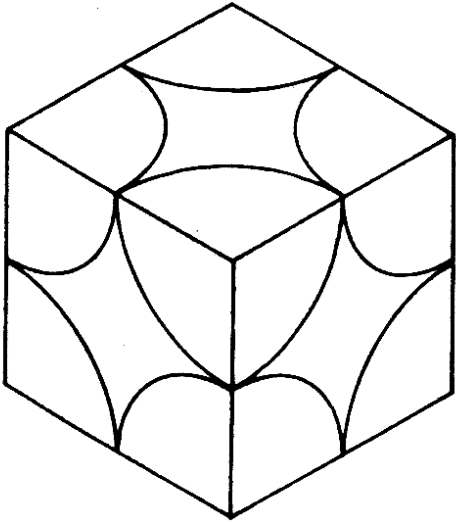
金刚石拥有四面体型成键特征，每个原子有4个最近邻和12个次近邻。金刚石结构是比较空的，在总体积中，已被硬球填充的最大比率只有0.34，远低于密堆积结构的填充率0.74。它是周期表中第IV族元素具有方向性共价键结合的典型例证。



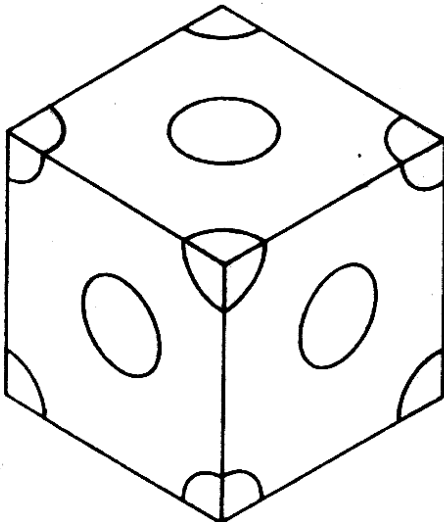
F.C.C., 74% full



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).

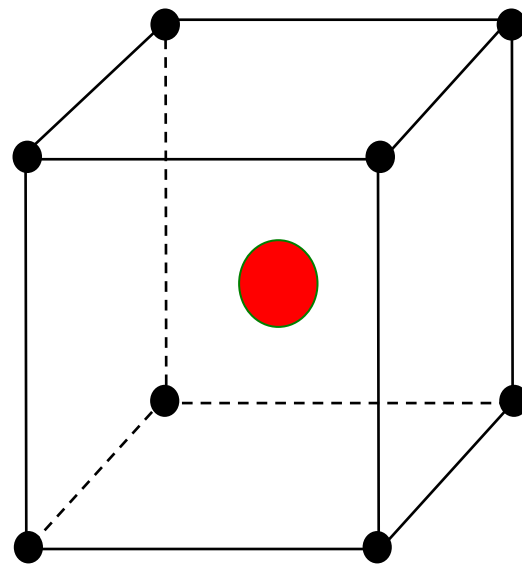
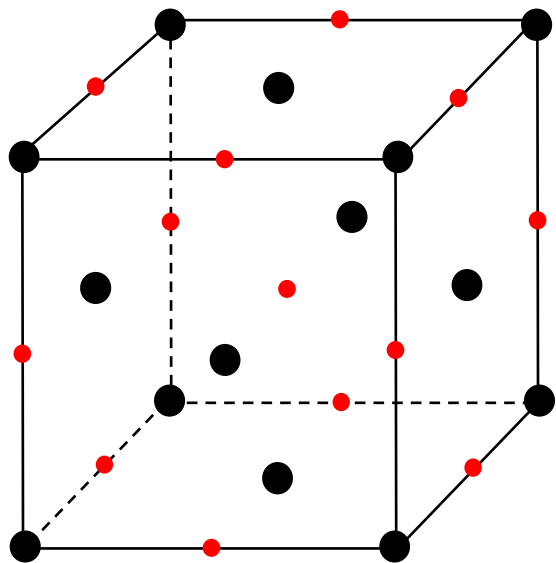
B1: NaCl型结构, 前面已讲, 从略。

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。



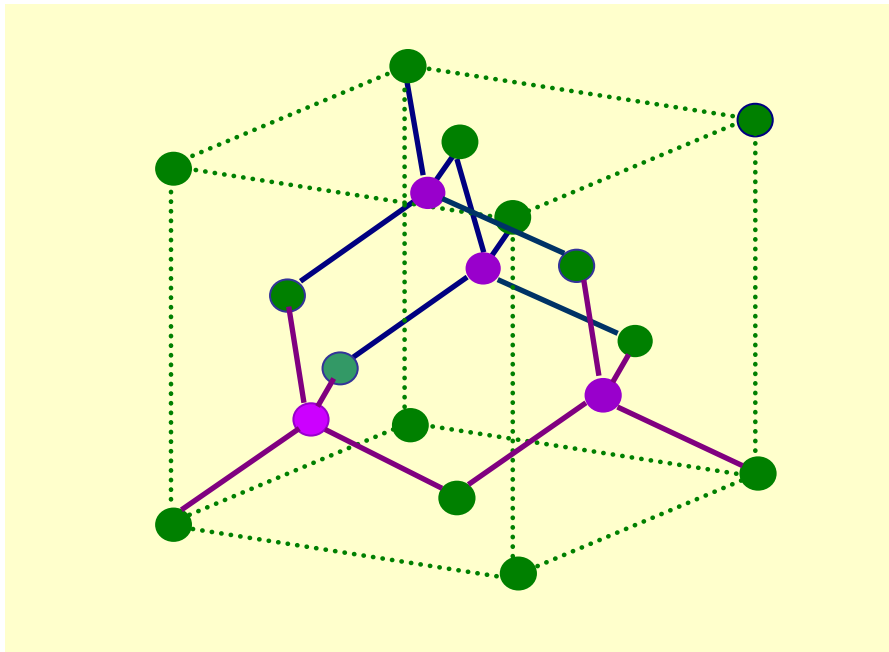
B3: 闪锌矿结构（立方ZnS，Zinc blende），

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

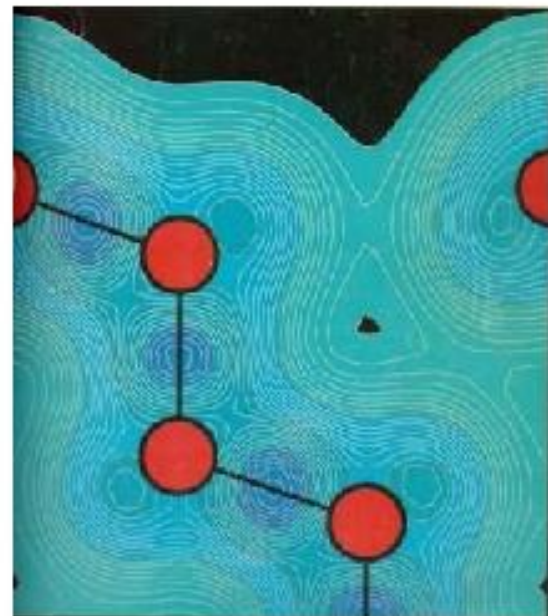
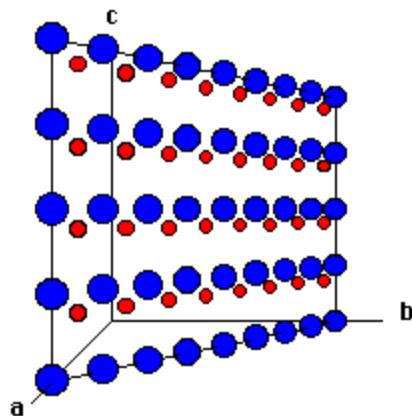
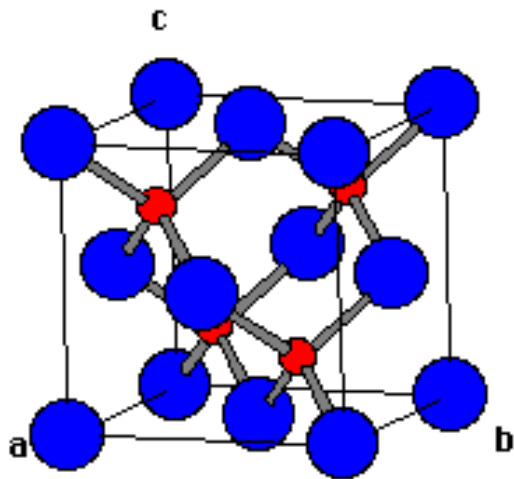
锌原子坐标： $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4},$



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, Wurtzite）

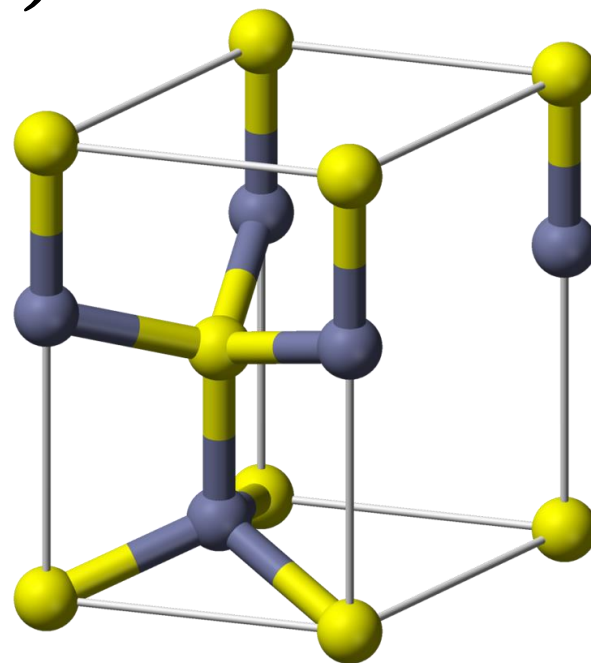
晶胞如右图（下方是立方结构）它的两种原子位置分别是：

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

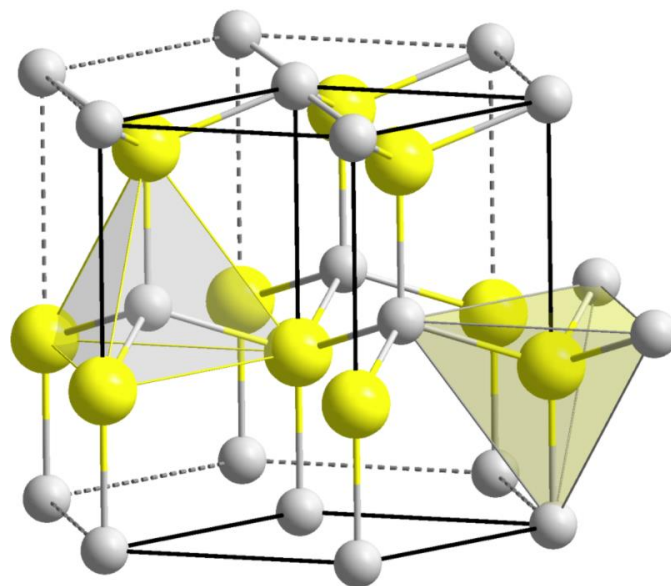
$$00 \frac{3}{8}, \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{7}{8}$$

点群： C_{6v}

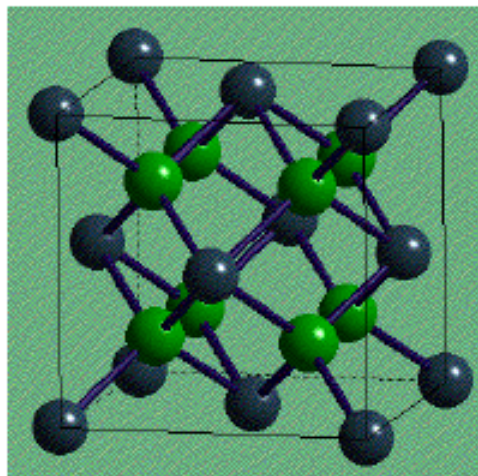
空间群： $C_{6v}^4 (P6_3mc)$



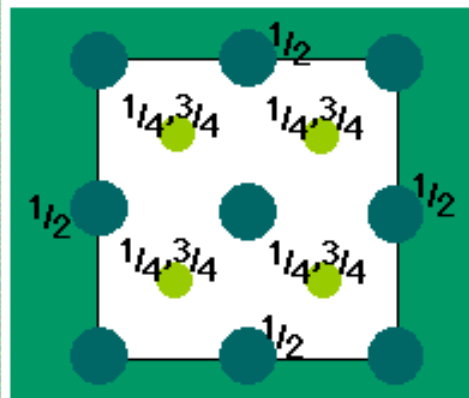
CdSe



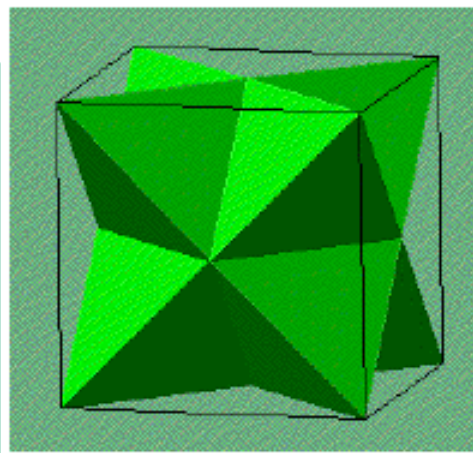
C1: 萤石结构



Fluorite A-cell



Plan view



FCa_4 Tetrahedra

点群: O_h

空间群: O_h^5 (Fm3m)

Ca^{2+} 坐标: (0,0,0)

F-坐标: $(1/4, 1/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4)$.

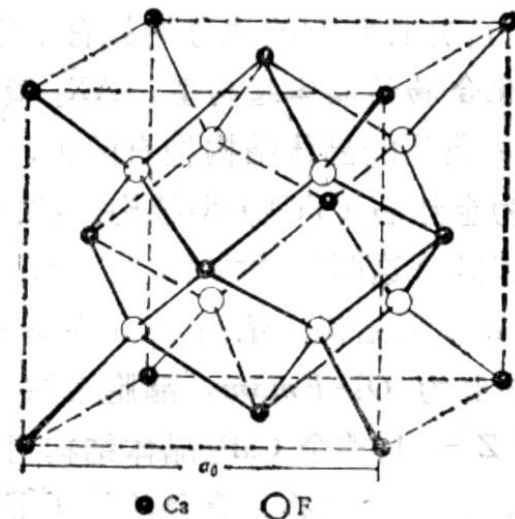
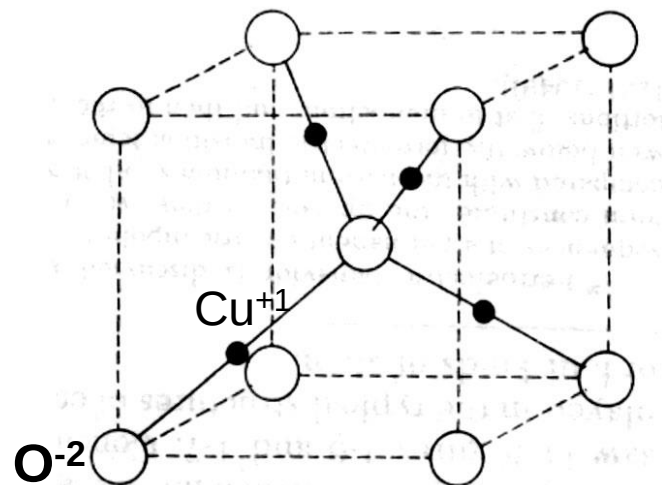
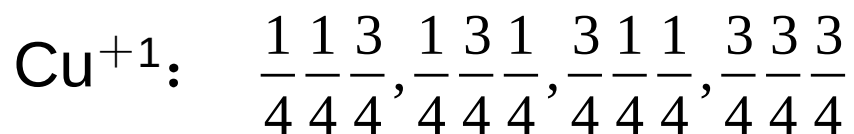


图 5.14 萤石 (CaF_2) 晶体结构模型。

C3: 赤铜矿 (Cu_2O)

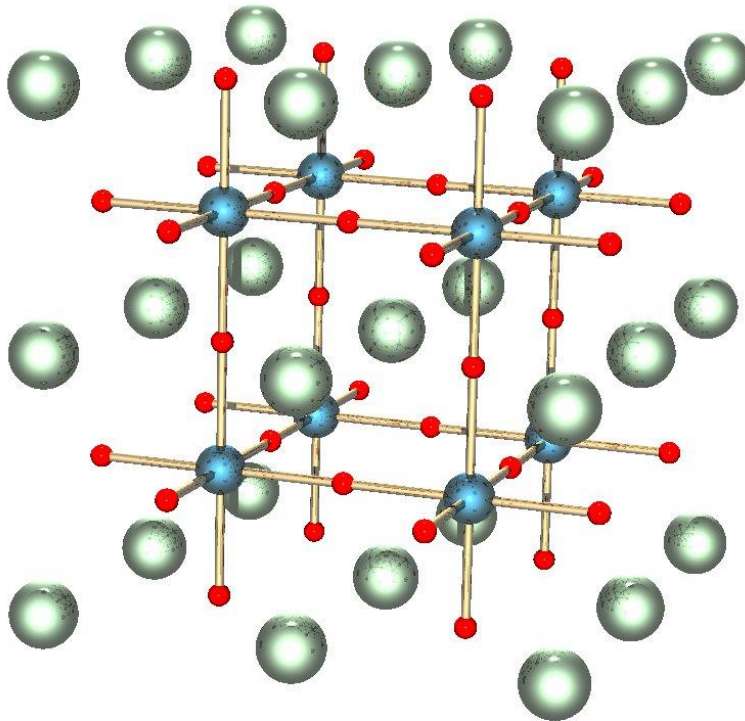


结构特点：它的每个氧离子都处在 Cu 离子的四面体中，所以体对角线方向有一个三重对称轴，符合立方晶系的最低要求。

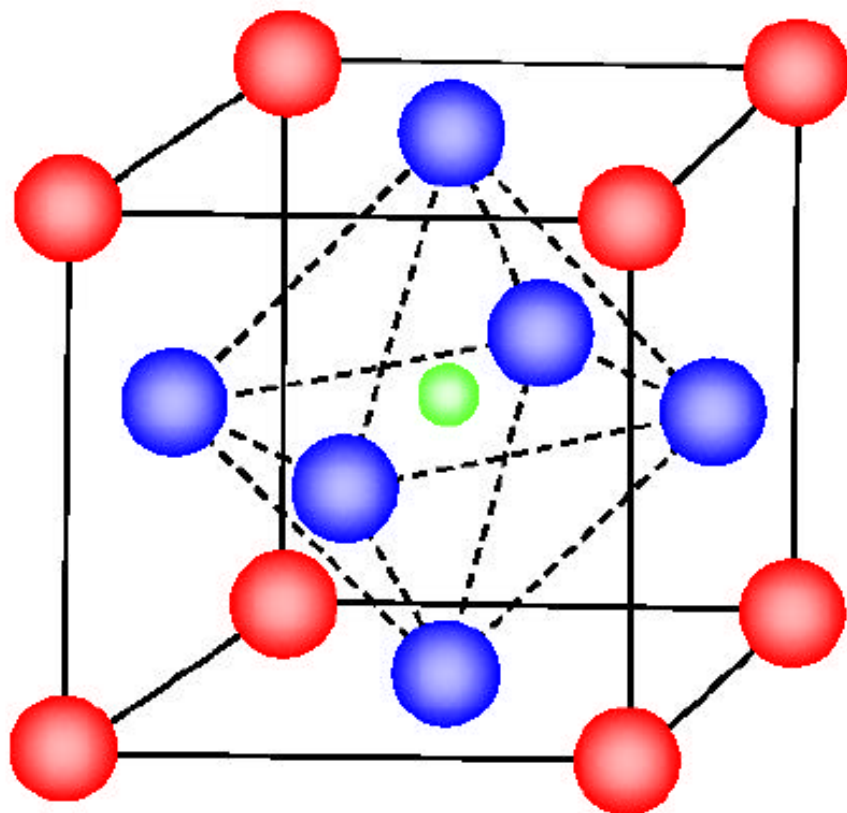


E 钙钛矿 CaTiO_3 : sc, 点群: O_h 空间群: $O_h^1(P_{m3m})$

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。



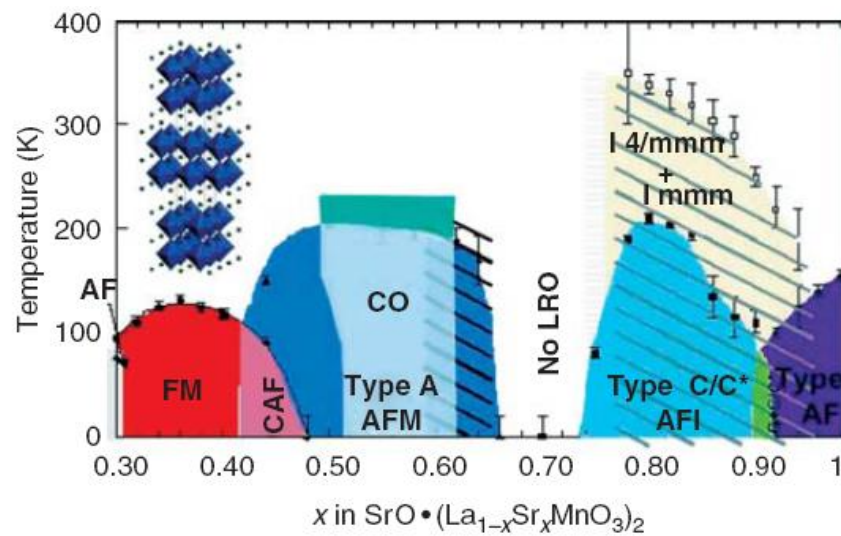
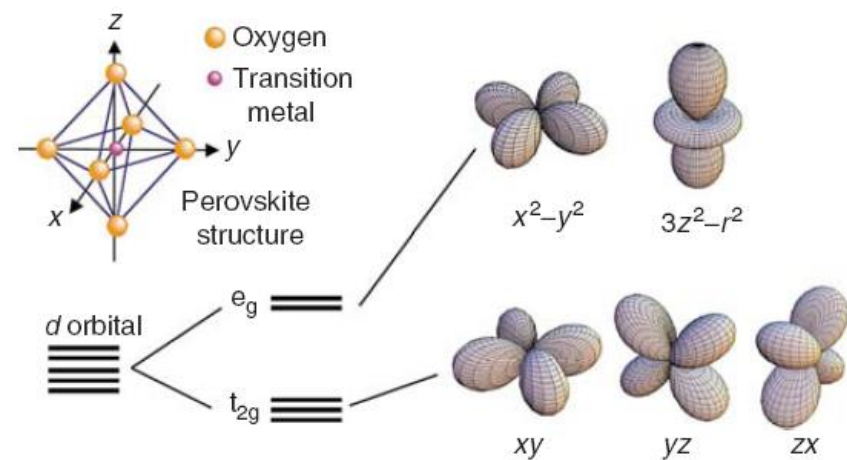
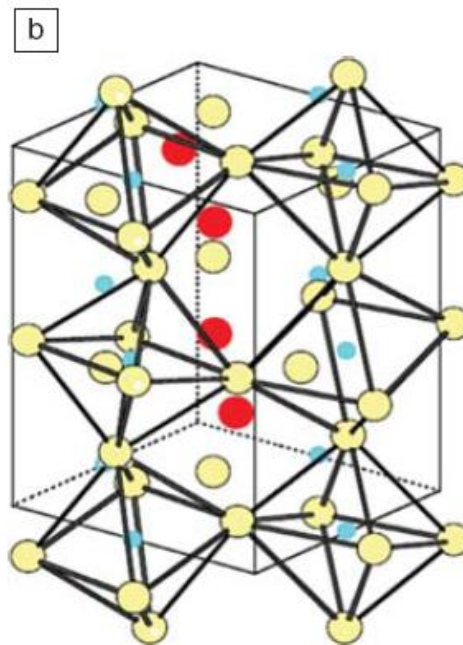
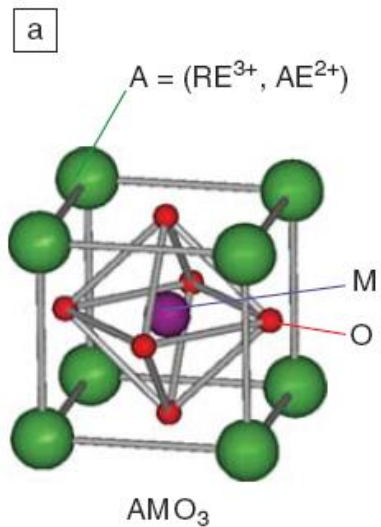
Perovskite Type Structure ABO_3 鈦酸鈣結構



-  **A - cation:**
cubic lattice
-  **B - cation:**
body centered
-  **O - anion:**
face centered

oxidation state		examples
II / IV	A^{2+} / B^{4+}	$BaTiO_3$ $Pb(Zr,Ti)O_3$
I / V	A^{+} / B^{5+}	$KTaO_3$
III / III	A^{3+} / B^{3+}	$LaMnO_3$

application: nonlinear resistors (PTC), SMD-capacitors, piezoelectric sensors and actuators, pyro-detectors, ferroelectric memory



比较重要的还有：尖晶石 MgAl_2O_4 $O_h^7(F_{3dm})$

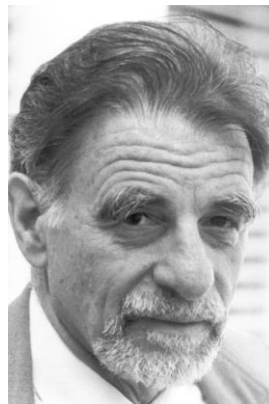
石榴石 $(\text{Fe,Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ $O_h^{10}(I_{a3d})$

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，

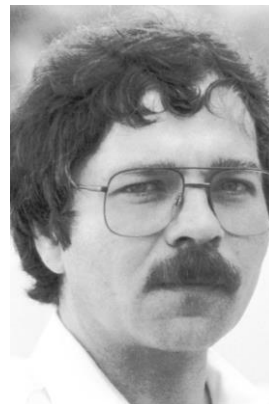
立方晶系	30%
六方晶系	11%
四方晶系	14%
三方晶系	12%
正交晶系	18%
单斜晶系	14%
三斜晶系	2%

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。

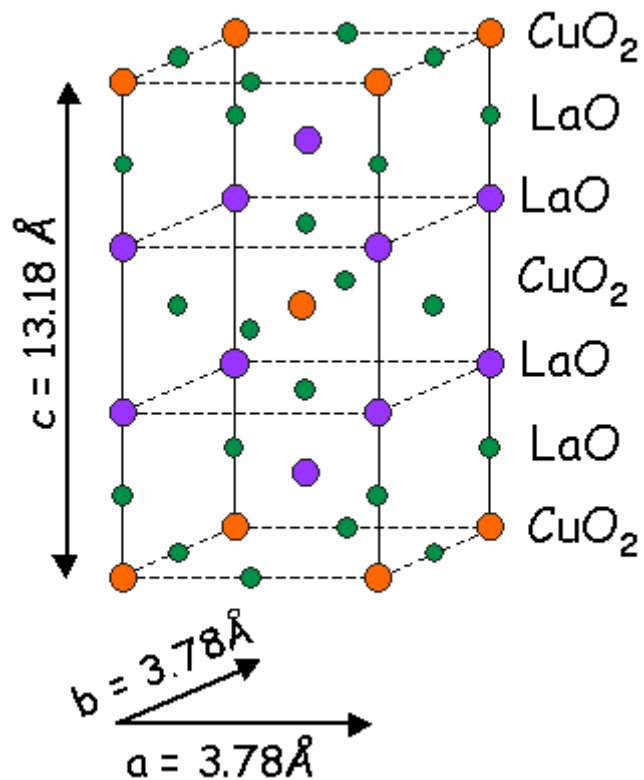
高温超导材料



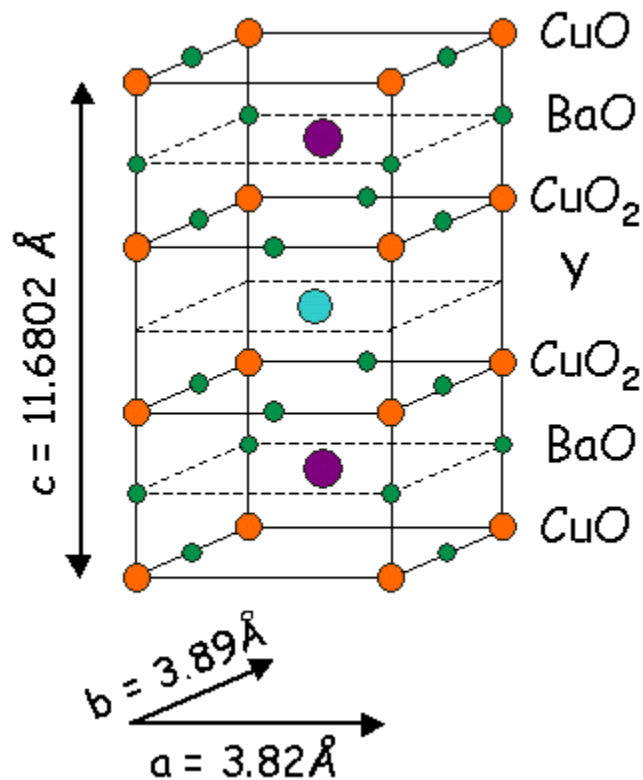
Alexander Müller



Georg Bednorz



LSCO



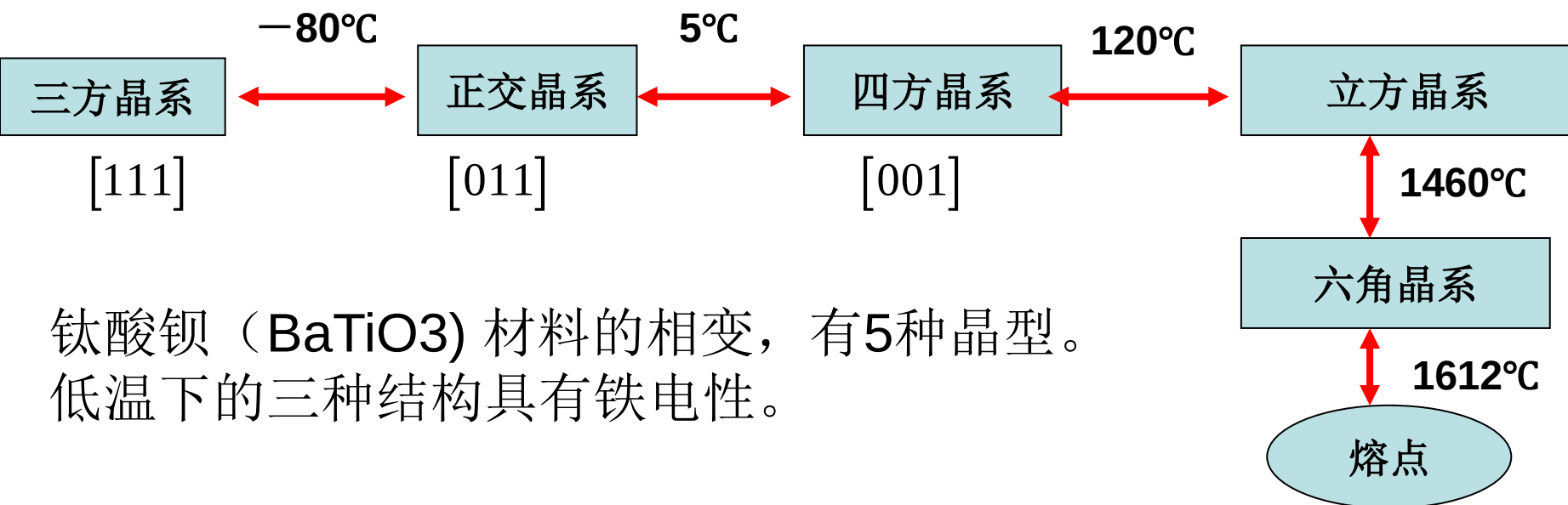
YBCO

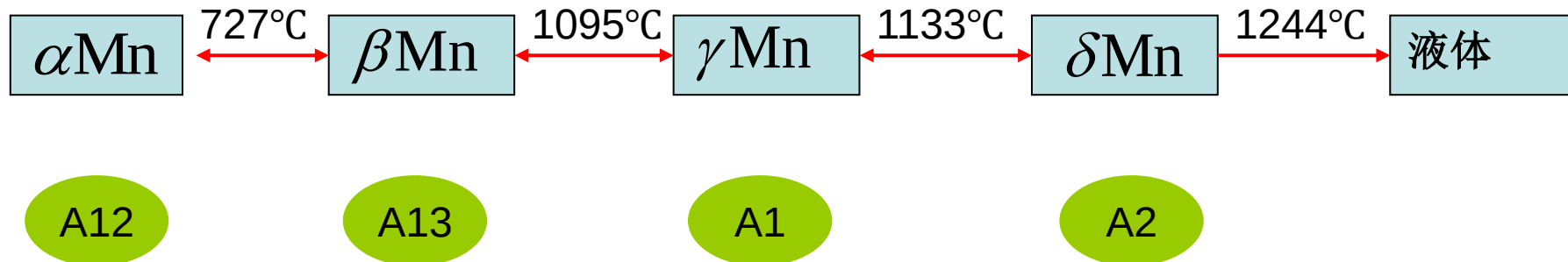


朱经武

四. 多晶型现象和结构相变

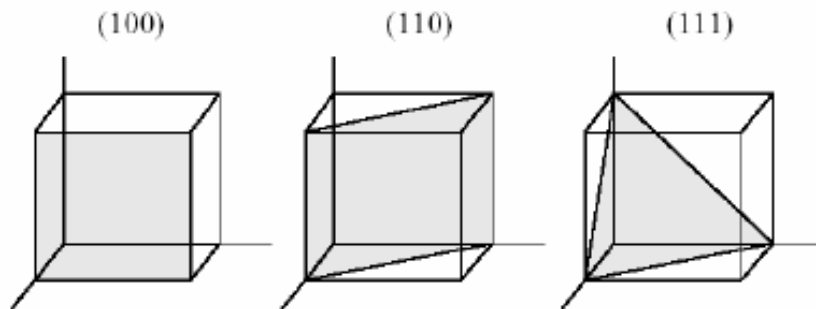
同一种材料在不同的环境下，可以有不同的结晶状态，所以它的晶体结构可能不是唯一的，会随着环境温度、压力的变化而变化。





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.

五. 晶体表面结构

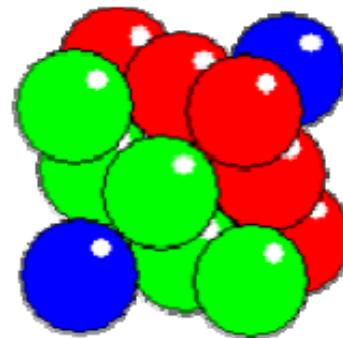
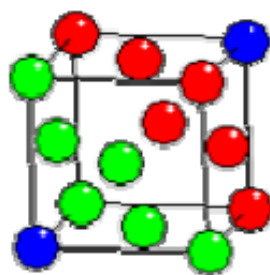


Science 282, 946 (1998)

GaN(0001) spiral growth mode
(Feenstra, J. Vac. Sci. Technol. A 16,
1641 (1998).)

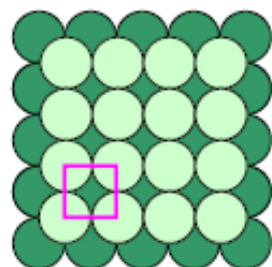
Fcc 表面

fcc metals



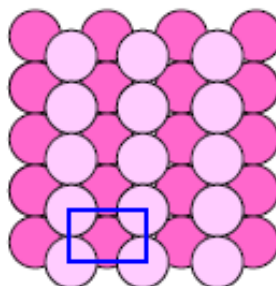
fcc(100)

- *symmetry* 4-fold
- *coordination number* 8
- *roughness* smooth



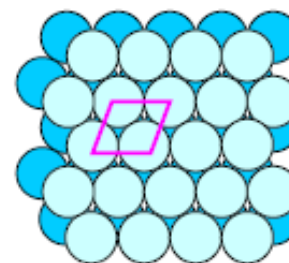
fcc(110)

- *symmetry* 2-fold
- *coordination number* 7
- *roughness* rough



fcc(111)

- *symmetry* 3-fold
- *coordination number* 9
- *roughness* atomically smooth

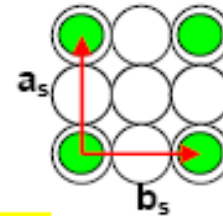
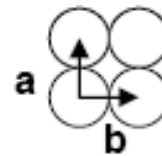


表面重构

Wood notation

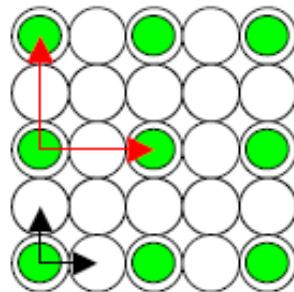
Substrate unit cell : a, b

Surface unit cell : a_s, b_s



$M(hkl) - (|a_s|/|a|) \times (|b_s|/|b|) R \theta^\circ$ (rotation angle) - Adsorbate

eg1) Ni(100)-2x2-O



$$|a_s|/|a| = 2a/a = 2$$

$$|b_s|/|b| = 2b/b = 2$$

$$\text{angle} = 0$$

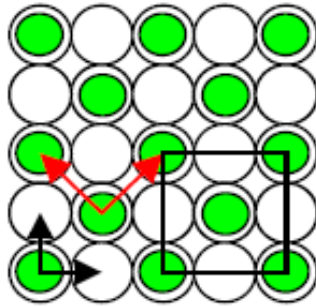
$$\therefore 2 \times 2 \text{ or } p(2 \times 2)$$

$$a_s = 2a + 0b$$

$$b_s = 0a + 2b$$

$$\text{Matix notation: } \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$

eg2) Ni(100)-c(2x2)-CO or Ni(100)- $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°-CO



$$\mathbf{a}_s = \mathbf{a} + \mathbf{b}$$

$$\mathbf{b}_s = \mathbf{a} - \mathbf{b}$$

$$|\mathbf{a}_s|/|\mathbf{a}| = \sqrt{2} \, a/a = \sqrt{2}$$

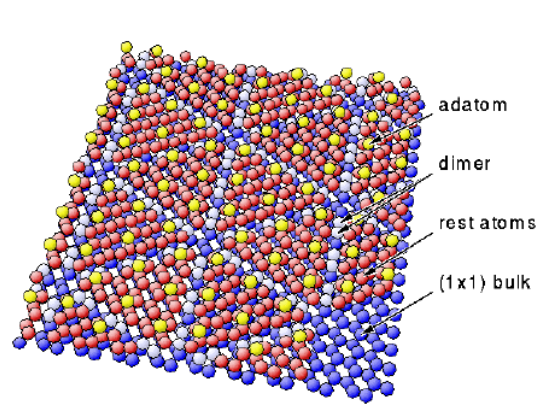
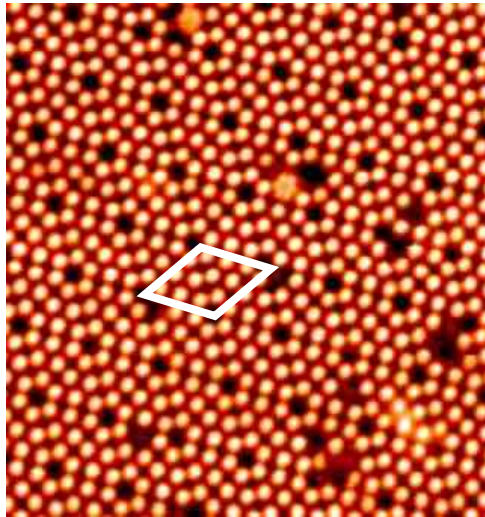
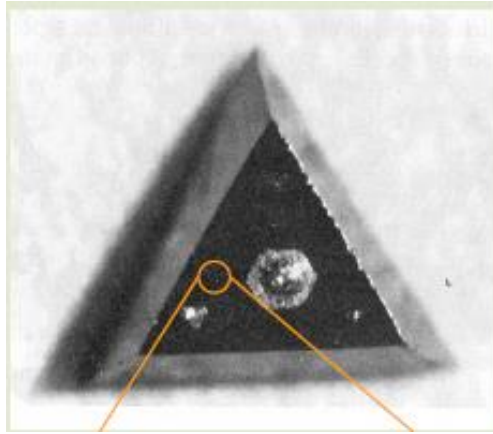
$$|\mathbf{b}_s|/|\mathbf{b}| = \sqrt{2} \, b/b = \sqrt{2}$$

angle = R45

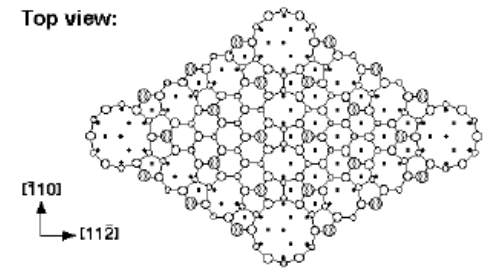
$\therefore \sqrt{2} \times \sqrt{2}$ R45°
or c(2x2)

真实例子:

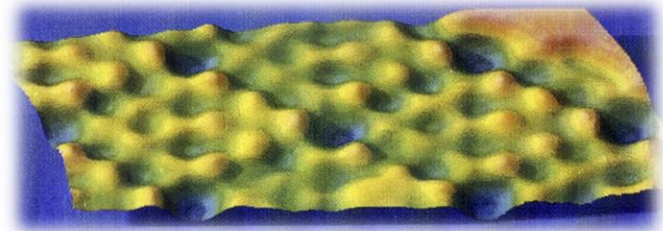
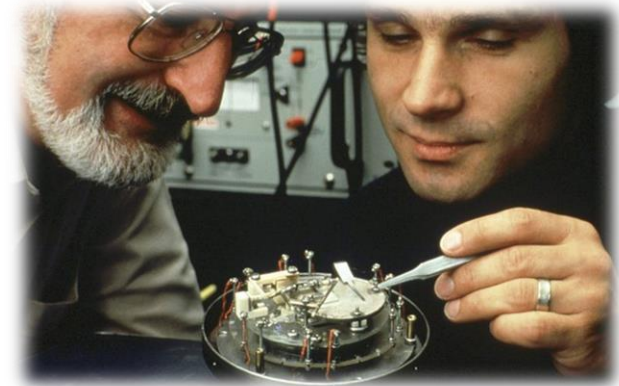
(1) Si(111)-7x7



Top view:

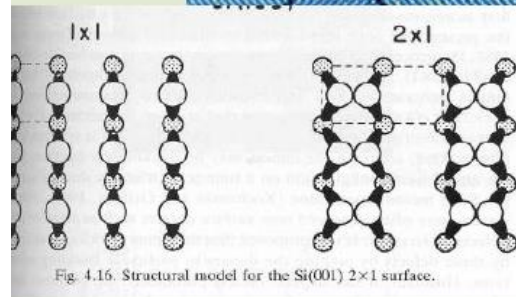
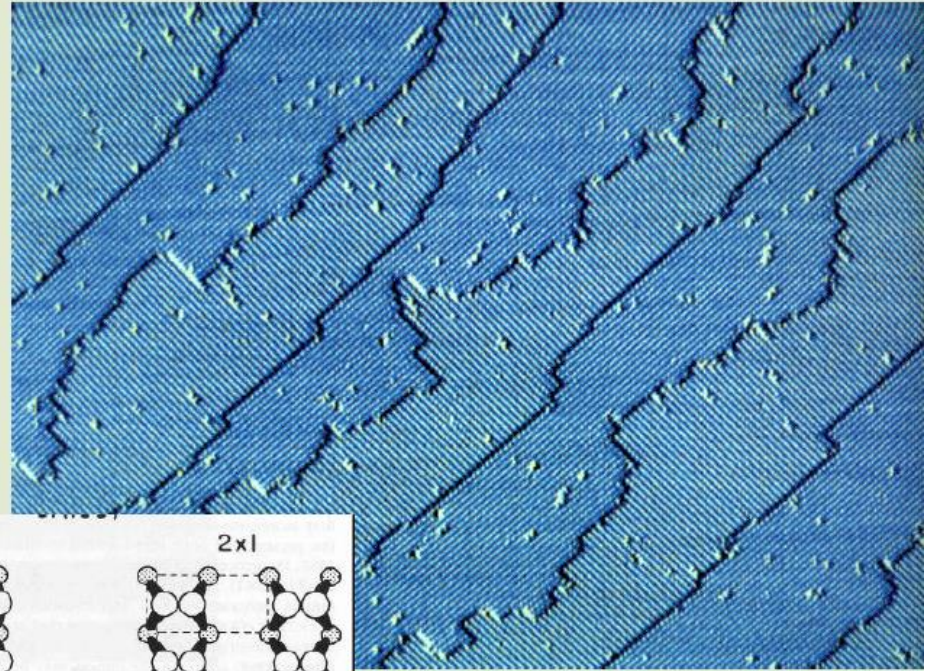


Side view:

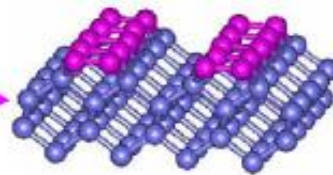
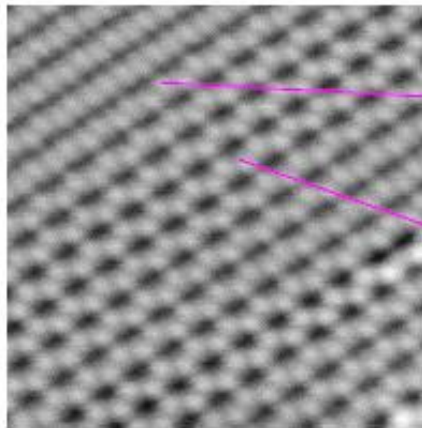


(2) Si(100)

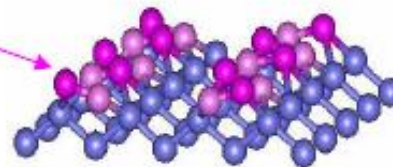
Actual Si(001) surface under STM (Kariotis and Lagally, 1991)



Surface reconstruction (表面重構)



Si(100)-2x1



Si(100)-4x2