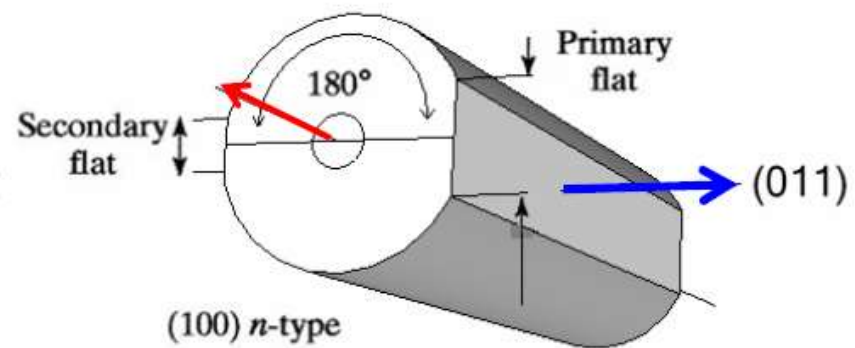
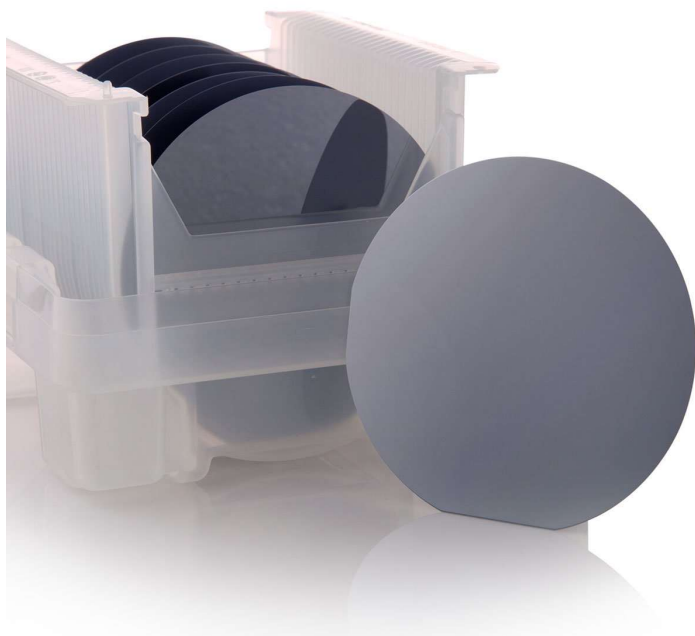
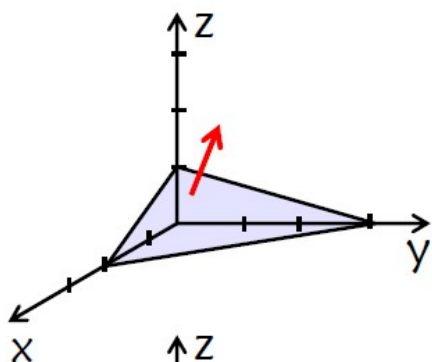


硅片中的晶向



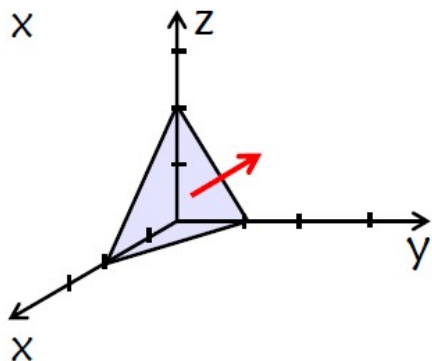
怎样计算 (100) 和 (011) 的夹角？

计算任意两个晶面的夹角



晶面1法向的单位矢量:

$$N_1 = (h_1 \vec{a} + k_1 \vec{b} + l_1 \vec{c}) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}$$



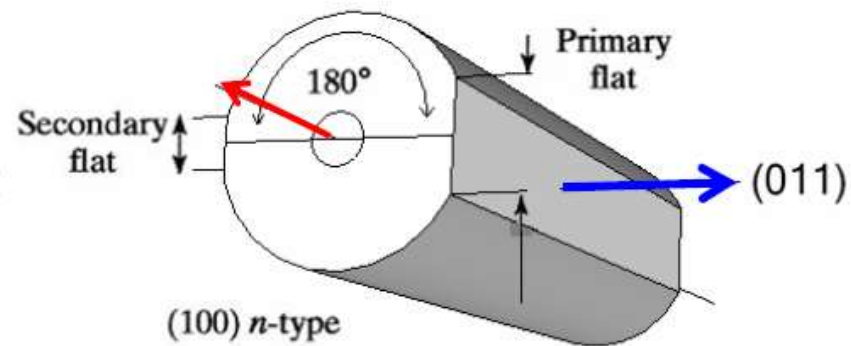
晶面2法向的单位矢量:

$$N_2 = (h_2 \vec{a} + k_2 \vec{b} + l_2 \vec{c}) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}$$

$$\cos(\theta) = N_1 \bullet N_2$$

$$= (h_2 h_1 + k_2 k_1 + l_2 l_1) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}$$

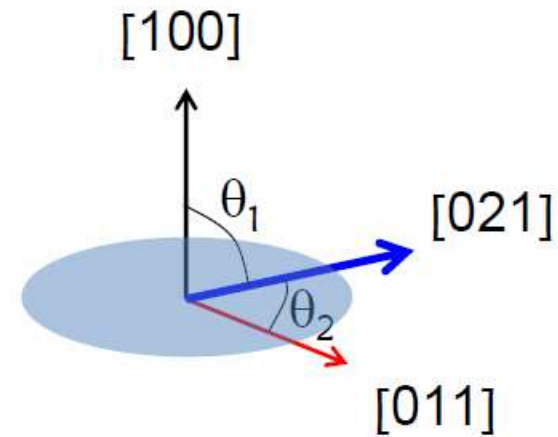
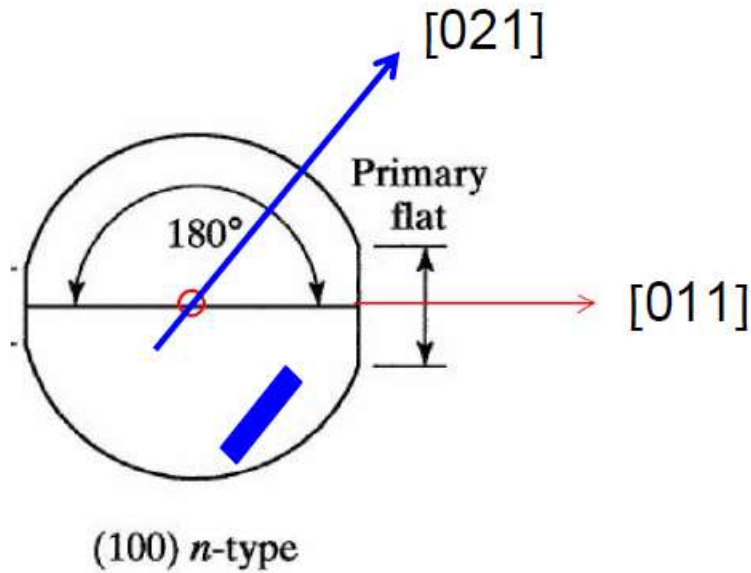
计算 (100) 和 (011) 的夹角



$$\cos(\theta) = (1 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 1) / (\sqrt{1} \times \sqrt{2}) = 0$$

so $\theta = 90$ degrees (100) 和 (011) 垂直

例题：在硅片内找到[021]晶向



$$\cos(\theta_1) = (1 \times 0 + 0 \times 2 + 0 \times 1) / (1 \times \sqrt{5}) = 0, \text{ so } \theta_1 = 90^\circ$$

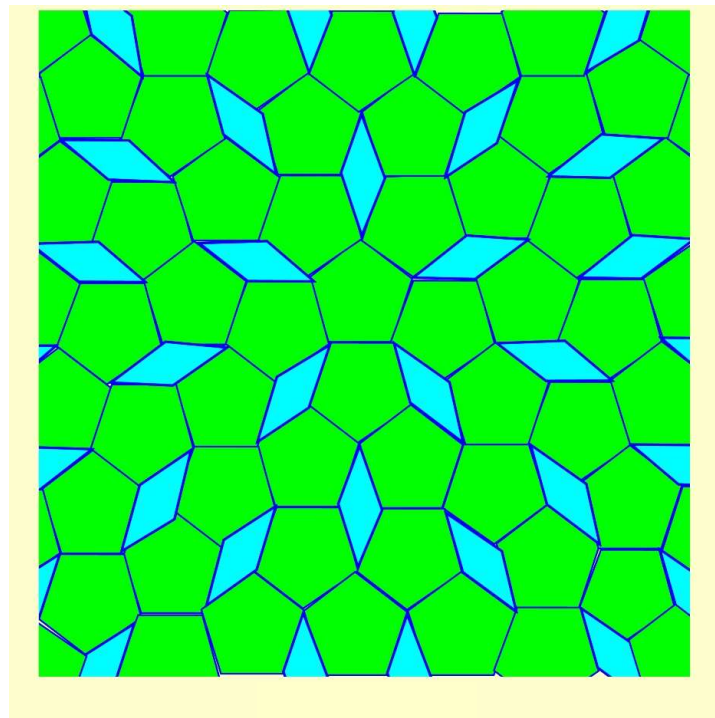
$$\cos(\theta_2) = (0 \times 0 + 2 \times 1 + 1 \times 1) / (\sqrt{5} \sqrt{2}), \text{ so } \theta_2 = 18.5^\circ$$

点群 —— 以10种对称素为基础组成的对称操作群

十种对称素 1, 2, 3, 4, 6
 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

—— 长方形、正三角形、正方形和正六方形可以在平面内周期性重复排列

—— 正五边形及其它正n边形则不能作周期性重复排列



理论证明由10种对称素只能组成32种不同的点群

—— 晶体的宏观对称只有32个不同类型

C_1

—— 不动操作，只含一个元素，表示没有任何对称性的晶体

回转群 C_n

只包含一个旋转轴的点群 C_2, C_3, C_4, C_6 —— 4个

—— 下标表示是几重旋转轴

双面群 D_n

包含一个n重旋转轴和n个与之对应的二重轴的点群

D_2, D_3, D_4, D_6 —— 4个

O_h 群 —— 立方点群, 含有48个对称操作

T_d 群 —— 正四面体点群, 含有24个对称操作

O 群 —— 立方点群 O_h 的24个纯转动操作

T 群 —— 正四面体点群 T_d 的12个纯转动操作

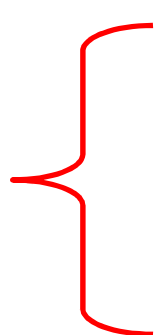
T_h 群 T 群加上中心反演

点对称操作加上平移操作构成空间群。全部晶体构有230种空间群, 即有230种对称类型。

§1.7 晶格的对称性

- 32种点群描述的晶体对称性
- 对应的只有14种布拉伐格子
- 分为7个晶系
- 单胞的三个基矢 \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} 沿晶体的对称轴或对称面的法向，在一般情况下，它们构成斜坐标系

三个晶轴之间的夹角


$$\begin{aligned}\angle(\vec{b}, \vec{c}) &= \alpha \\ \angle(\vec{c}, \vec{a}) &= \beta \\ \angle(\vec{a}, \vec{b}) &= \gamma\end{aligned}$$

1.三斜晶系: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$ 简单三斜(1)

2.单斜晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ 简单单斜(2) 底心单斜(3)

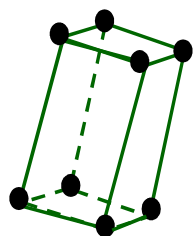
3.三角晶系: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$ 三角(4)

4.正交晶系: $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简单正交(5), 底心正交(6)
体心正交(7), 面心正交(8)

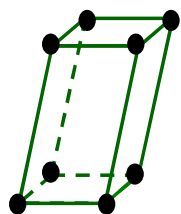
5.四角系: $a = b \neq c$
(正方晶系) $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简单四角(9), 体心四角(10)

6.六角晶系: $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$ 六角(11)

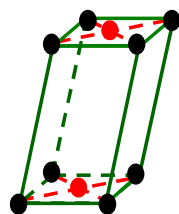
7.立方晶系: $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 简立方(12), 体心立方(13),
面心立方(14)



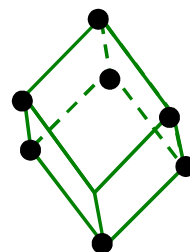
简单三斜
(1)



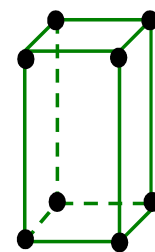
简单单斜
(2)



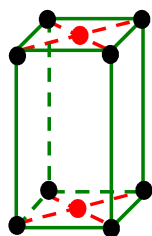
底心单斜
(3)



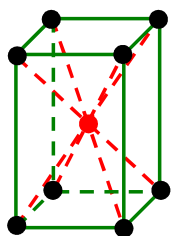
三角
(4)



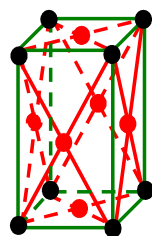
简单正交
(5)



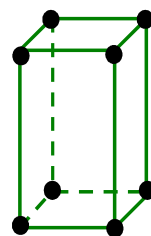
底心正交
(6)



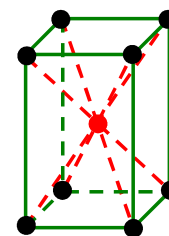
体心正交
(7)



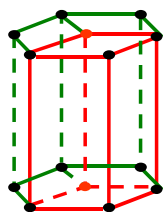
面心正交
(8)



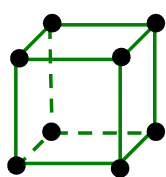
简单四角
(9)



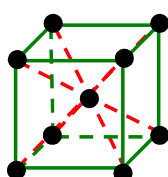
体心四角
(10)



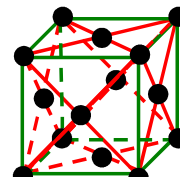
六角
(11)



简立方
(12)



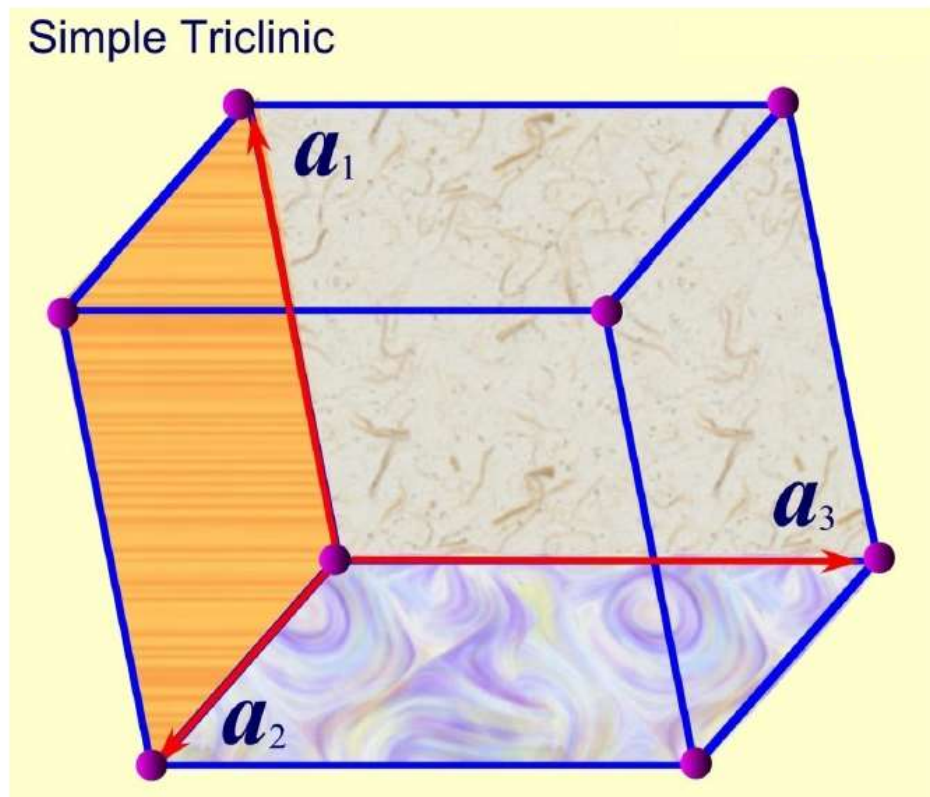
体心立方
(13)



面心立方
(14)

1) 简单三斜

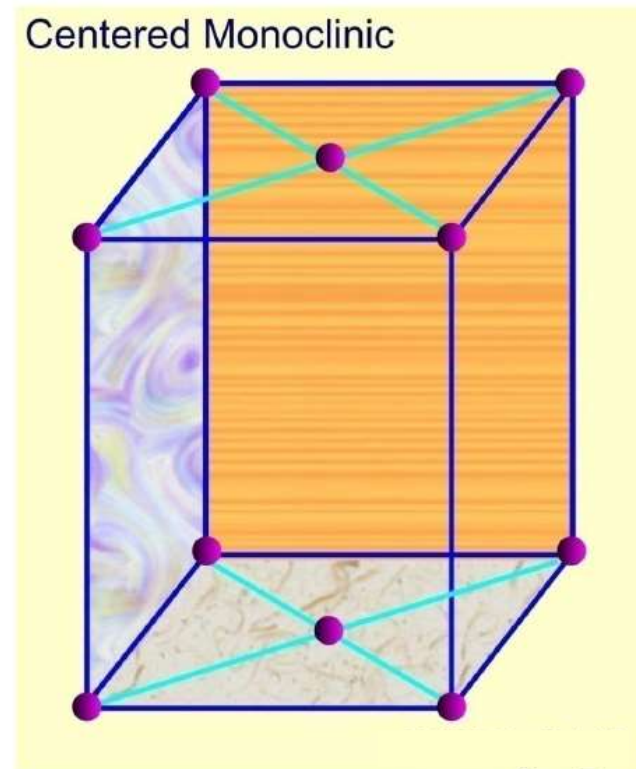
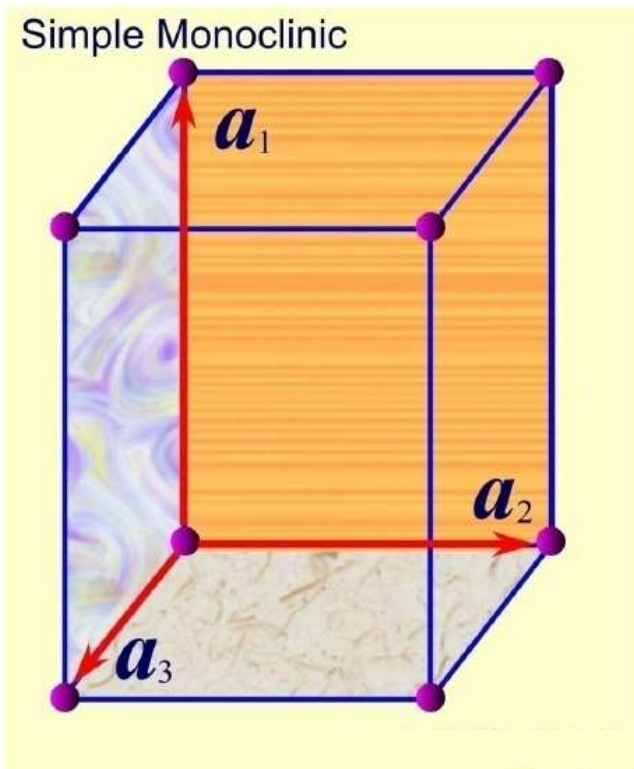
$$a_1 \neq a_2 \neq a_3 \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$



$$C_1, C_s$$

2) 简单单斜 $a_2 \perp a_1, a_3$

3) 底心单斜 $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ C_2, C_s, C_{2h}



4) 简单正交

5) 底心正交

6) 体心正交

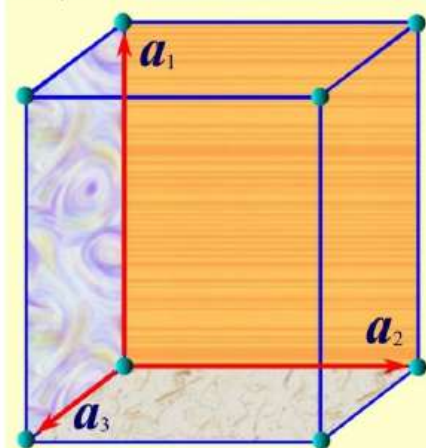
7) 面心正交

$$a_1 \neq a_2 \neq a_3$$

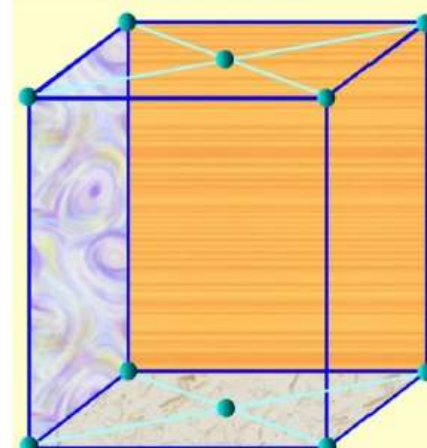
$$a_1 \perp a_2 \perp a_3$$

$$D_2, C_{2v}, D_{2h}$$

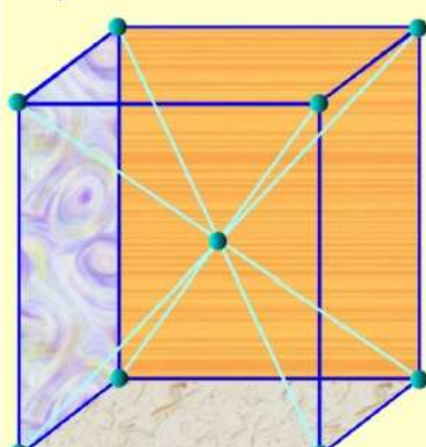
Simple Orthorhombic



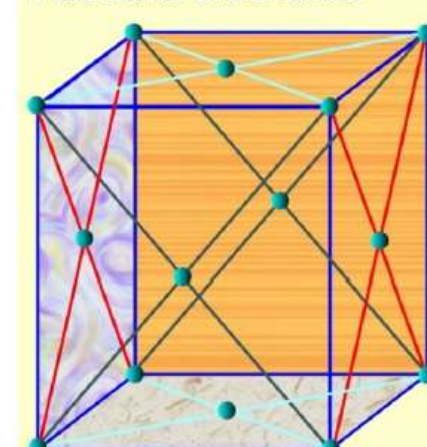
Centered Orthorhombic



Body Center Orthorhombic



Face Center Orthorhombic

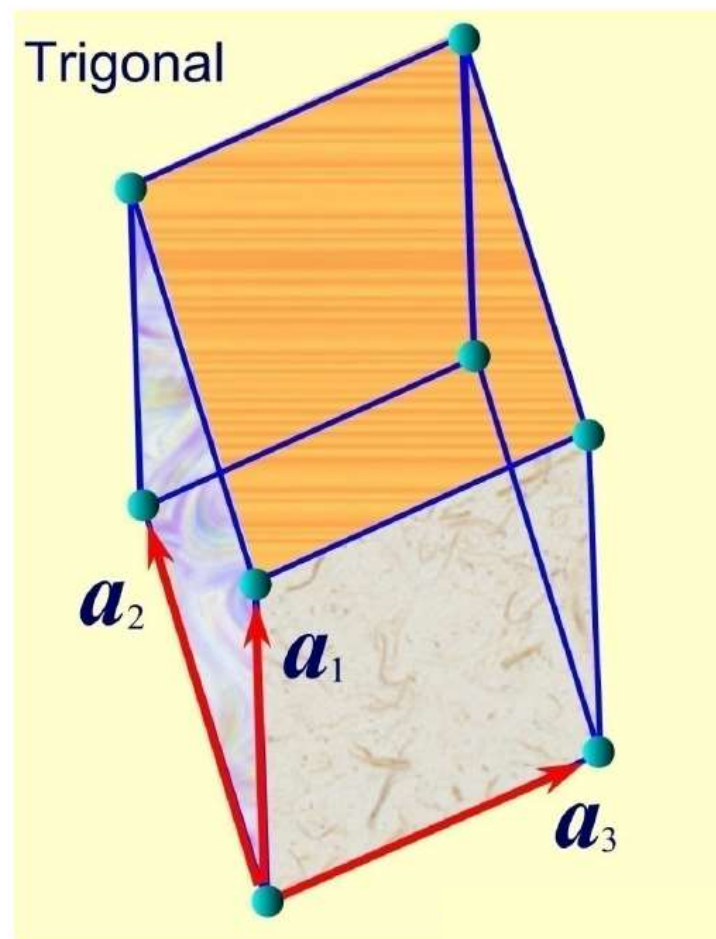


8) 三角

$$a_1 = a_2 = a_3$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$$

$$C_3, S_6, D_3, C_{3v}, D_{3d}$$



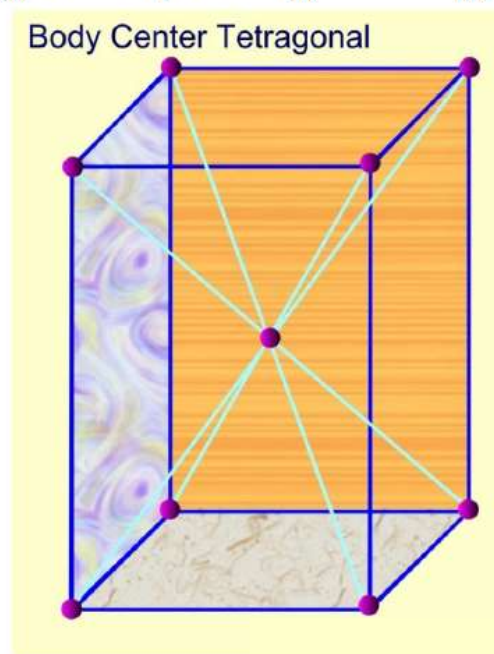
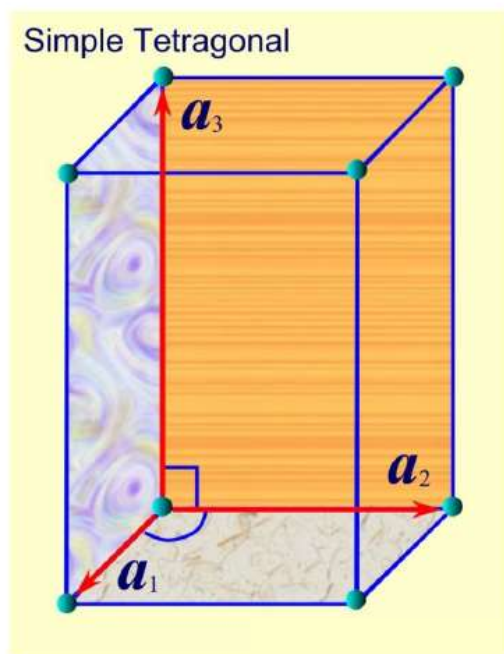
9) 简单四方 (四角)

$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

10) 体心四方 (四角)

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

$$C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{4h}, S_4, D_{2d}$$



11) 六角

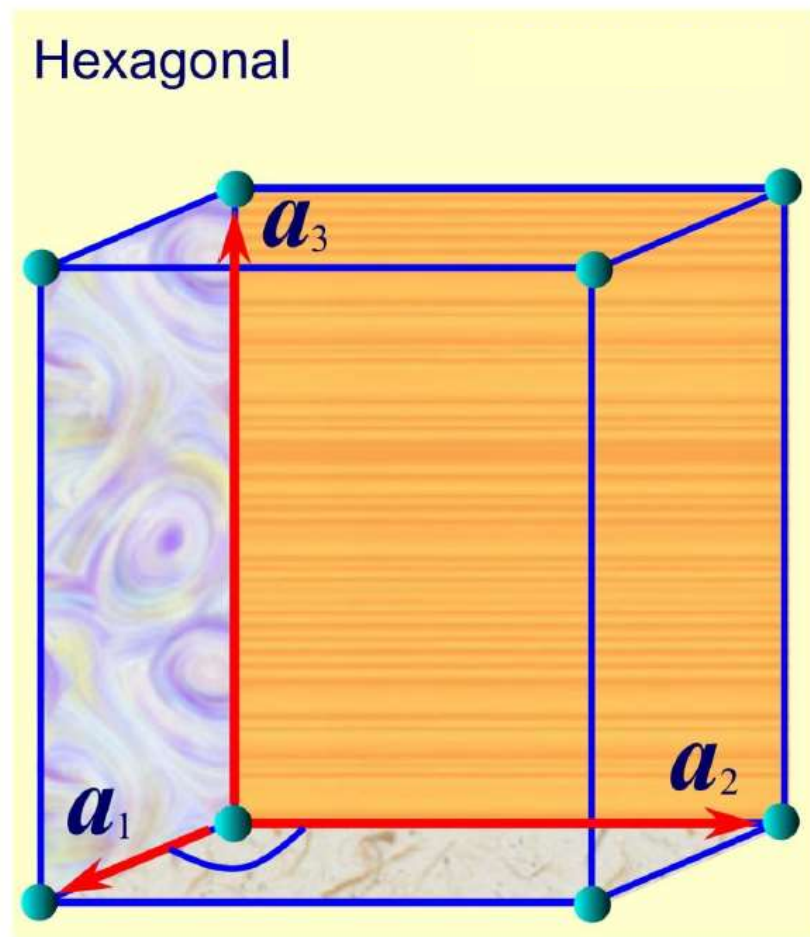
$$a_1 = a_2 \neq a_3$$

$$a_3 \perp a_1, a_2$$

$$\angle a_1 a_2 = 120^\circ$$

$$C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v}$$

$$D_{6h}, C_{3h}, D_{2h}$$



12) 简立方

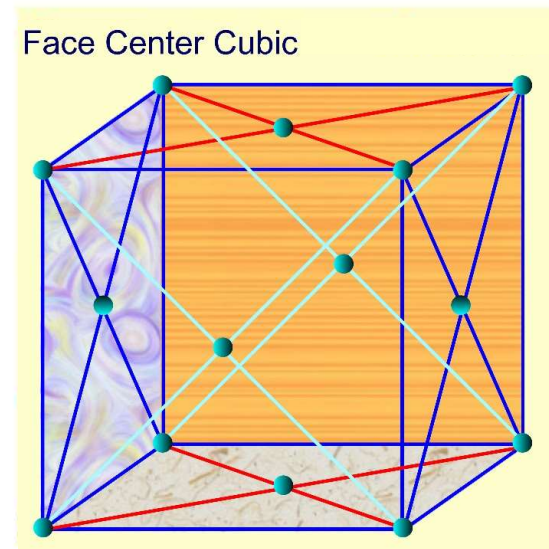
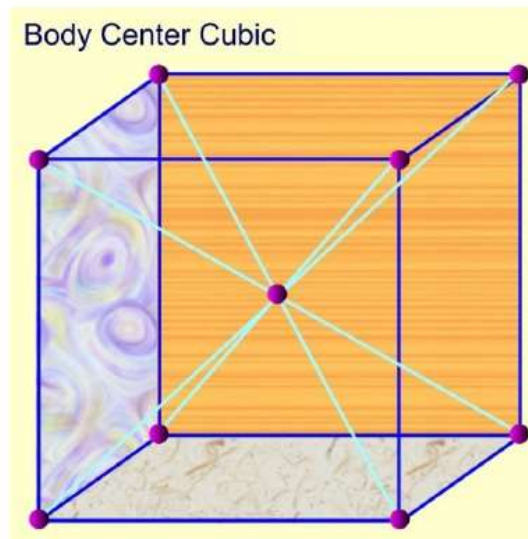
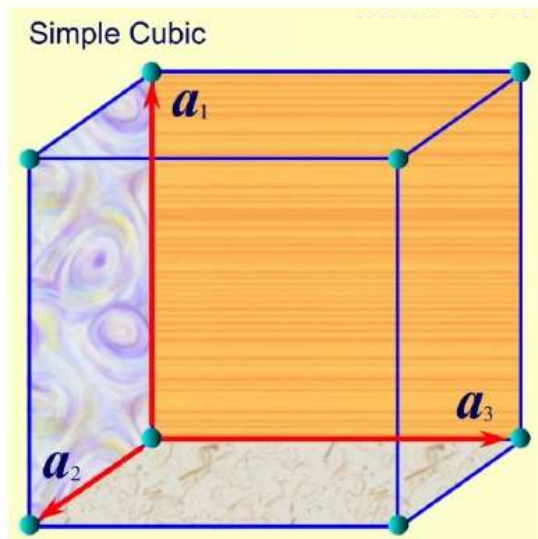
$$a_1 = a_2 = a_3$$

13) 体心立方

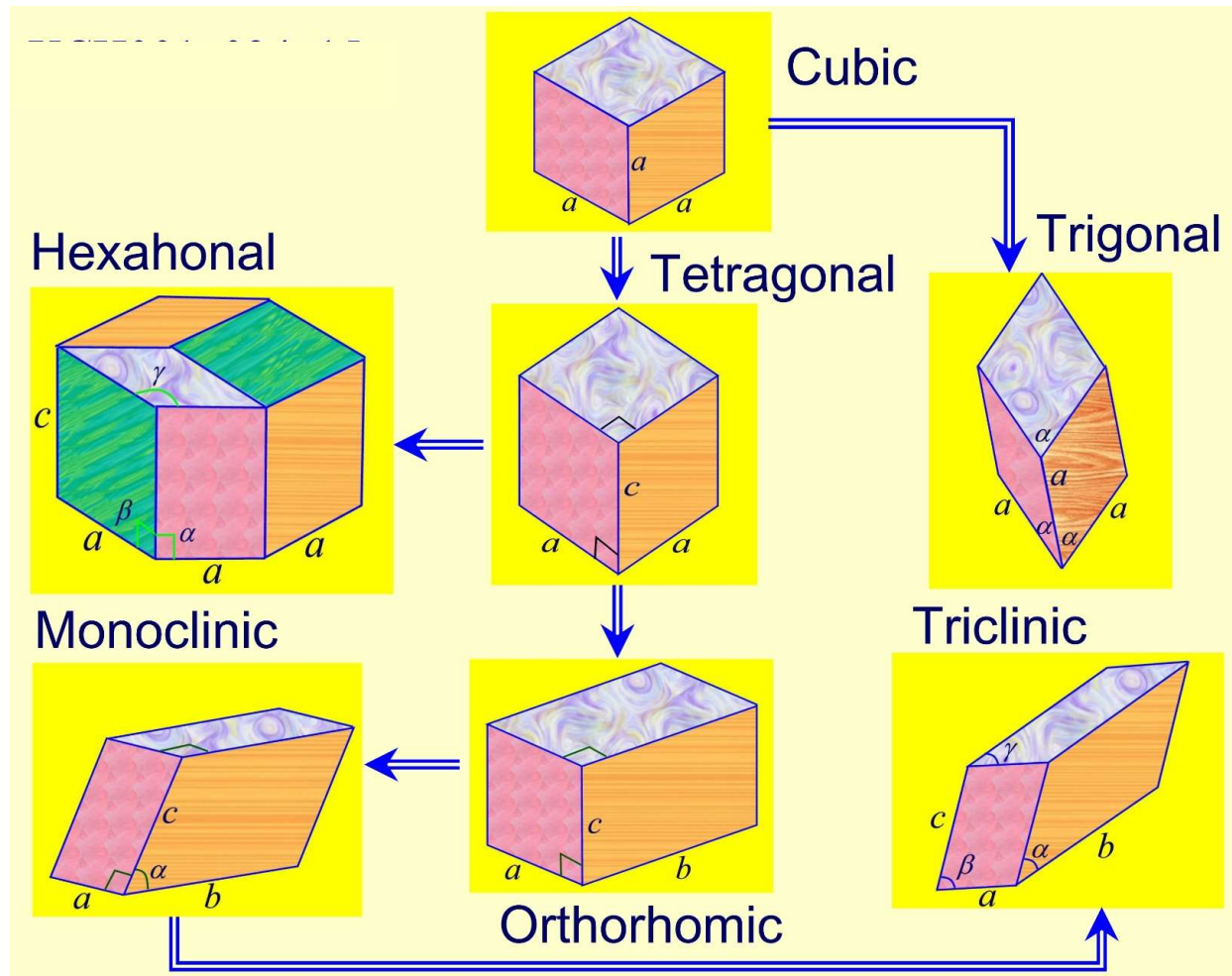
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

14) 面心立方

$$T, T_h, T_d, O, O_h$$

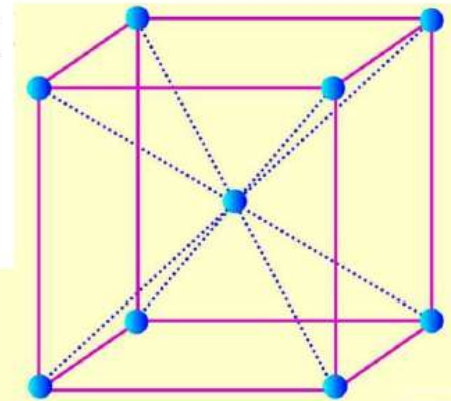


7大晶系的形成和转化

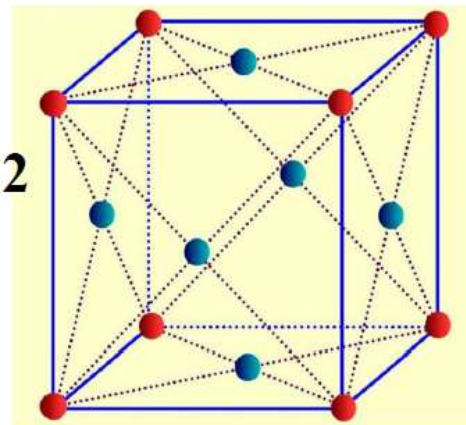


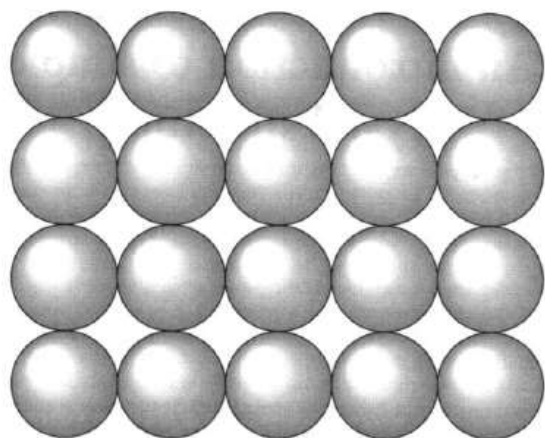
配位数(CN)---注意是针对原子而不是格点而言

- 最近邻：离某一原子最近的原子，称为该原子的最近邻
- 配位数：晶体中一个原子的最近邻原子数
- 体心立方：配位数是 8

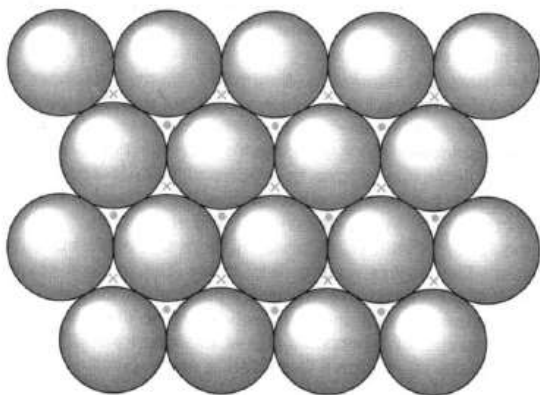


- 面心立方：配位数是 12



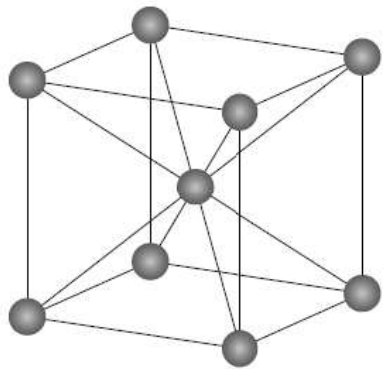


配位数是 4



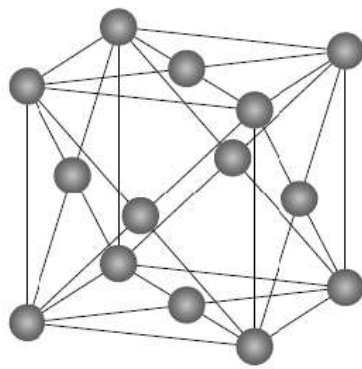
配位数是 6

二维体系最大的
堆积方式



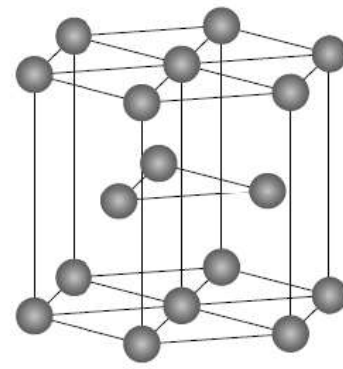
bcc

CN=8



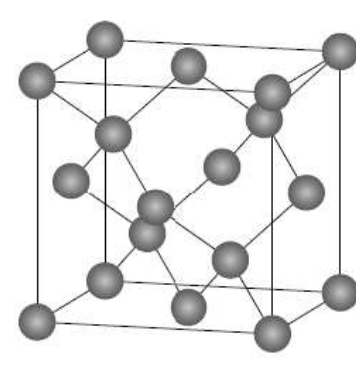
fcc

CN=12



hcp

CN=12



Diamond

CN=4

- 最大配位数：12(密堆积)

- * 每个原子与同层六个原子相切；

- 上下两层各与三个原子相切

- 不可能的配位数：11、10、9、7、5(因对称)

- * 因此，可能的配位数是12、8、6、4、3、2

配位数为8：体心，氯化铯型结构

配位数为6：氯化钠型结构

配位数为4：四面体结构

配位数为3：层状结构

配位数为2：链状结构

§1.5 晶体的X射线衍射与倒格子

- ◆ X射线衍射是研究晶体结构最有效的手段。
- ◆ 除了X射线衍射外，还有电子衍射（适合薄膜）、中子衍射（研究氢、碳在晶体中的位置）等。
- ◆ 共同特点：波长和晶格常数是同量级（零点几个纳米）

X射线是由被高电压 U 加速了的电子，打击在“靶极”物质上而产生的一种电磁波。

$$h\gamma_{\max} = eU \quad h\frac{c}{\lambda_{\min}} = eU$$

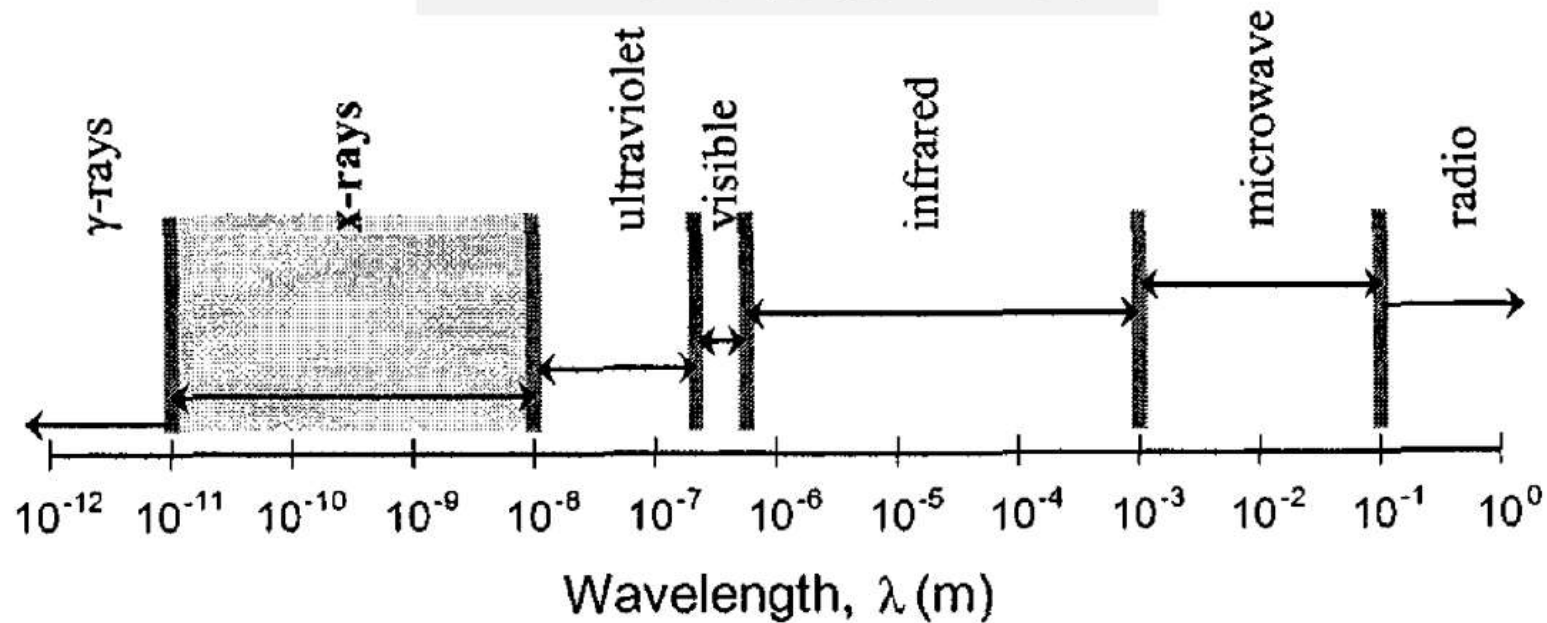
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} \approx \frac{1.2 \times 10^3}{U} \text{ (nm)}$$

$$h \approx 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad c = 3 \times 10^8 \text{ m/s} \quad e \approx 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$U = 10^4 \text{ V}, \quad \lambda \sim 0.1 \text{ nm}$$

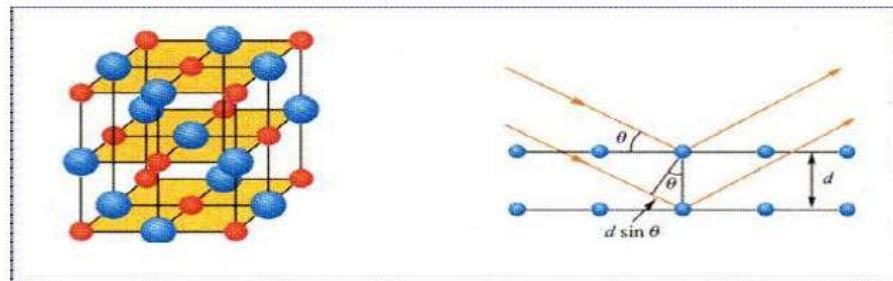
在晶体衍射中，常取 U --40千伏，所以 λ --0.03nm。

电磁波的能量和波长

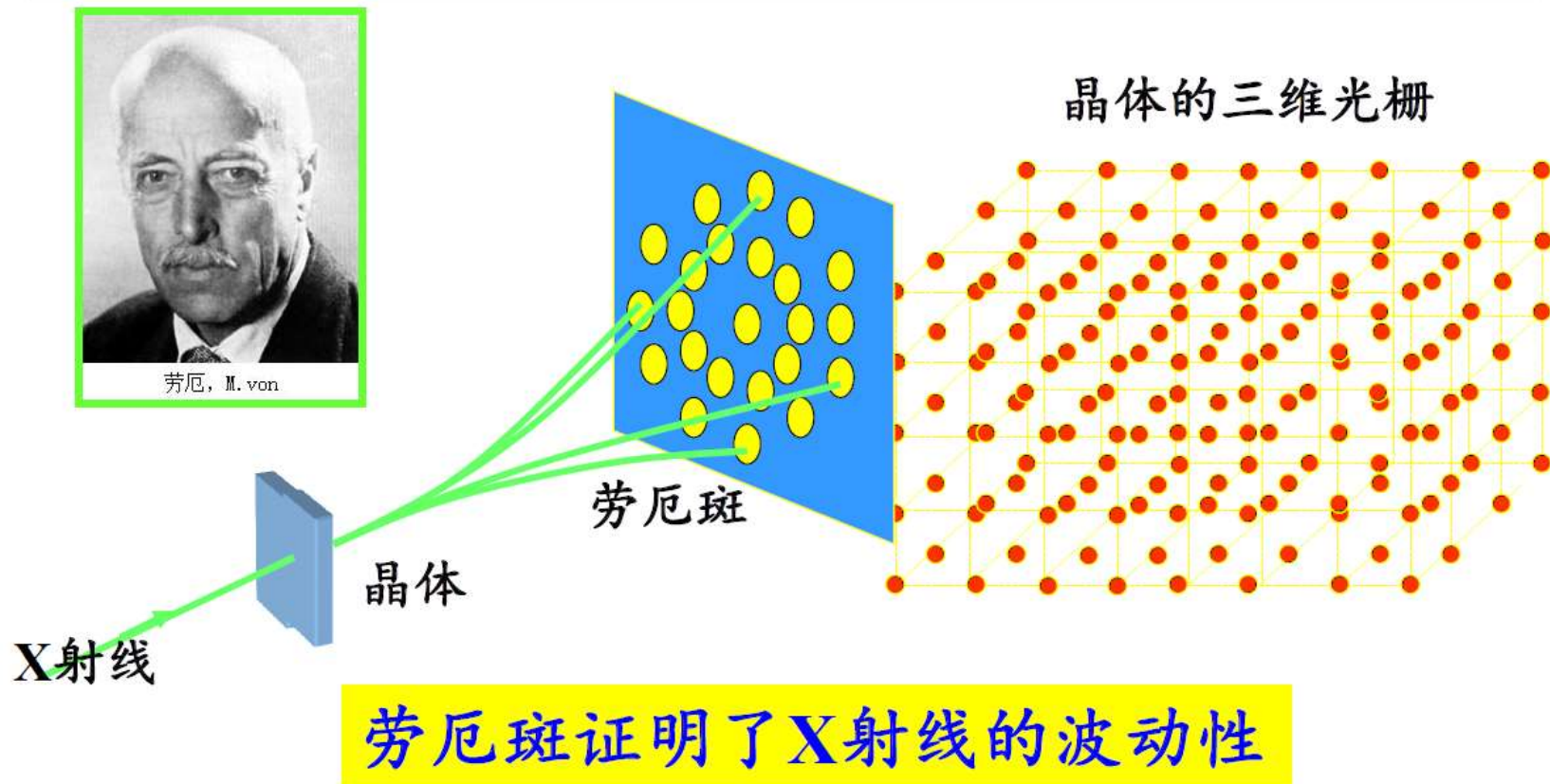


$$E = h\nu = \hbar \frac{c}{\lambda} \cong \frac{1240}{\lambda} \text{ eV } (\lambda \text{ in unit of nm})$$

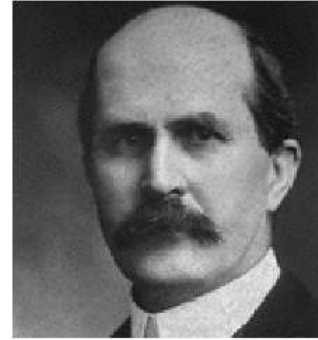
- ◆ X射线？通过光栅观察衍射现象？ ❌
- ◆ X射线的波长太短，只有一埃（ 1\AA ）
- ◆ 光栅 $d=3\times 10^4\text{\AA}$ （每mm333条刻痕），无法分辨的
- ◆ 晶体有规范的原子排列，且原子间距也在埃的数量级，是天然的三维光栅



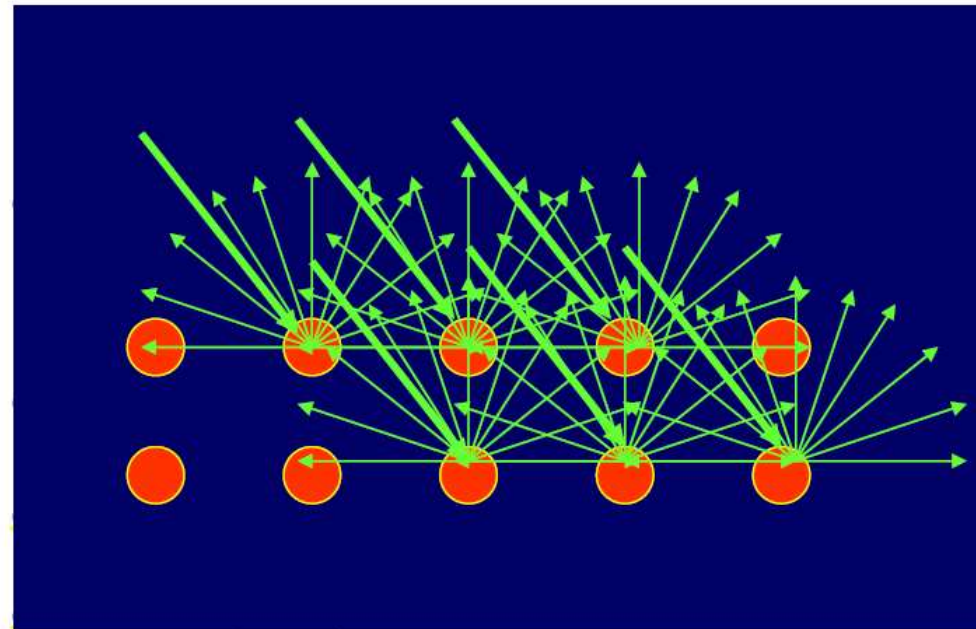
1912年德国物理学家劳厄想到了这一点，索末菲的助教W.弗里德里奇和伦琴的博士研究生P.克尼平做出了X射线的衍射实验。



1913年英国布拉格父子建立了一个公式:布拉格公式-----不但能解释劳厄斑点,而且能用于对晶体结构的研究



劳厄斑正是散射的电磁波的叠加



衍射加强的条件：

$$2d_{h_1h_2h_3} \sin\theta = n\lambda$$

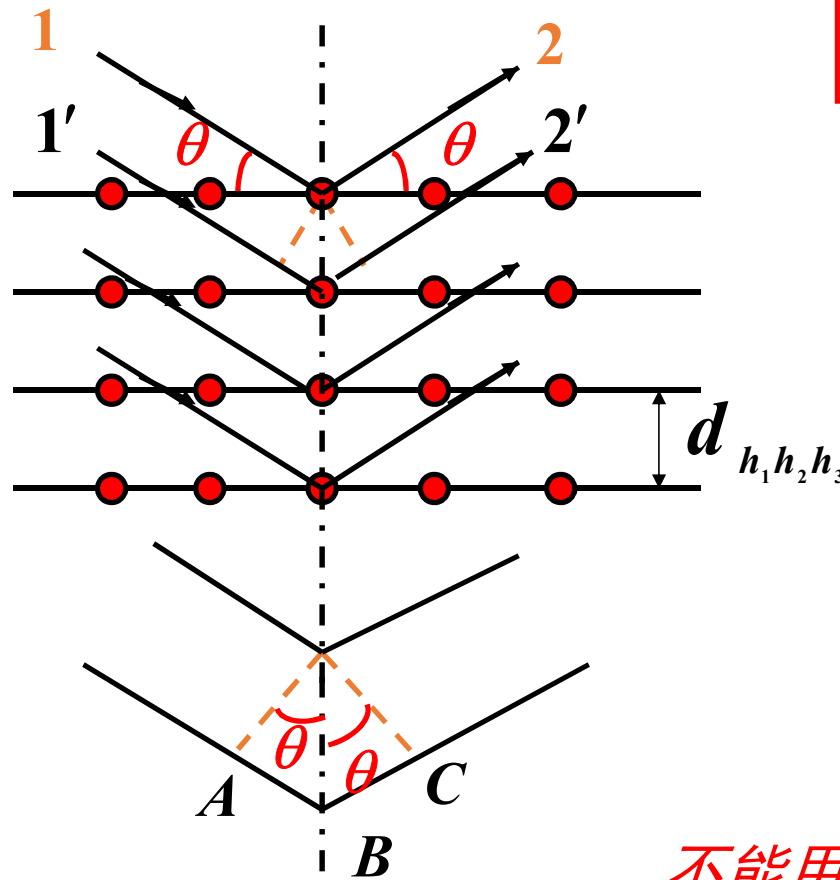
—— 布拉格反射公式

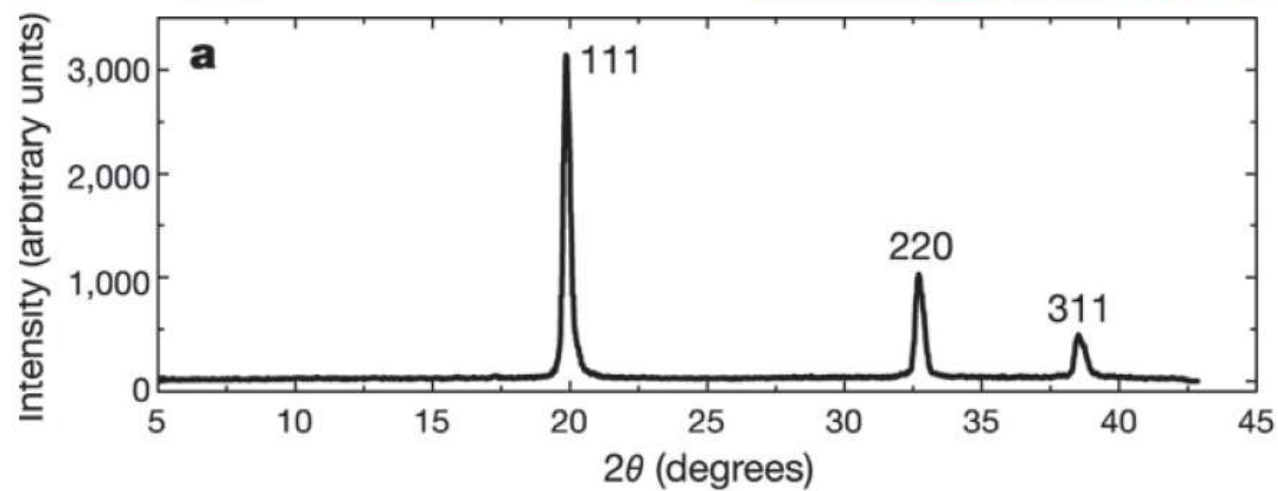
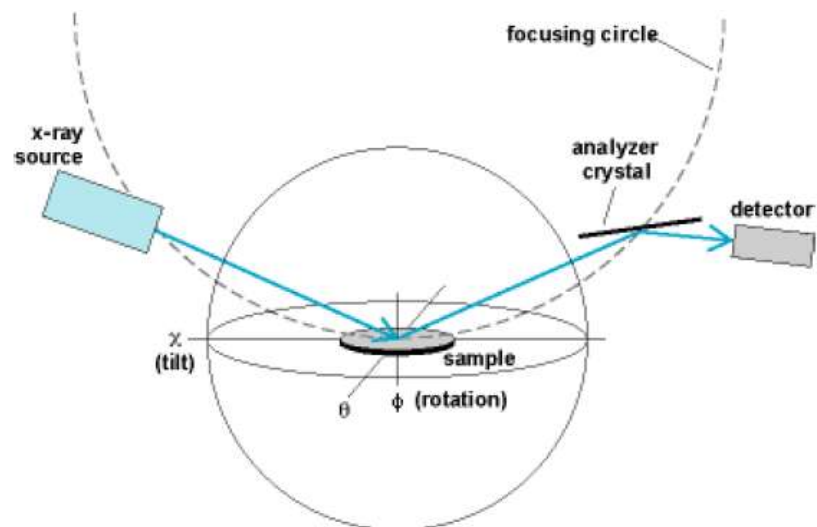
n 为整数，称为衍射级数。

由上式可以看出：

$$\lambda \leq \frac{2d}{n} \quad \lambda \leq 2d$$

不能用可见光进行晶体衍射。





B掺杂金刚石的X射线衍射图

- ◆ 引入一个新的概念:倒格子
- ◆ 引入设想: 如果晶格的基矢未知, 只有一些周期性分布的点, 这些点与晶格中的每族晶面对应, 通过对应关系求出未知晶格的基矢, 那么这些点组成的格子就是倒格子
- ◆ 倒格子并非物理上的格子, 只是一种数学处理方法, 它在分析与晶体周期性有关的各种问题中起着重要作用

假设晶格的原胞基为 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3
原胞体积为 $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

建立一个空间，
其基矢为：

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{\Omega} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)\end{aligned}$$

由这组基矢构成的格子称为对应于以 \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 、 \vec{a}_3 为基矢的正格子的倒易格子（简称倒格子）， \vec{b}_1 、 \vec{b}_2 、 \vec{b}_3 称为倒格子基矢。

例1：简立方格子的倒格子

简立方的基矢： $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = a\vec{j}$, $\vec{a}_3 = a\vec{k}$

简立方倒格子的基矢： $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\vec{i}$, $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\vec{j}$, $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\vec{k}$

例2：二维四方格子，

其基矢为： $\vec{a}_1 = a\vec{i}$ $\vec{a}_2 = 2a\vec{j}$

此时可假设一个垂直于平面的单位矢量 $\vec{a}_3 = \vec{k}$

再计算： \vec{b}_1 \vec{b}_2

1、正格子基矢和倒格子基矢的关系：

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \left\{ \begin{array}{l} = 2\pi \quad (i=j) \\ = 0 \quad (i \neq j) \end{array} \right.$$

证明如下： $a_1 \cdot b_1 = 2\pi a_1 \cdot (a_2 \times a_3) / a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = 2\pi$

因为倒格子基矢与不同下脚标的正格子基矢垂直，有：

$$a_2 \cdot b_1 = 0 \quad a_3 \cdot b_1 = 0$$

2、倒格子原胞体积是正格子原胞体积倒数的 $(2\pi)^3$ 倍

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (\Omega^* = \bar{b}_1 \cdot (\bar{b}_2 \times \bar{b}_3) \text{ 为倒格子原胞体积})$$

证明：

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] \cdot [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] \times [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]$$

利用： $\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})\vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B})\vec{C}$

$$[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] \times [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2] = \{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] \cdot \vec{a}_2\} \vec{a}_1 - \{[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1] \cdot \vec{a}_1\} \vec{a}_2 = \Omega \vec{a}_1$$

所以：

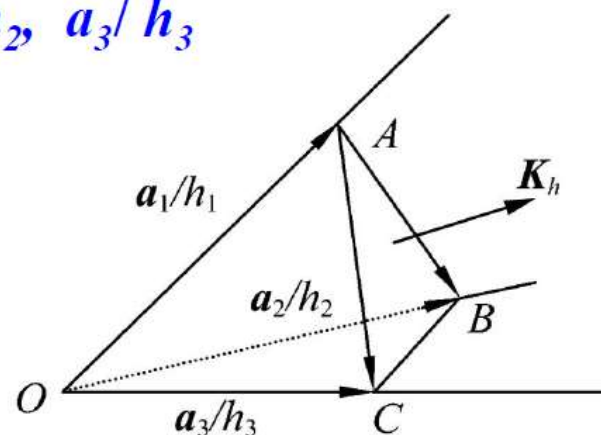
$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^2} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] \cdot \Omega \vec{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] \cdot \vec{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

3、倒格矢 \vec{K}_h 是晶面指数为 (h_1, h_2, h_3) 所对应的晶面族的法线

证明：晶面族 (h_1, h_2, h_3) 最靠近原点 O 的晶面 ABC 在基矢 a_1, a_2, a_3 上的截距： $a_1/h_1, a_2/h_2, a_3/h_3$

矢量：

$$\vec{AC} = \vec{OC} - \vec{OA} = \frac{\vec{a}_3}{h_3} - \frac{\vec{a}_1}{h_1}$$
$$\vec{AB} = \vec{OB} - \vec{OA} = \frac{\vec{a}_2}{h_2} - \frac{\vec{a}_1}{h_1}$$



$$\vec{K}_h \cdot \vec{AC} = (h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3) \cdot \left(\frac{\vec{a}_3}{h_3} - \frac{\vec{a}_1}{h_1} \right) = 2\pi - 2\pi = 0$$

同理： $\vec{K}_h \cdot \vec{AB} = 0$

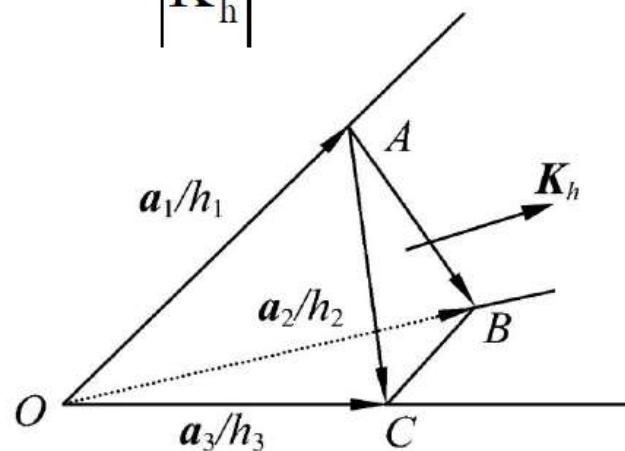
得证！

4、倒格矢 \vec{K}_h 与晶面间距 $d_{h_1h_2h_3}$ 关系为 $d_{h_1h_2h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|}$

证明：

因为 K_h 垂直于 ABC 面，所以面间距：

$$d = \overrightarrow{OA} \frac{\vec{K}_h}{|\vec{K}_h|} = \frac{\vec{a}_1}{h_1} \cdot \frac{\vec{h}_1\vec{b}_1 + \vec{h}_2\vec{b}_2 + \vec{h}_3\vec{b}_3}{|\vec{K}_h|} = \frac{2\pi}{|\vec{K}_h|}$$



5、正格矢 \vec{R}_l 与倒格矢 \vec{K}_h 的关 $\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi \cdot \mu$ (μ 为整数)

证明:

晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 中离原点距离为 μd_h 的晶面方程:

$$\vec{x} \cdot \frac{\vec{K}_h}{|\vec{K}_h|} = \mu d_h$$

X 是晶面上任意点的位矢, 对于格点其位移矢为:

$$\vec{R}_l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

$$\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h = 2\pi\mu \quad (\mu \text{为整数})$$

推论：

- 1、如果有一矢量与正格矢点乘后等于 2π 的整数倍，这个矢量一定是倒格矢。
- 2、如果有一矢量与正格矢点乘后为一个没有量纲的数，这个矢量一定能在倒空间中表示出来。

◆ \vec{K}_{hkl} 是密勒指数为 (h, k, l) 所对应的晶面族的法线

◆ $|\vec{K}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$

◆ $\vec{R}_l \cdot \vec{K}_{hkl} = 2\pi \cdot \mu$

其中 $\vec{R}_l = m\vec{a} + n\vec{b} + l\vec{c}$

所以倒格矢 \vec{K}_{hkl} 可以代表 (h, k, l) 晶面

晶体结构

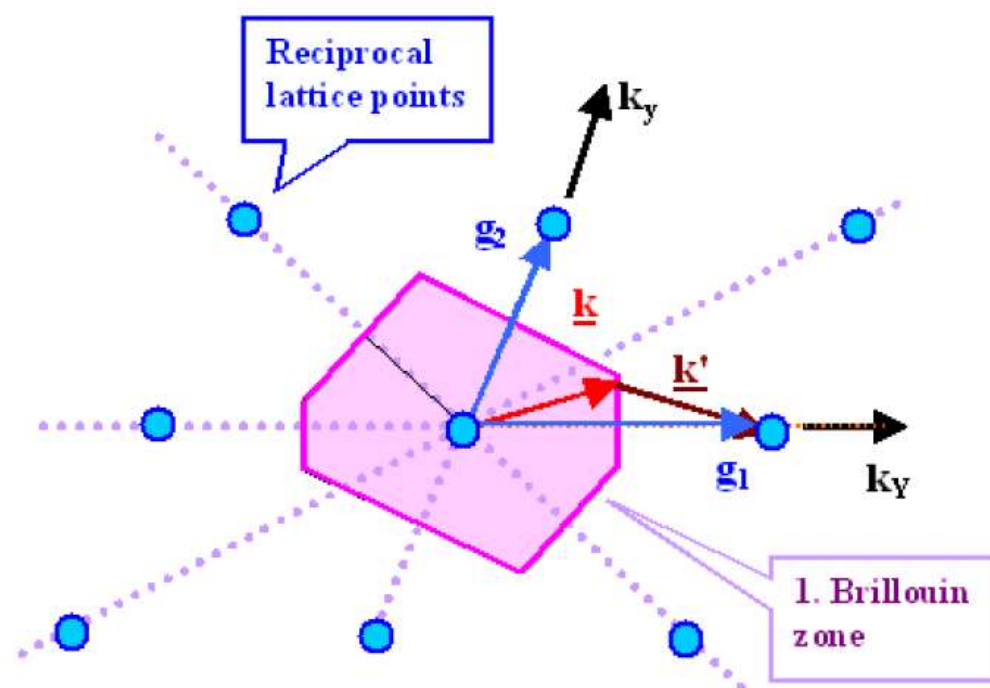
正格

1. $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
2. 与晶体中原子位置相对应；
3. 是真实空间中点的周期性排列；
4. 线度量纲为[长度]

倒格

1. $\vec{K}_n = h'_1 \vec{b}_1 + h'_2 \vec{b}_2 + h'_3 \vec{b}_3$
2. 与晶体中一族晶面对应；
3. 是与真实空间相联系的傅里叶空间中点的周期性排列；
4. 线度量纲为[长度]⁻¹

任选一倒格点为原点，从原点向它的第一、第二、第三.....近邻倒格点画出倒格矢，并作这些倒格矢的中垂面，这些中垂面绕原点所围成的多面体称第一布里渊区，其“体积”为倒格子原胞体积 $\Omega^* = b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$



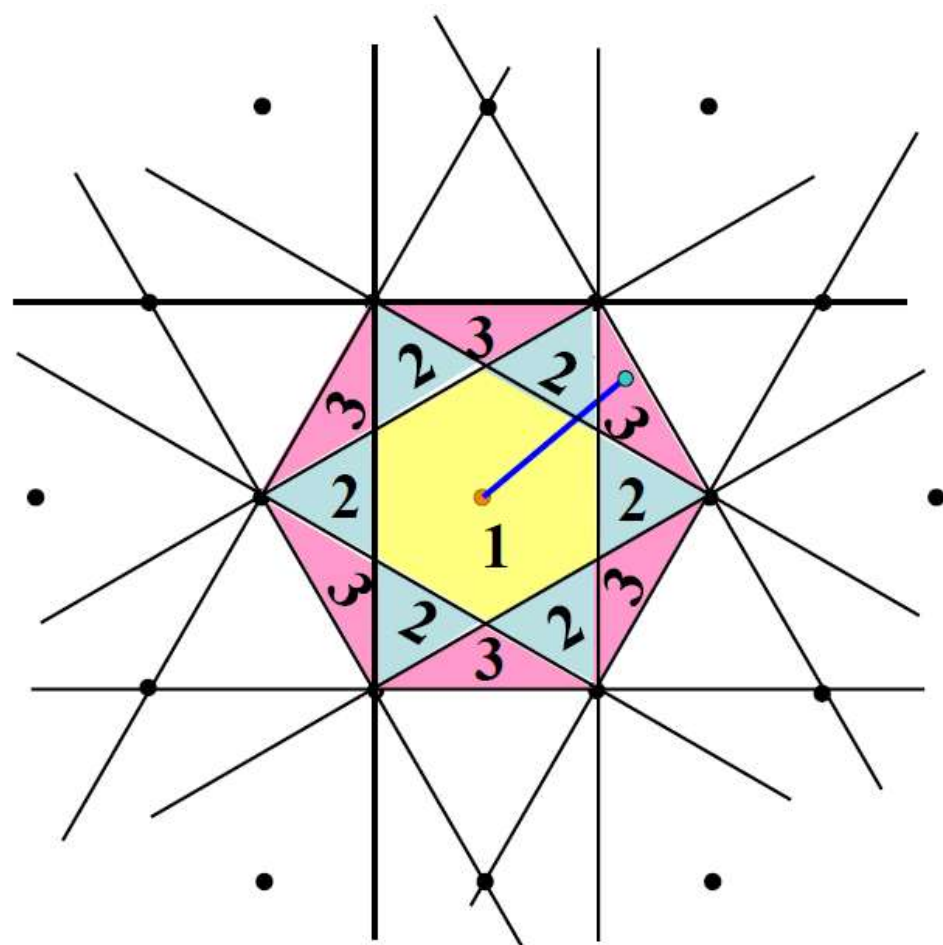
- ◆第一布里渊区又可表述为从原点出发，不与任何中垂面相交，所能达到的倒空间区域。第 n 个布里渊区则是从原点出发跨过 $(n-1)$ 个倒格矢中垂面所达到的区域；
- ◆各级布里渊区的体积相等。

布里渊区的边界面是倒格矢的垂直平分面

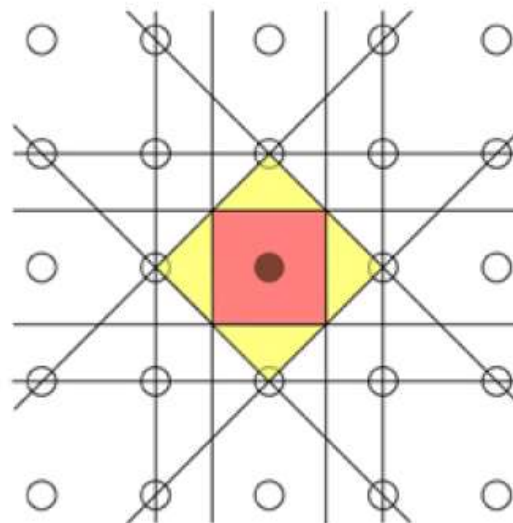
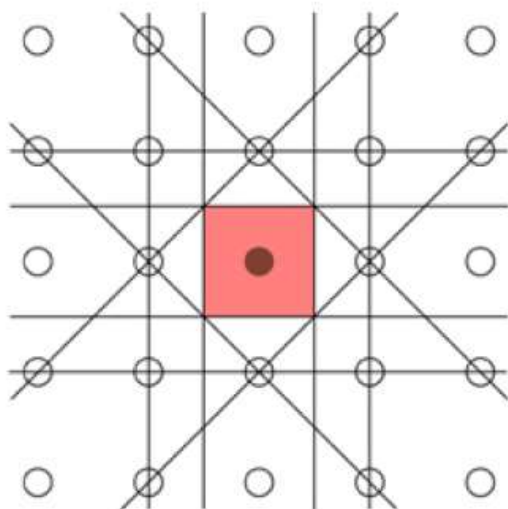
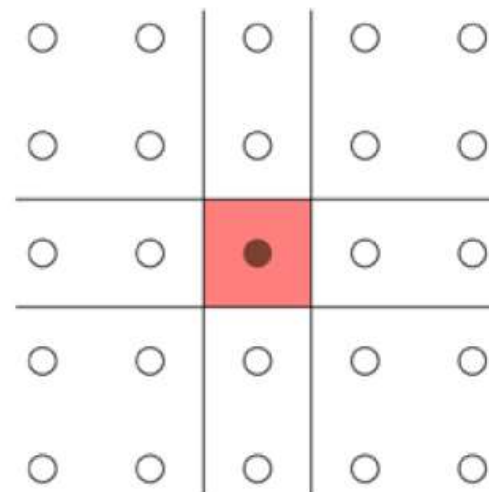
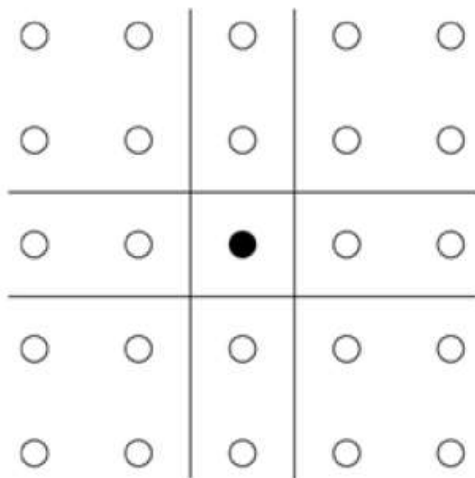
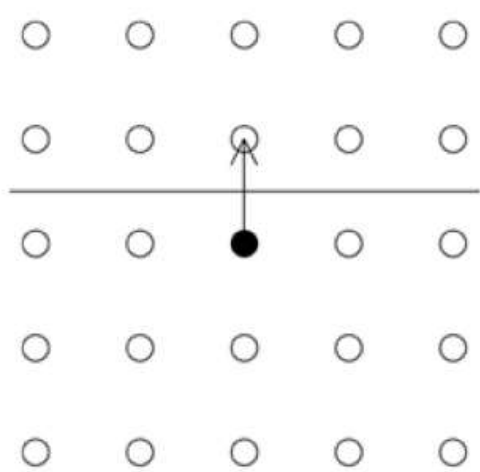
布里渊区的几何作图法：

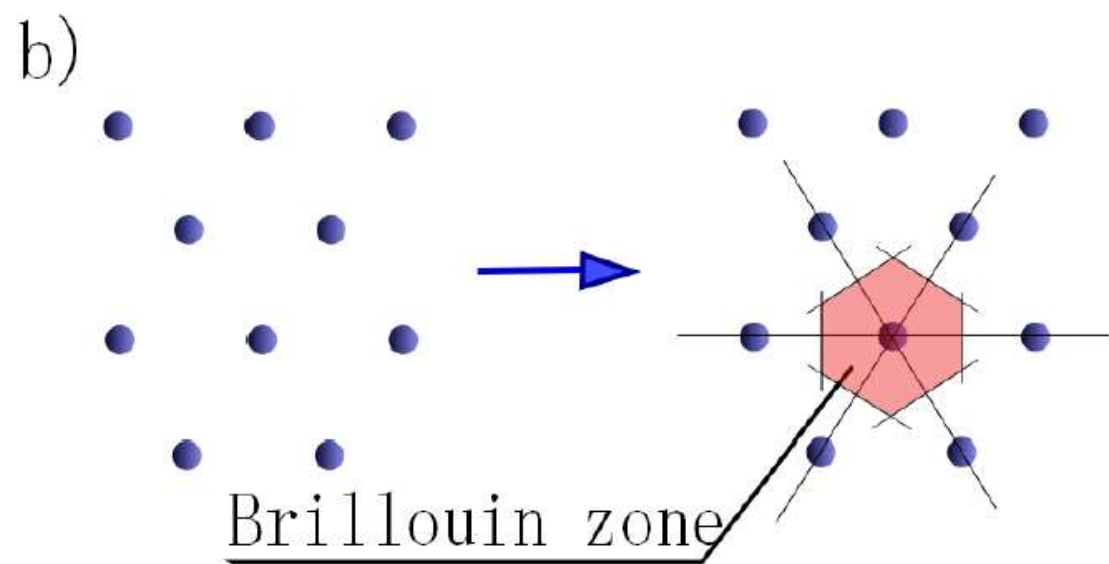
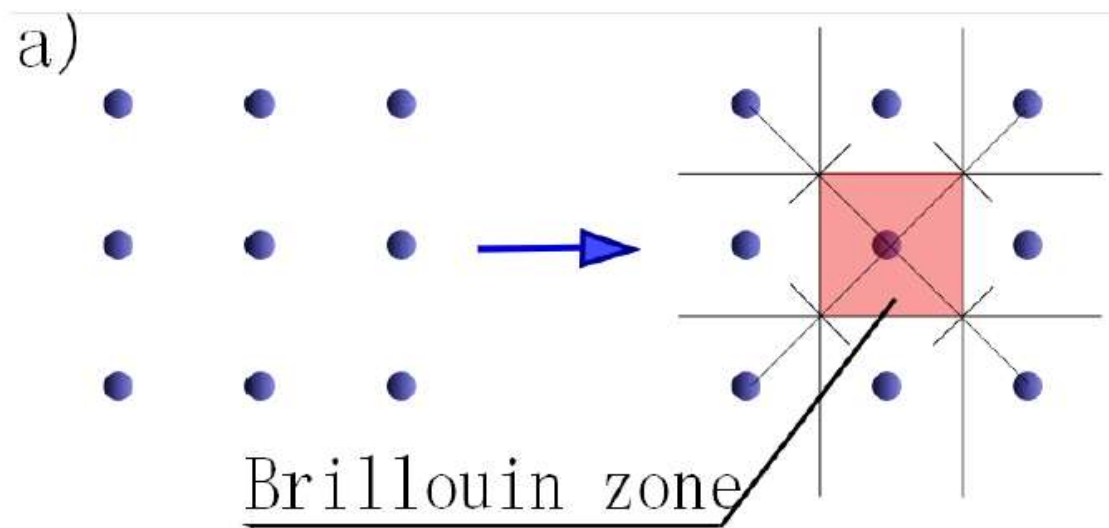
- ❖ 根据晶体结构，作出该晶体的倒易空间点阵，任取一个倒格点为原点；
- ❖ 由近到远作各倒格矢的垂直平分面；
- ❖ 在 origin 周围围成一个包含原点在内的最小封闭体积，即为简约区或第一布里渊区。

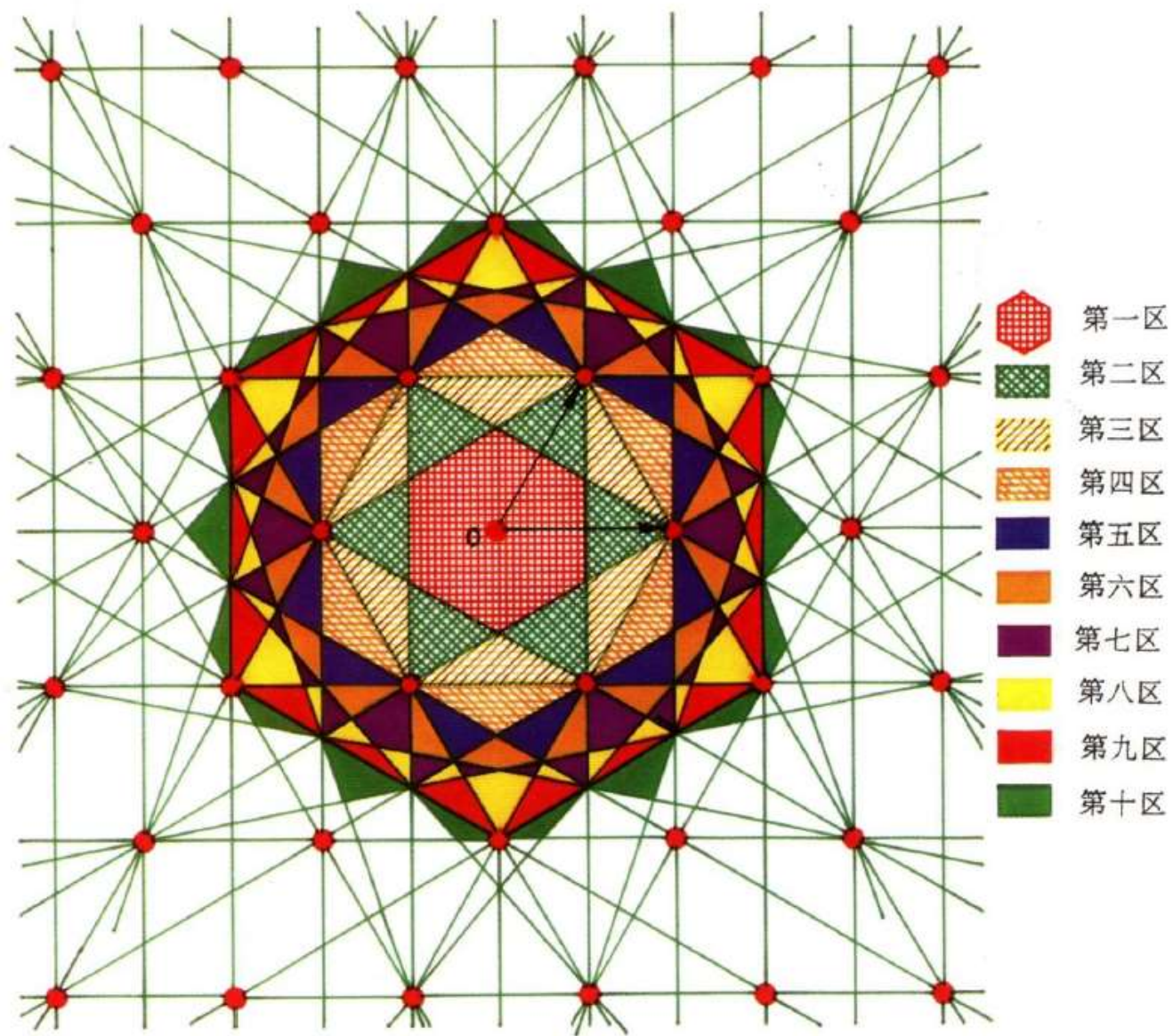
简约区就是倒易空间中的Wigner—Seitz原胞



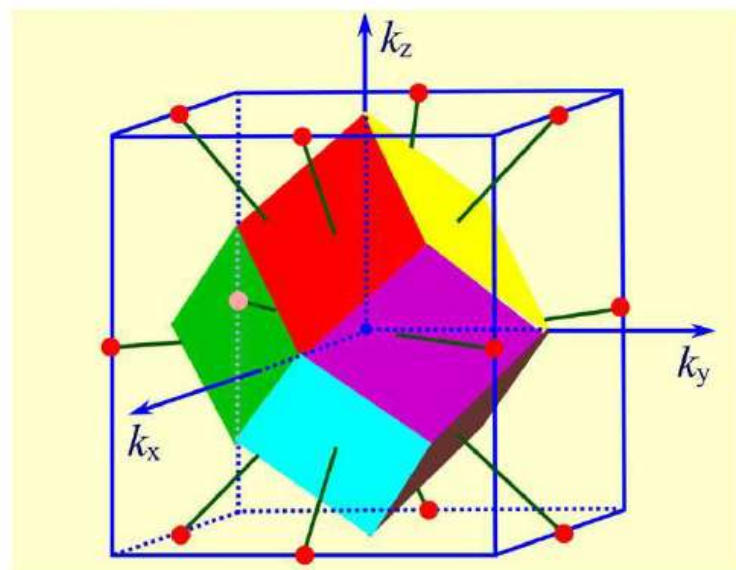
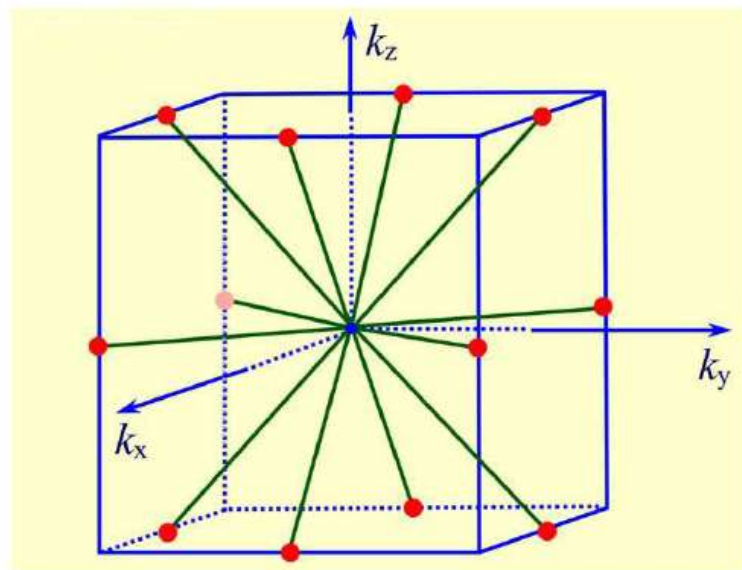
每个布里渊区的体积均相等，都等于第一
布里渊区的体积，即倒格子原胞的体积 Ω_b



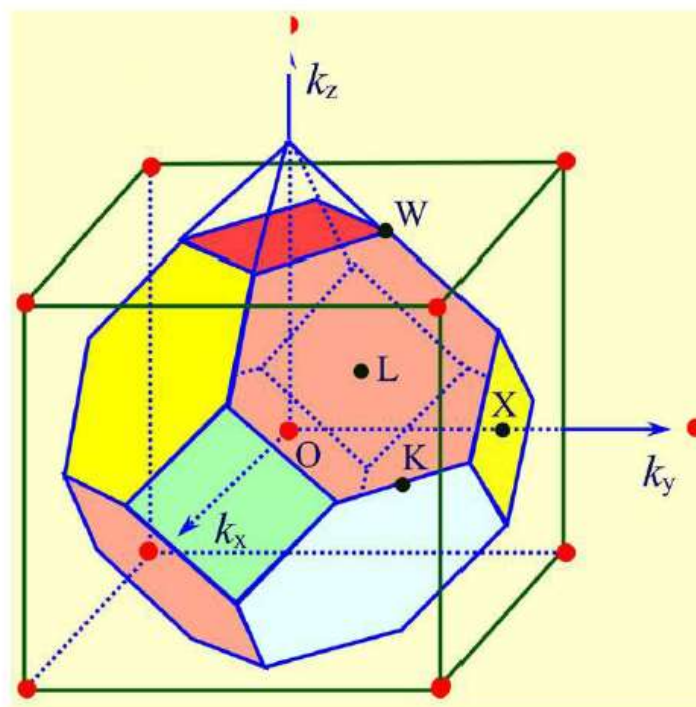
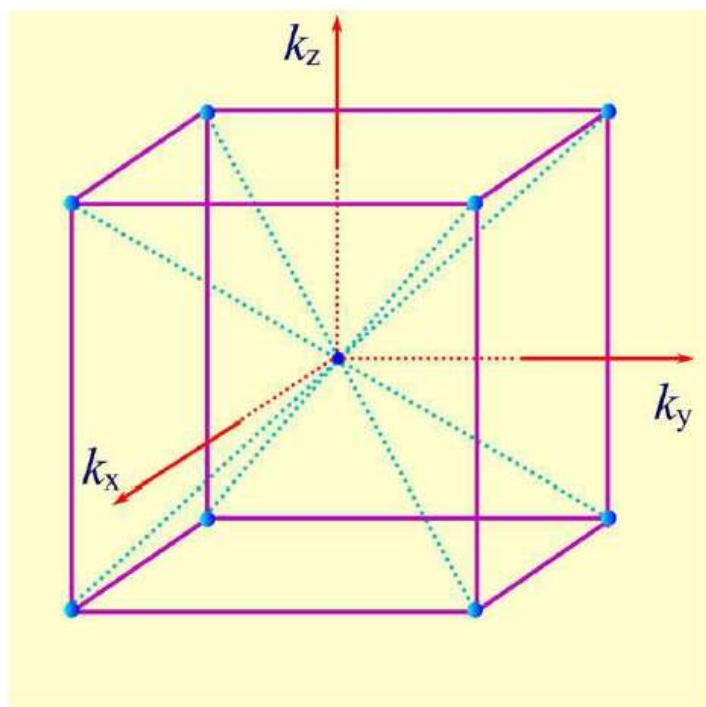




正格子	格常数	倒格子	格常数	简约区 (第一布里渊区)
sc	a	sc	$\frac{2\pi}{a}$	由6个{100}面围成的立方体
bcc	a	fcc	$\frac{4\pi}{a}$	由12个{110}面围成的正12面体
fcc	a	bcc	$\frac{4\pi}{a}$	由8个{111}面和6个{100}面围成的14面体



体心立方晶格的倒格子与简约区



面心立方晶格的倒格子与简约区

晶体表面相（扩展知识，不做要求）

对于晶体表面结构的研究表明，晶体表面的结构不完全是晶体内部相应结构的面的延续

晶体表面是晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层，可以将它看作是特殊的相——表面相

晶体内部与表面平行的平面基矢 \vec{a}_1 and \vec{a}_2

晶体表面二维晶格基矢 \vec{a}_1^s and \vec{a}_2^s

这两族基矢有可能是不同的——表面的再构

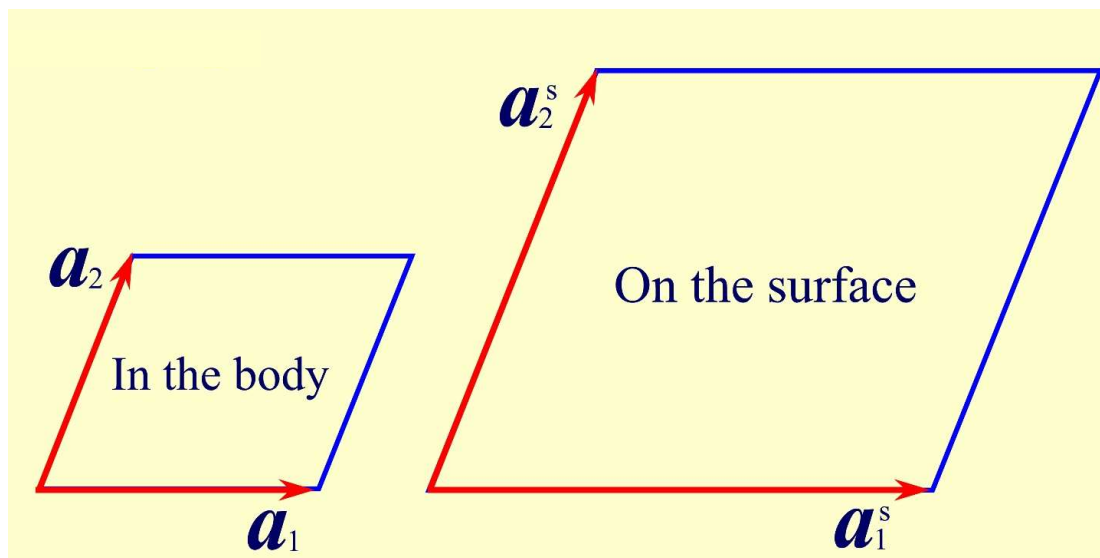
典型表面再构之一 —— $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q}$

$$\vec{a}_1 \parallel \vec{a}_1^s \text{ and } \vec{a}_2 \parallel \vec{a}_2^s; \quad \vec{a}_1^s = p\vec{a}_1 \text{ and } \vec{a}_2^s = q\vec{a}_2$$

R —— 晶体材料 $h_1 h_2 h_3$ —— 晶体表面平面的密勒指数

$Si(111)_{7 \times 7}$

—— 硅 (111) 表面原子排列的周期为体内相应平面的7倍



典型表面再构之二 —— $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q - Q}$

No $\vec{a}_1 \parallel \vec{a}_1^s$ and $\vec{a}_2 \parallel \vec{a}_2^s$

$\angle \vec{a}_1, \vec{a}_2 = \angle \vec{a}_1^s, \vec{a}_2^s$

例如 $Ni(100)_{\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ(S)}$

—— 其中S为表面吸附原子

—— 不同的方法可以获得不同的再构表面，表面的再构现象与表面原子的驰豫、原子的吸附有关，通常可由低能电子衍射(LEED)获得表面再构的几何规律

