

# 第一章 晶体结构 (Crystal Structure)

## § 1.1 晶体的宏观对称性(Symmetry)

**Solid state physics is largely concerned with crystals and electrons in crystals.**

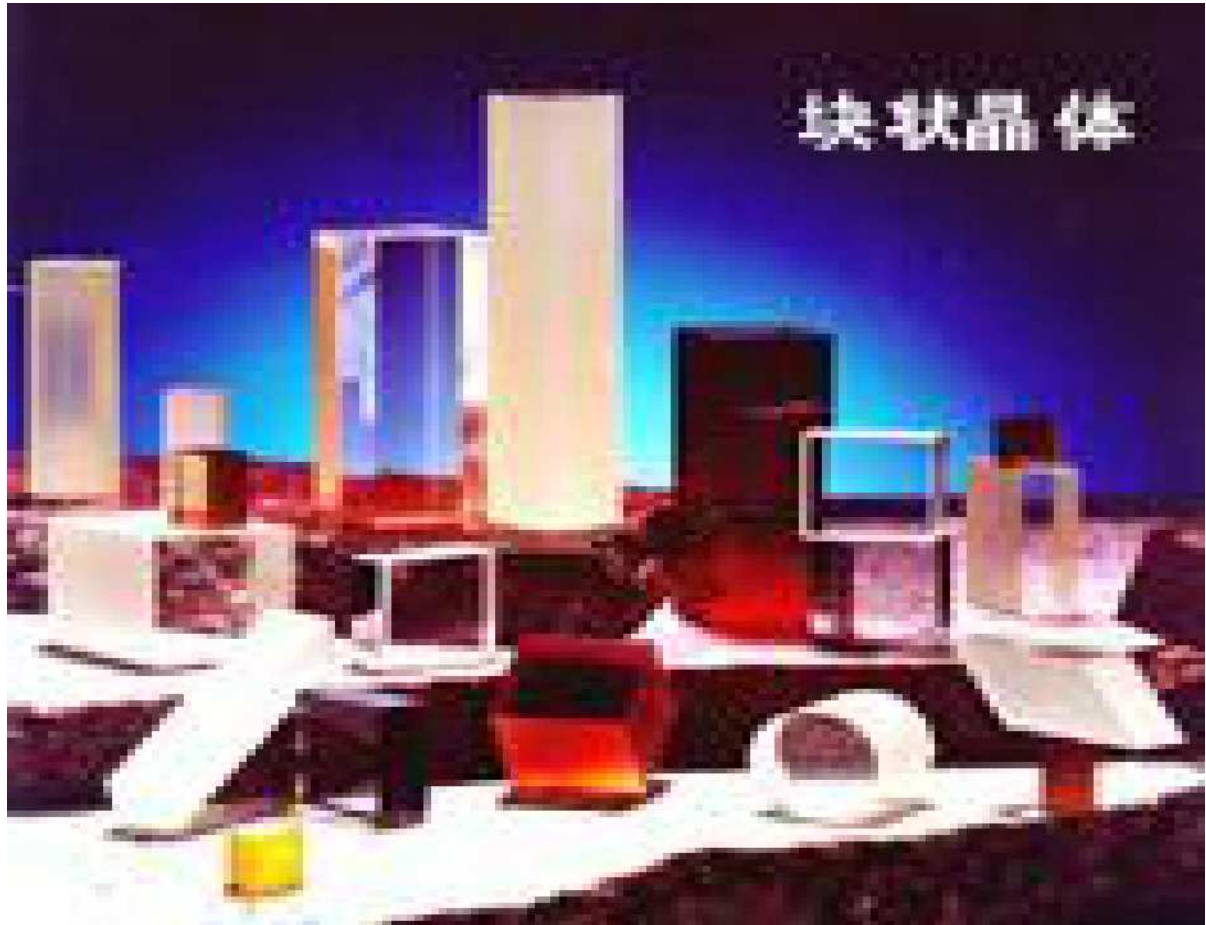
The study of **solid state physics** began in the early years of 20<sup>th</sup> century following the discovery of **x-ray diffraction** by crystals and the publication of a series of simple calculations and successful **predictions** of the properties of crystals.

When a **crystal** grows in a constant environment, the form develops as if identical building blocks were added continuously.

The building block are **atoms** or **groups of atoms**, as that **a crystal is a three-dimensional periodic array of atoms.**

## 晶体的定义—

原子、分子、离子、原子团有规则地在**三维空间**的**周期性重复排列**形成的**固体**



# 第一章 晶体结构



## 1.1.1 晶体与非晶体

大量原子凝聚在一起形成固体,有无限多种的不同排列方式。

按照平衡状态下最低能量的排列,则有原子在固体中有规则地排列。

晶体 (**crystal**) 与非晶体 (**amorphous**) 的主要区别在于内部结构的规律性

晶体（**crystal**）内部的粒子（原子、分子、离子或原子团）在三维空间都是周期性的有规则的排列——**长程有序（long-range crystallographic order）**

非晶体（**amorphous**）内部的粒子（原子、分子、离子或原子团）在三维空间不是周期性的有规则的排列——**长程无序（long-range crystallographic disorder）**。



但在一个原子附近的若干原子的排列是有一定规则的排列——**短程有序**（**short-range crystallographic order**）。

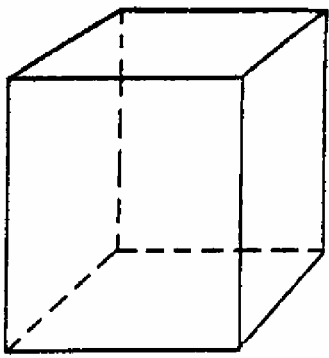
## 1.1.2 晶体的宏观特性

1、晶体的自限性—自发形成封闭几何外形的能力。

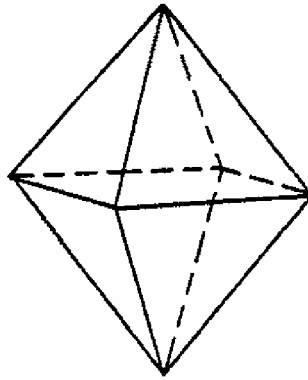
晶体生长过程会自发形成晶面、晶面相交形成晶棱、晶棱会聚成顶点、形成凸多面体外形，将自身封闭起来。又称为自范性

### 2、晶面角守恒定律

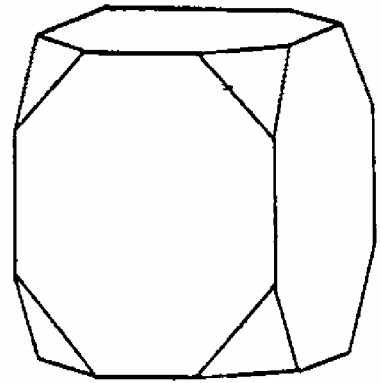
同一种晶体在相同的温度和压力下，对应晶面之间的夹角不变。



(a) 立方体



(b) 八面体



(c) 立方和八面混合体

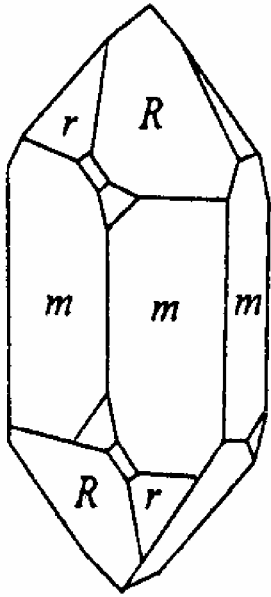
图1.1 氯化钠晶体的若干外形

如石英晶体的晶面之间夹角：

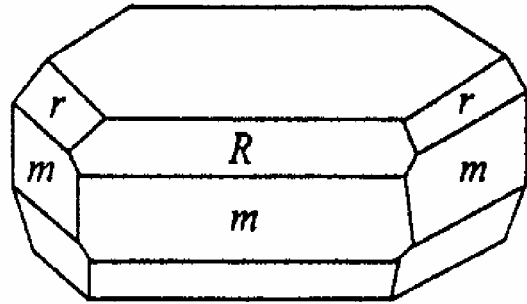
**ab**之间的夹角=**141°47′**

**bc**之间的夹角=**120°00′**

**ac**之间的夹角=**113°03′**



(a) 理想石英晶体



(b) 一种人造石英晶体

图1.2 石英晶体的不同外形

### 3、解理性（Cleave property）

A晶体受到外力作用时会沿着某一个或几个特定的晶面劈裂开的性质称为**解理性**。

劈裂开的晶面称为**解理面**。

如云母，可沿自然层状结构平行方向劈为薄片；圆单晶硅片可以沿一定的晶面划成薄片

#### 4、晶体的各向异性(anisotropy)—沿晶体内部的不同方向上有不同的物理性质。

晶体的电导率、电阻率、折射率、机械强度等电学、光、磁学、热学性质，沿晶体的不同方向有不同的数值，称为**各向异性(anisotropy)**

## 5、晶体的均匀性（**homogeneity**）——内部各部分的客观性质相同。

晶体中任何两个形状、大小、取向相同的部分的化学组成一致、密度相同、结构相同、物理性质相同等，这源于原子的周期性排列。

**Homogeneity**与**anisotropy**是相互补充的



注意：

气体、液体、玻璃体等的均匀性

源于原子分布的统计规律

6、晶体的对称性(symmetry)—由于内部质点有规则排列而形成的特殊性质。

对称—物体中相同部分的有规律地重复

晶体的理想外形、内部结构、物理化学性质均有其特殊的对称性。

## 7、晶体的稳定性

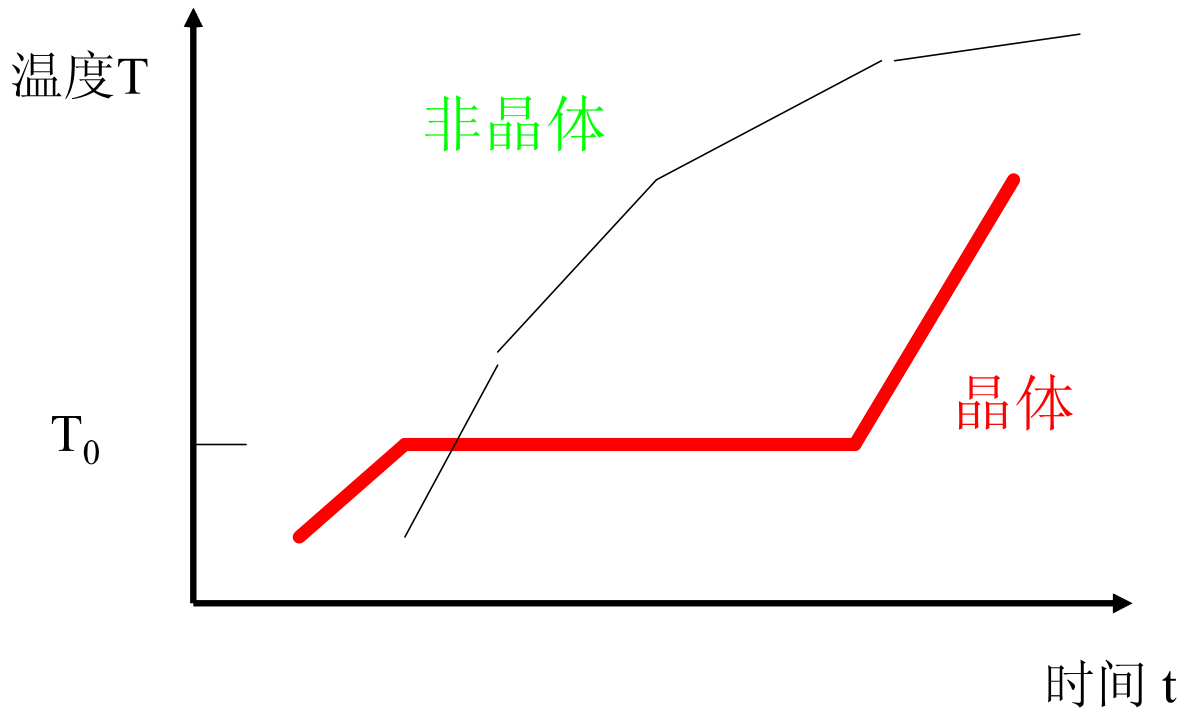
从气态、液态、非晶态等过渡到晶态时都要**放热**；

从晶态过渡到气态、液态、非晶态等时都要**吸热**；

与同种物质的其他形（气态、液态、非晶态、等离子态等）相比，晶体的内能最小、最稳定。

晶体具有固定的熔点，而非晶体则没有固定的熔点。

# 第一章 晶体结构



## 1.2 空间点阵(space latt)

**结构基元**（**structural motif, or basis**）——化学组成、空间结构、排列取向、周围环境相同的原子、分子、离子或离子团的集合。

基元可以是一个原子  
如铝、铁、铜等晶体

可以是多个原子，  
如 $\alpha$ -Mn晶体有26个原子

但基元一般不等于化学组成的基本单位。  
如聚乙烯  $-\text{CH}_2-$   $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

**A lattice is a regular periodic array of points in space, or in three-dimensions.**

**点阵 (lattice)** — 在空间任何方向上均为周期排列的无限个全同点的集合

**理想晶体是由粒子按照排列在由三个不共面的基本矢量 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 所组成的点阵上的。**



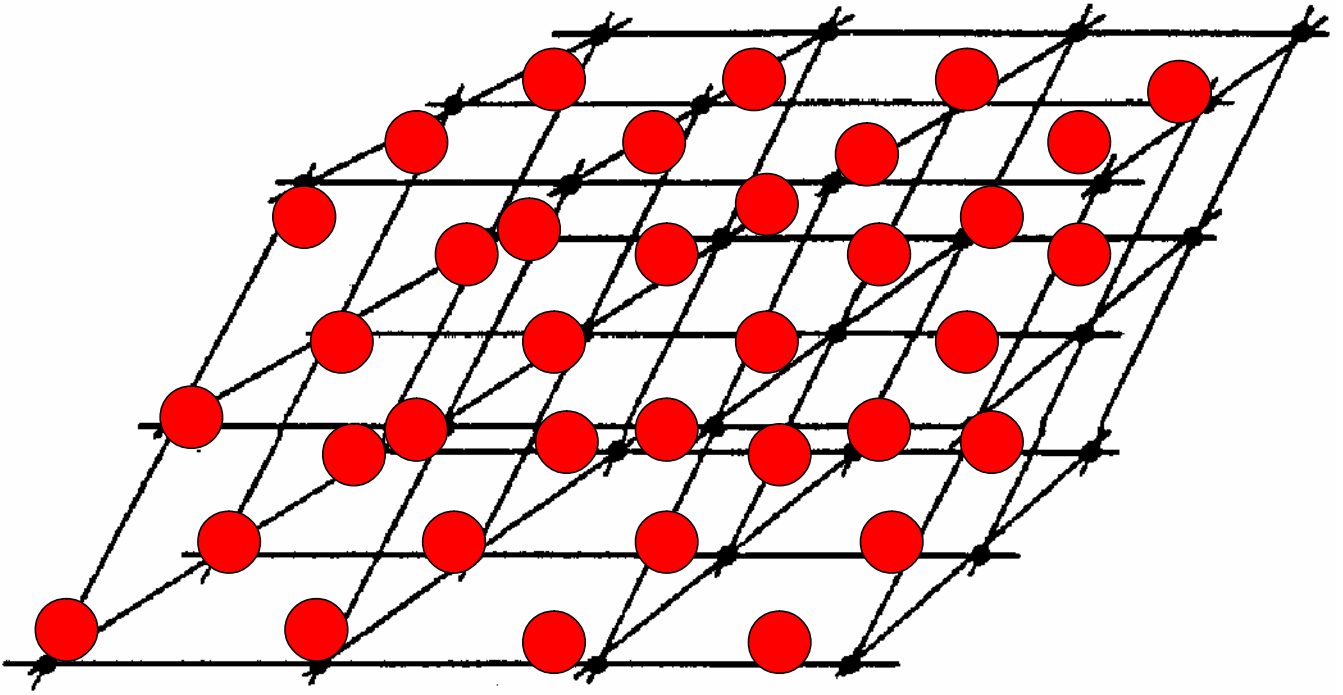


图1.3 晶体的空间点阵

点阵中的每一个点均有相同的环境.

一维、二维、三维点阵分别称为直线点阵、平面点阵和空间点阵 (**Space Lattice**)

**A net a regular periodic array of points in plane, or in two-dimensions.**

点阵是数学抽象

晶体结构=空间点阵+基元

当从点阵中任一点 $\mathbf{r}$ 去观察粒子的排列时，与从点阵中另外一点 $\mathbf{r}'$ 去观察粒子的排列是完全一样的。

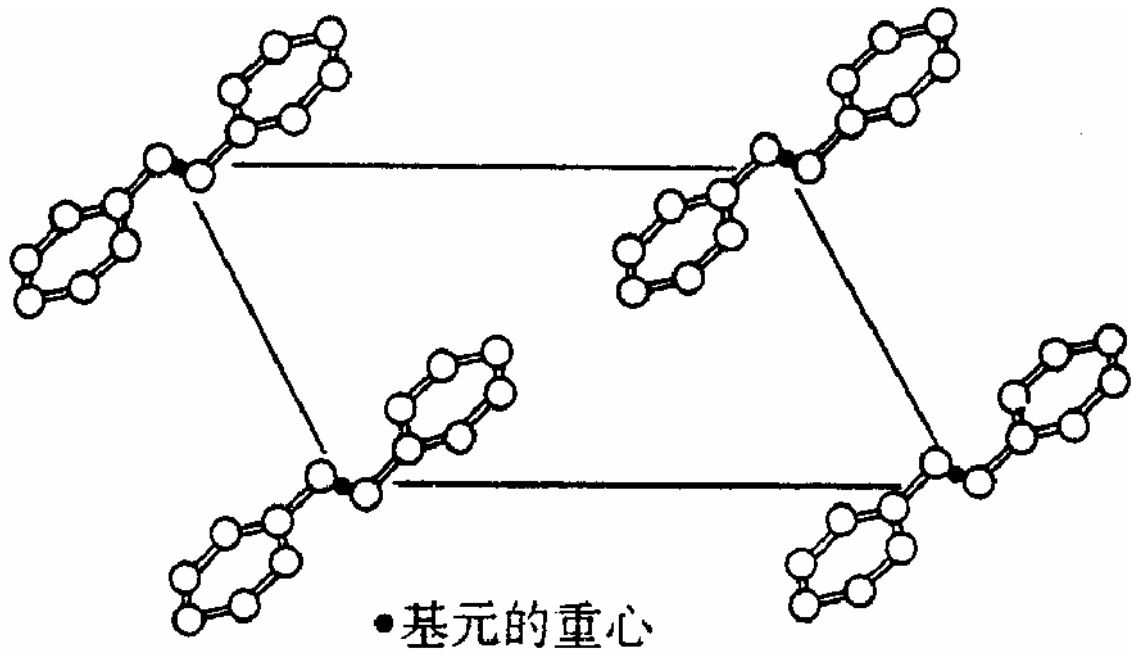


图1.4 格点示意图

## 点阵的描述

空间点阵可以用平移矢量  $\mathbf{T}$   
(**translation vector**) 描述

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$$

$u, v, w$  为任意整数,  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  为平移基矢

$u, v, w$  中有两个为零则是直线点阵

$u, v, w$  中有一个为零是则平面点阵

按平移矢量  $\mathbf{r}$  对点阵进行整体平移后，新点阵与原点阵不可辨别。

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{T} = \mathbf{r} + u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2 + w\mathbf{a}_3$$

令  $u, v, w$  取一切整数，则由  $\mathbf{r}'$  所组成的空间中的无穷多个点就组成了一个空间点阵。

**To describe a crystal, there are three important questions to answer:**

**1. What is the lattice?**

**2. What choice of  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  do we wish to make ?**

**3. What is the basis?**

**More than one lattice is always possible for a given structure, and more than one set of axes is always possible for a given lattice.**

**点阵多样性；晶轴多样性**

**The basis is identified once these choices have been made.**



可以把空间点阵划分成若干大小、形状相同的平行六面体——点阵晶胞

划分原则（**Bravais Rule**）——

- 1、应充分反映点阵的对称性
- 2、格子直角应尽可能多
- 3、所包括的阵点数应尽可能少

## 1.2.3 原胞与晶胞

如果以基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为边构成平行六面体，则整个晶体可以由这些平行六面体在空间无限重复排列构成固体物理学中的**初基原胞**或简称**原胞**（**primitive lattice cell or primitive cell**）。

这种最小的重复单元晶胞的空间坐标表示法：

三个晶轴的  
单位矢量的  
大小 $a$ 、 $b$ 、 $c$   
三个晶轴之  
间的夹角  
 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$

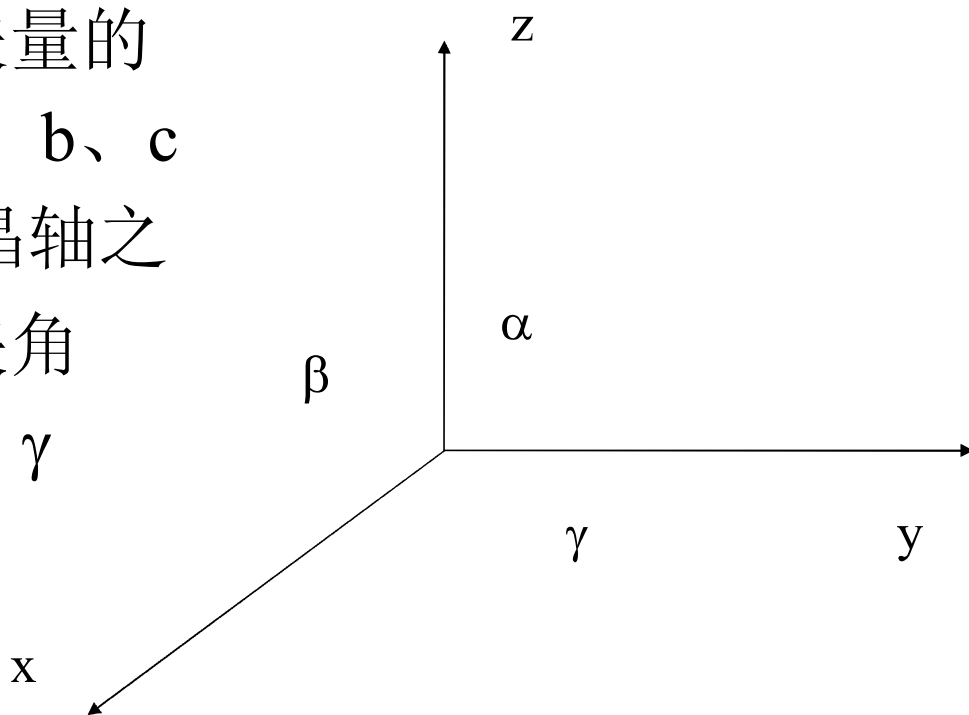


图1 晶胞的空间坐标表示法

**A primitive cell is a minimum-volume cell.**

**There is always one lattice point per primitive cell.**

但是，晶体既有微观结构的周期性，又有宏观对称性。

为了使原胞既能反映微观周期性的特点，又能反映宏观对称性的特点

在结晶学中，常选取最小单元的几倍为原胞，称为**结晶学原胞**或**晶胞**（**conventional cell**）

## 1.3 晶格的周期性

### 1.3.1 布拉维格子的定义

如果晶格只由一种原子构成，且基元是一个原子，则原子中心与阵点重合，这种晶格称为**布拉维格子**。

**布拉维格子的特点是每个原子四周的情况完全一样。**

布拉维格子可以看成是矢量：

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

的全部端点的集合

$n_1, n_2, n_3$ 为整数，

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是三个不共面的矢量，称为  
**布拉维**格子的基矢， $\mathbf{R}_n$ 称为**布拉维**格  
子的格矢，其端点称为格点。

**布拉维**格子的所有格点的周围环境是相同，在几何上是完全等价的。

由于A，B格点不等价而不属于**布拉维**格子。如将A，B两点看作基元，由它重复排列形成的网格构成**布拉维**格子。

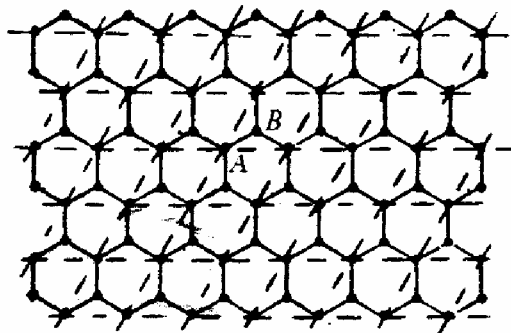


图1.4 二维蜂房点阵



布拉维格子是一个无限延展的理想点阵，它忽略了实际晶体中表面、结构缺陷的存在，以及 $T \neq 0$ 时原子瞬时位置相对于平衡位置小的偏离。

但它反映了晶体结构中原子周期性的规则排列，或所具的平移对称性，即平移任一格矢 $R\mathbf{n}$ ，晶体保持不变的特性，是实际晶体的一个理想的抽象。

## 1.3.2 一维布拉维格子

一维布拉维格子是由一种原子组成的无限周期性线列。

所有相邻原子间的距离均为 $a$ 。

一维布拉维格子的周期性可用数学式表述为：

$$\Gamma(x + na) = \Gamma(x)$$

式中， $a$ 是周期， $n$ 是整数，代表晶格内任一点 $x$ 处的一种物理性质。

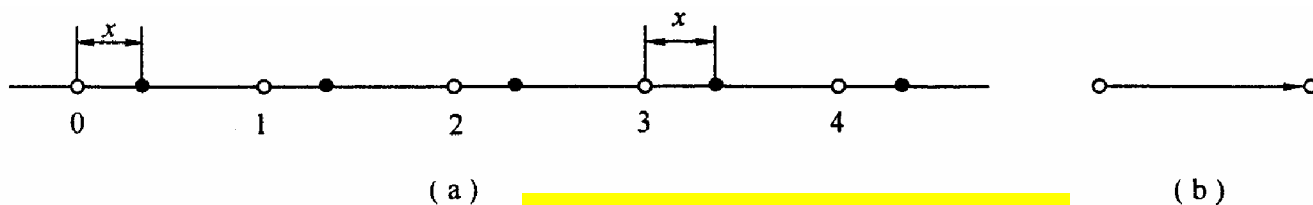


图1.5 一维布拉维格子

### 1.3.3 一维复式格子

如果晶体基元中包含两种或两种以上的原子，则每个基元中，相应的同种原子各自构成与格点相同的网络，这些网络之间有相对的位移，从而形成了复式格子。

复式格子中原子团的中心与阵点重合。

复式格子可以看成是由若干个相同的布拉维格子相互位移套构而成的。

一般地，对于由 $n$ 种原子所构成的一维晶格，每个原胞包含 $n$ 个原子。

# 第一章 晶体结构

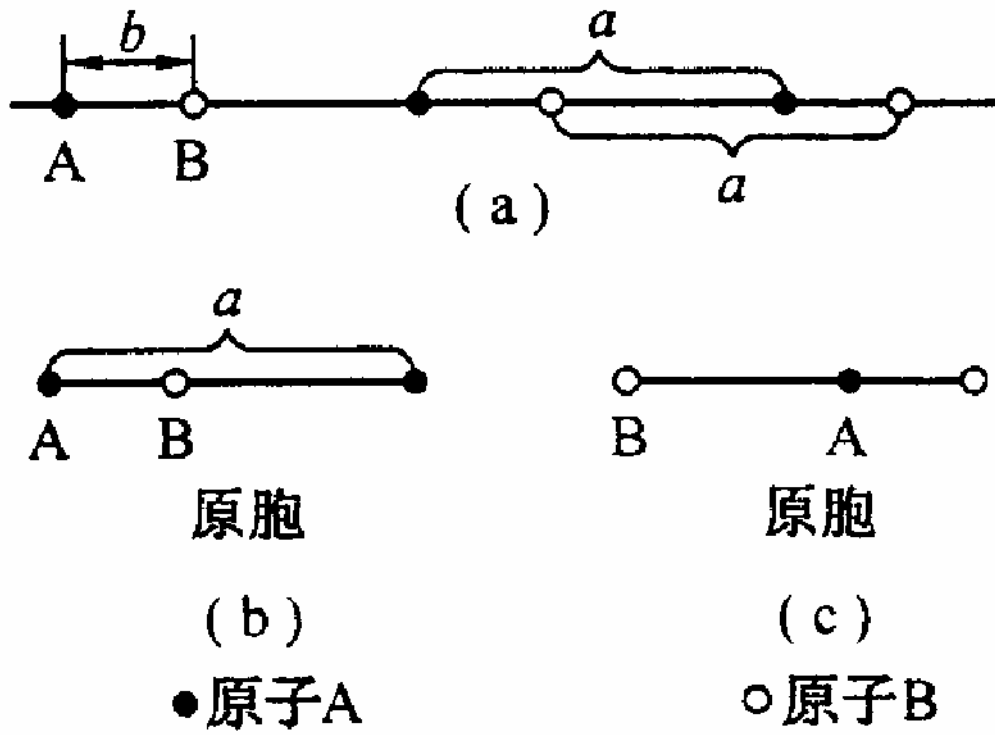
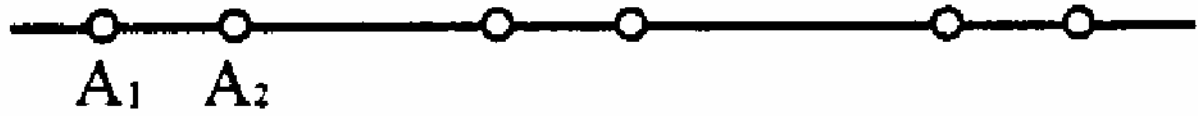


图1.6 一维复式格子

需要注意的是，即使是由同一种原子构成的晶体，原子周围的情况也并不一定完全相同。

在图1.7 (a) 中， $A_1$ 周围情况和 $A_2$ 周围情况不同。每个原胞中包含两个原子， $A_1$ 和 $A_2$ 组成一个基元。

对于一维复式格子，每个原胞内部及其周围的情况相同，式 (1.1) 仍能概括这种晶格周围性的特征。

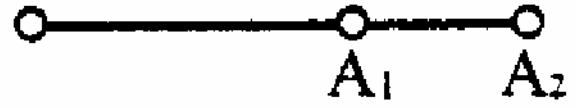


(a)



原胞

(b)



原胞

(c)

图1.7 同种原子组成的复式格子



## 1.3.4 三维情况的原胞

对任一三维晶格，习惯上常取三个不共面的最短格矢 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 为基矢组成平行六面体构成原胞，其体积为：

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$$

原则上，基矢的取法并不唯一，因此，原胞的取法也不唯一。但无论如何选取，**原胞均有相同的体积。**

对于布拉维格子，原胞只包含一个原子；

对于复式格子，原胞中的包含的原子数目正是每个基元中原子的数目。

在三维情况下，晶格的周期性也可以用式(1.1)表述：

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3)$$

式中 $l_1$ 、 $l_2$ 和 $l_3$ 是整数， $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 是基矢。

原胞中任一处 $\mathbf{r}$ 的物理性质，同另一个原胞中相应处的物理性质相同。

## 1.3.5 三维布拉维晶胞

布拉维晶胞实际上是一种对称化晶胞，选取布拉维晶胞的原则是：

(1) 选择的平行六面体应能代表整个空间点阵的对称性。

(2) 平行六面体中有尽可能多的相等的棱和角。

(3) 平行六面体中有尽可能多的直角。

(4) 在满足上述三条件下，选取体积最小的平行六面体。

结晶学中，属于立方晶系的布拉维胞有简单立方、体心立方和面心立方三种，如图1.9所示。

立方晶系的三个基矢长度相等，且互相垂直

$$\mathbf{a} = \mathbf{b} = \mathbf{c}, \mathbf{a} \perp \mathbf{b}, \mathbf{b} \perp \mathbf{c}, \mathbf{c} \perp \mathbf{a}$$

布拉维原胞的基矢沿晶轴方向，取晶轴作为坐标轴，用 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 表示坐标系的单位矢量。

书中图1-8，1—9为立方晶系的布拉维原胞和晶胞的示意图。

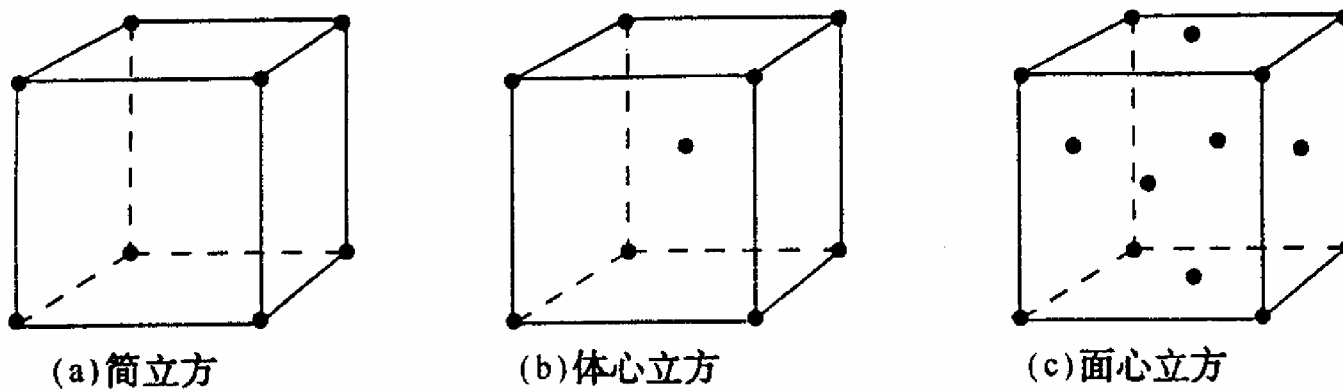


图1.8 立方晶系布拉维原胞

### 1. 简立方

原子位于边长为 $a$ 的立方体的8个顶角上。每个原子为8个晶胞所共有，对一个晶胞的贡献只有 $1/8$ ；晶胞的8个顶点上的原子对一个晶胞的贡献恰好是一个原子，这种布拉维晶胞只包含一个原子，即对于简立方，原胞和晶胞是一致的。



# 第一章 晶体结构

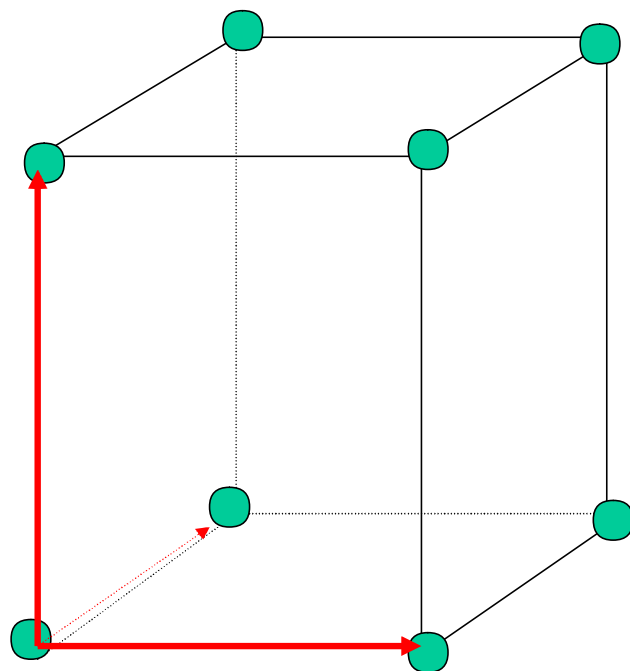


图3 简单立方的布拉维原胞示意图

简立方原胞的基矢为：

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}, \quad \mathbf{a}_3 = a\mathbf{k}$$

## 2.体心立方

除立方体顶角上有原子外，还有一个原子在立方体的中心，故称为体心立方。将体心立方沿体对角线平移，可知顶角和体心上原子周围的情况相同。由于晶胞中包含两个原子，而固体物理要求布拉维原胞中只包含一个原子，因此原胞采用如图1.9 (a) 的方法选取。

# 第一章 晶体结构

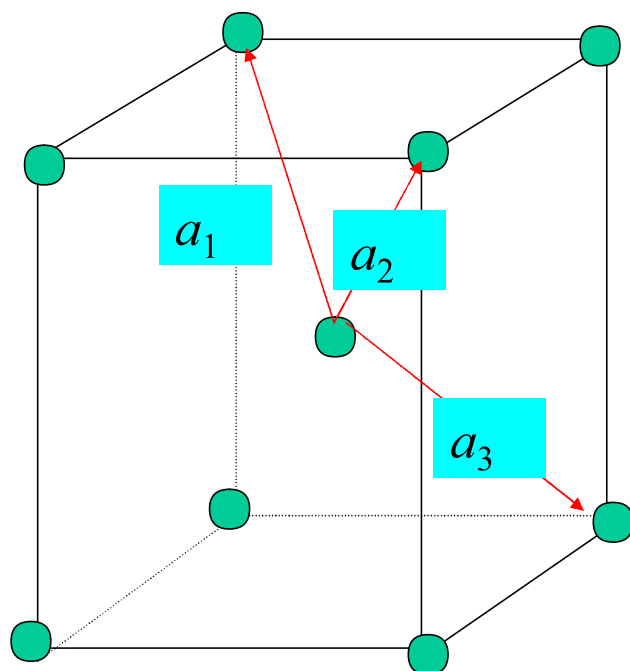


图9 (a) 体心立方的布拉维原胞示意图

## 第一章 晶体结构

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

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

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

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{2} a^3$$

$a$ 是晶胞的边长，又称晶格常数。

因为晶胞包含两个原子或对应两个格点，原胞包含一个原子或对应一个格点，因而原胞体积为晶胞体积的一半。

## 3. 面心立方

这种结构除顶角上有原子外，在立方体的六个面的中心处还有6个原子，故称为面心立方。

沿面的对角线平移面心立方结构，可以证明面心处原子与顶角处原子周围的情况相同。每个面为两个相邻的晶胞所共有，因此面心立方的晶胞具有4个原子。

# 第一章 晶体结构

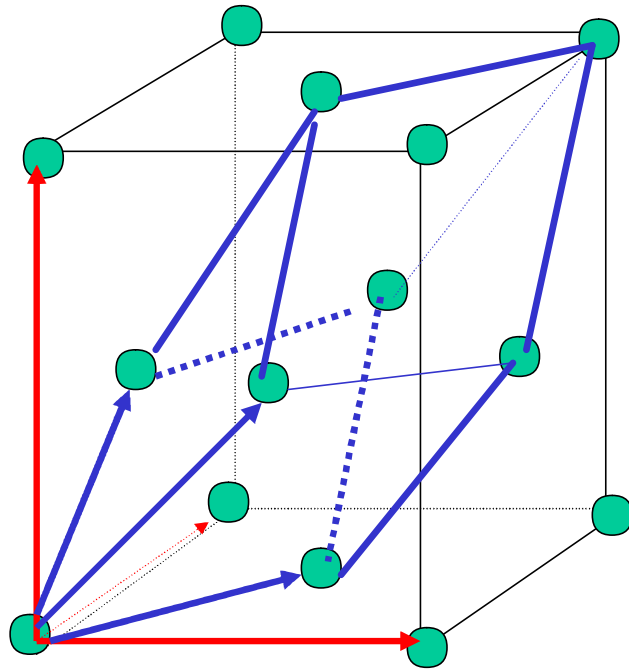


图2 面心立方的**布拉维**原胞和晶胞示意图



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

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

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

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4} a^3$$

原胞中只包含一个原子

## 4. 布拉维原胞

法国晶体学家Bravais（1811~1863）在考虑了对称性的情况下，用数学方法证明空间点阵只有14种：7种初基点阵和7种有心点阵。

根据对称性，这14种布拉维晶格（Bravais Lattice）可以分为七大类或七大晶系（crystal system）、三十二种点群。

# 第一章 晶体结构

对称性	晶系	布拉维晶胞类型	符号
低级	三斜 ( <b>triclinic</b> ) $a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	<b>P</b>
	单斜( <b>monoclinic</b> ) $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	简单单斜 底心单斜	<b>P</b> <b>C</b>
中级	正交 ( <b>orthorhombic</b> ) $a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	<b>P</b> <b>C</b> <b>I</b> <b>F</b>

# 第一章 晶体结构

对称性	晶系	布拉维晶胞类型	符号
中级	四方 ( <b>tetragonal</b> )	简单四方 体心四方	<b>P</b> <b>I</b>
	$a=b \neq c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 六方( <b>hexagonal</b> ) $a=b \neq c;$ $\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$	简单六方	<b>P</b>
	三方 ( <b>rhombohedral</b> ) $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	简单三方	<b>R</b>

# 第一章 晶体结构

对称性	晶系	布拉维晶胞类型	符号
高级	立方 ( <b>cubic</b> ) $a=b=c; \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	<b>P</b> <b>I</b> <b>F</b>

平均结点数为**1**的称为初基胞或简单胞，记作**P**。

平均结点数大于或等于**2**的称为非初基胞。

处于六面体中心的称为体心胞，记作**I**；  
如果四边形中心各有一个点，称为面心胞，记作**F**；

只有上、下层中心各一个结点称为底心胞；

如果底心面相应的轴是**c**轴，则记作**C**；

相应的轴是**b**轴，记作**B**；

相应的轴是**a**轴，则记作**A**。



三角晶系的晶胞为一类，记作***R***。

在标记晶体结构类别时，经常采用**P**、**I**、**F**、**R**、**C**（或**A**，或**B**）等布拉维点阵符号（**Bravais Lattice Notation**, 简写为**BLN**）。

由于选取布拉维晶胞时尽量考虑了对称性，所以在计算一些结晶学参数时可以简化公式，分析计算也较方便，它已是人们历来惯用的体系。

现在绝大多数的晶体结构数据就是按这个体系整理出来的。

## 6. W-S原胞

在能带计算中也常选用另外一种原胞，即维格纳-赛茨（**Wigner-Seitz**）原胞，简称**WS**原胞。**WS**原胞是以晶格中某一格点为中心，作其与近邻的所有格点连线的垂直平分面，这些平面所围成的以该点为中心的凸多面体即为该点的**WS**原胞。

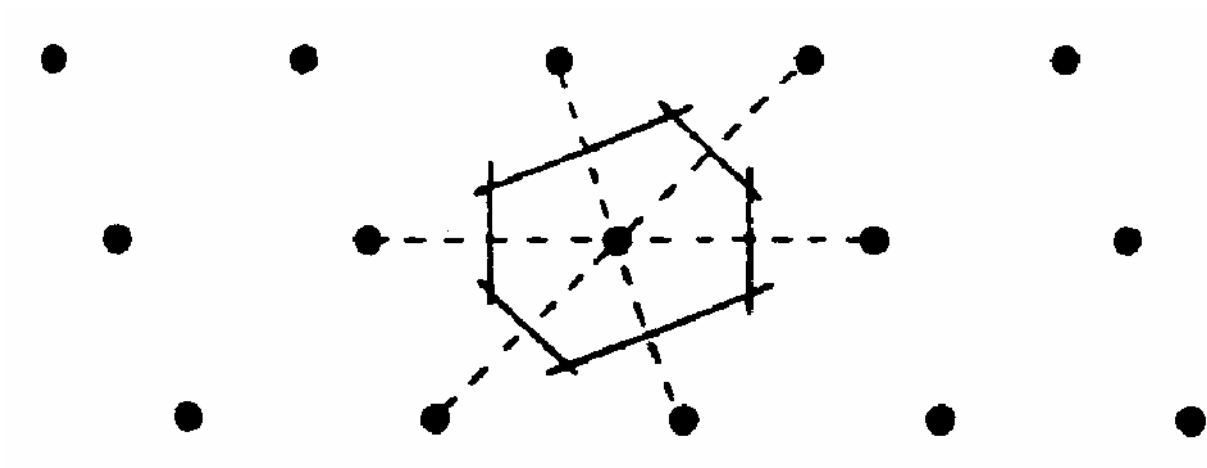


图1.11 一个格点的WS原胞

由于WS原胞的构造中不涉及对基矢的任何特殊选择，因此，它与相应的布拉维晶胞有完全相同的对称性，又称对称化原胞。

## 1.3.6 晶胞的几何特性

对于各种晶胞，一般要用以下九个几何特性参数进行表征：

以立方晶系为例

# 第一章 晶体结构

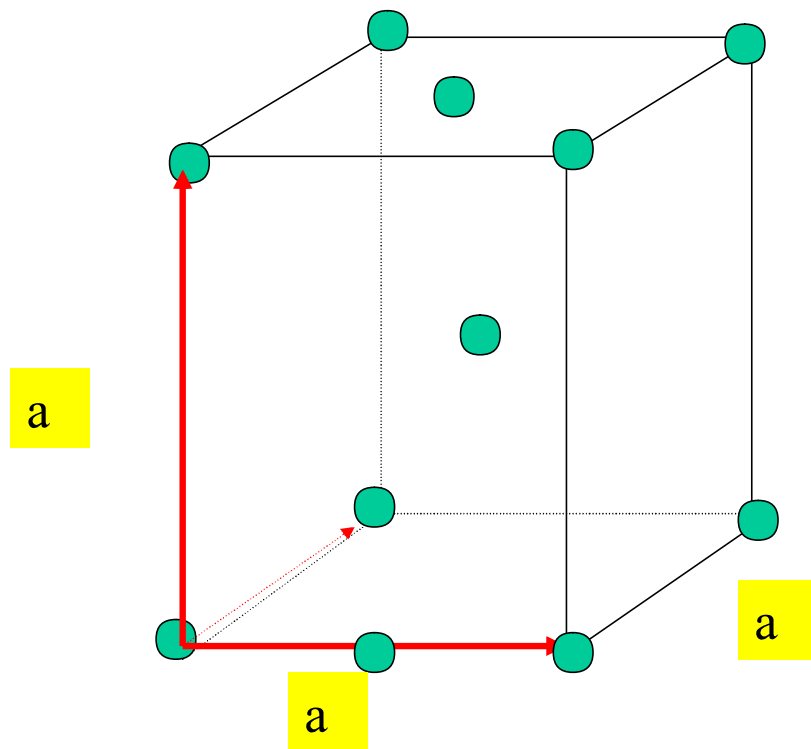


图5 立方晶系的晶胞原子位置示意图

## 1、晶胞体积 (volume)

对立方晶系，如晶胞边长为 $a$ ，则有

$$V=a^3$$



## 2、晶胞内原子数(atom numbers) (或格点数 lattice points)

对立方晶系：

顶角的原子是与八个晶胞共用的，故每个晶胞内只计算 $1/8$ 个原子；

棱边的原子是与四个晶胞共用的，故每个晶胞内只计算 $1/4$ 个原子；

面心的原子是与两个晶胞共用的，故每个晶胞内只计算 $1/2$ 个原子；

体心的原子只属于晶胞本身的，故每个晶胞内可计算 $1$ 个原子；

### 3、原胞体积 (volume of primitive cell)

原胞体积=晶胞体积/晶胞内原子数

如简单立方，晶胞体积 $a^3$  晶胞内原子数1  
则原胞体积为 $a^3 / 1 = a^3$

而体心立方，晶胞体积 $a^3$  晶胞内原子数2  
则原胞体积为 $a^3 / 2 = (1/2) a^3$

#### 4、单位体积原子数（格点数）

单位体积原子数=晶胞内原子数/晶胞体积

如简单立方，晶胞内原子数1，晶胞体积 $a^3$   
则单位体积原子数为  $1/a^3$

## 5、最近邻原子数

(**number of nearest neighbors**)

一个原子附近相距的距离最短的原子的个数

越大，原子排列越密集。

如简单立方，最近邻原子数为**6**

体心立方，最近邻原子数为**8**

面心立方，最近邻原子数为**12**

## 6、最近邻原子间距 (nearest-neighbor distance)

一个原子附近最近邻原子相距的距离  
越大，原子排列越稀疏。



如简单立方，最近邻原子间距为 **$a$**

体心立方，最近邻原子间距为 **$0.866a$**

面心立方，最近邻原子间距为 **$0.707a$**

## 7、次近邻原子数

**(number of second neighbors)**

一个原子附近相距的距离第二短或次短的原子的个数

如简单立方，次近邻原子数为**12**

体心立方，次近邻原子数为**6**

面心立方，次近邻原子数为**6**

## 8、次近邻原子间距

(**second neighbor distance**)

一个原子附近次近邻原子相距的距离

如体心立方，次近邻原子间距为 $a$

面心立方，次近邻原子间距为 $a$

9、堆垛因子(或致密度)  
(packing factor)

$$\text{堆垛因子 } \eta = \frac{\text{晶胞内原子的体积}}{\text{晶胞的体积}}$$

例：计算简单立方晶胞的堆积因子

解：∵ 简单立方晶胞的体积为 $a^3$ ，  
晶胞内有一个原子，设原子半径为 $0.5a$

$$\therefore \eta = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} a\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.524$$

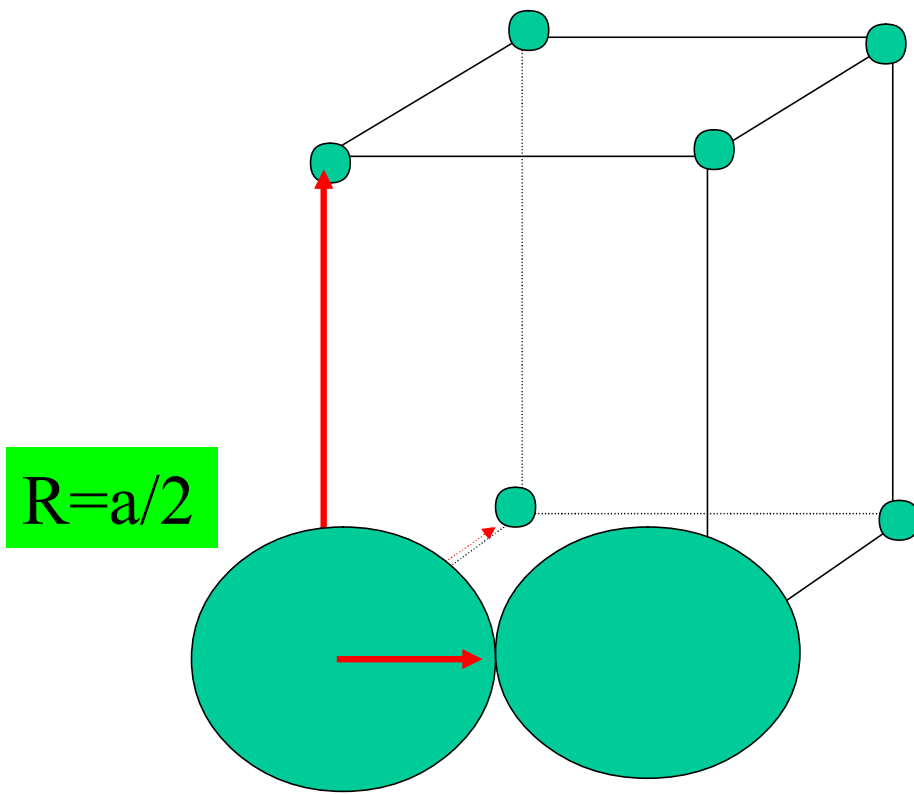


图6 简单立方的布拉维原胞示意图



作业：

- 1、阅读《Introduction of Solid State Physics》P.1~P.20
- 2、教材书P.35, 题1.3
- 3、试计算面心立方和体心立方的堆积因子
- 4、绘出面心立方的晶胞和原胞示意图。
- 5、试绘出二维正方晶格的W-S原胞，设边长为 $a$ 。