

# **Chapter 1.**

# **Crystal Structure**

# **晶体结构**

- Bravais lattice, unit cell and basis

晶体点阵/晶格， 晶胞， 基元

- Miller indices

晶面与晶向的表示， 密勒指数

- Real crystal structures

真实晶体结构

- The reciprocal lattice

倒易空间

- Experiments to determine the crystal  
structure

实验确定晶体结构

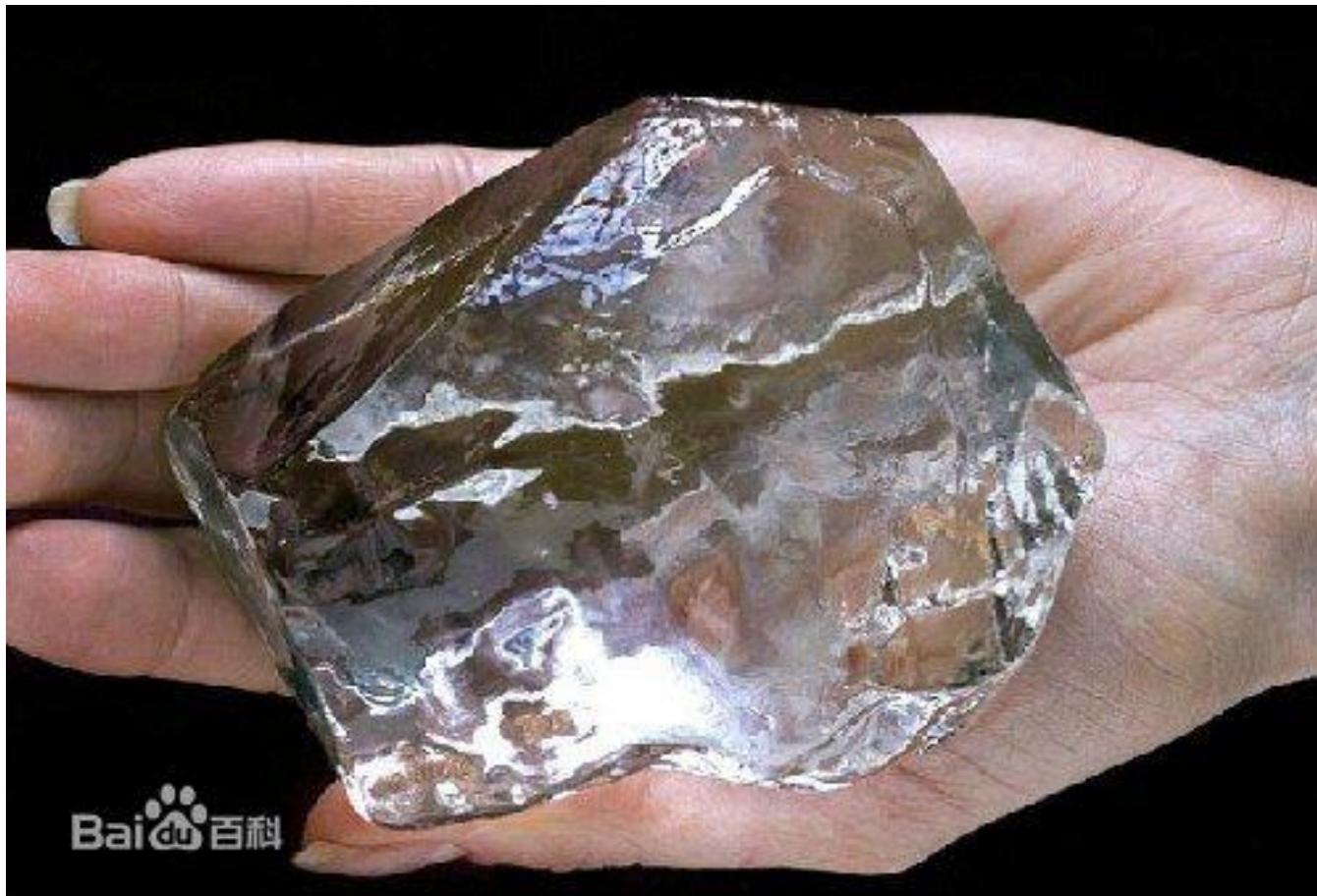
# What is Crystal?

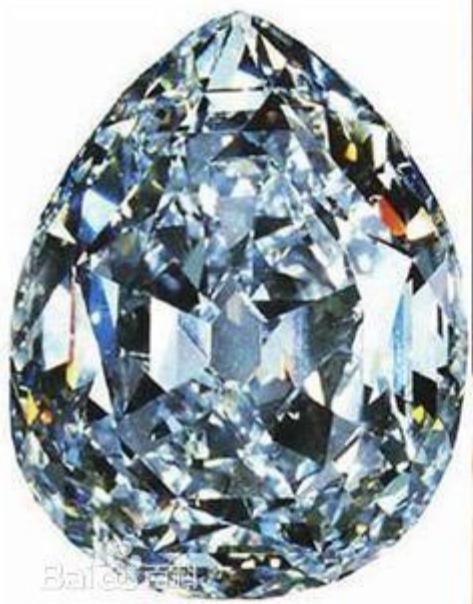
## 什么是晶体？

## 晶体有哪些特征？

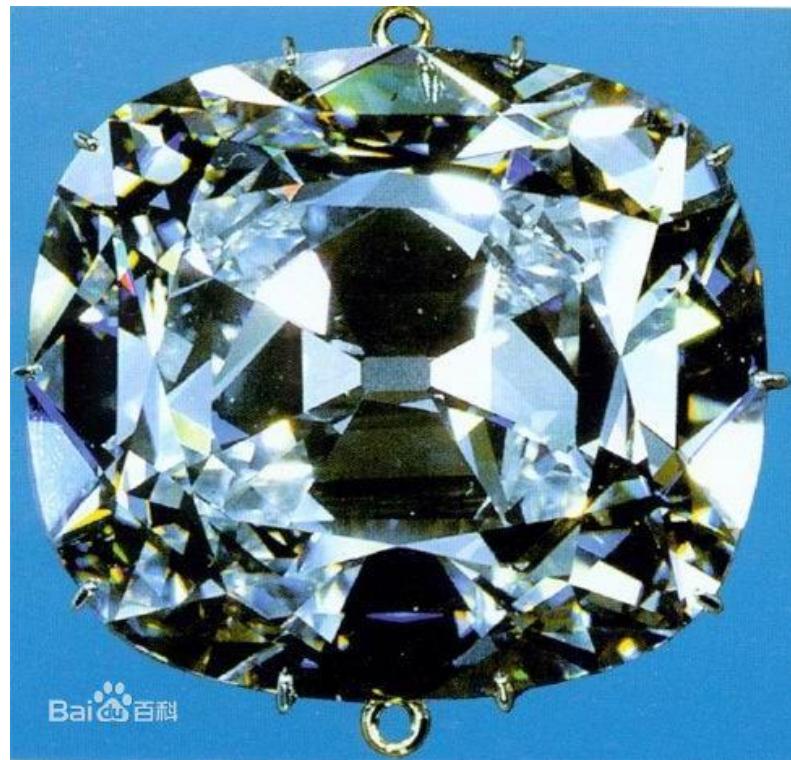
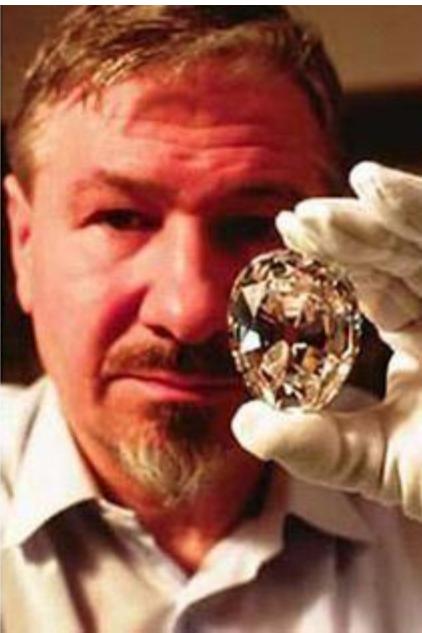
## 生活中的晶体

# 世界上最大的钻石非洲之星（Cullinan）





Baidu 百科

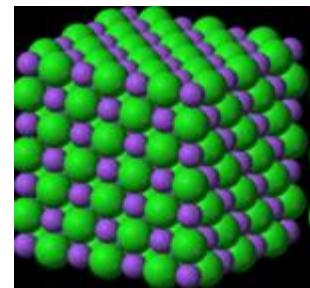


Baidu 百科



# 晶体形态

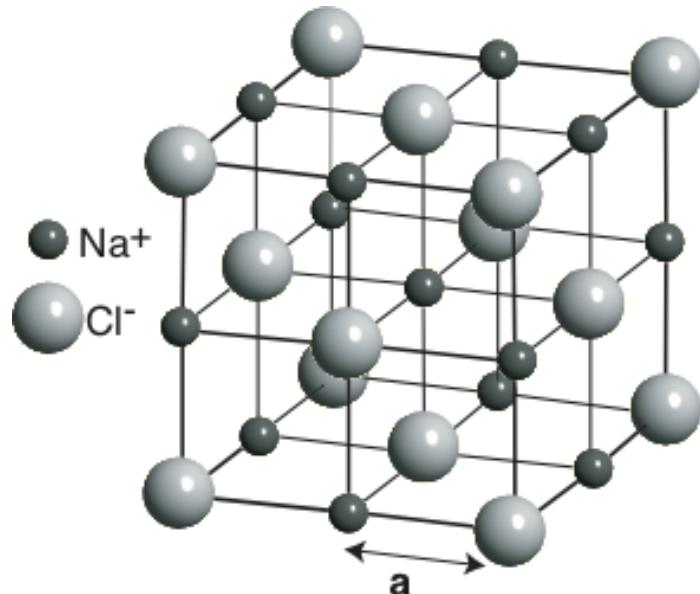
- 晶体具有规则的外形，明显的宏观性对称性，遵守晶面角守恒定律。存在特定的解理面。
- 晶体的上述特点给出了晶体中原子具有**周期性排列**的线索。
- 1830年Bravais提出用晶体点阵来表述晶体中原子**周期排列**的方式，成为固体理论的基础。



Salt 盐

[Amethyst](#) 紫水晶

# Crystals and crystalline solids



- solid made from small, identical building blocks (unit cells) which also show in the macroscopic shape
- 固体由小的等价基元周期性排列构成

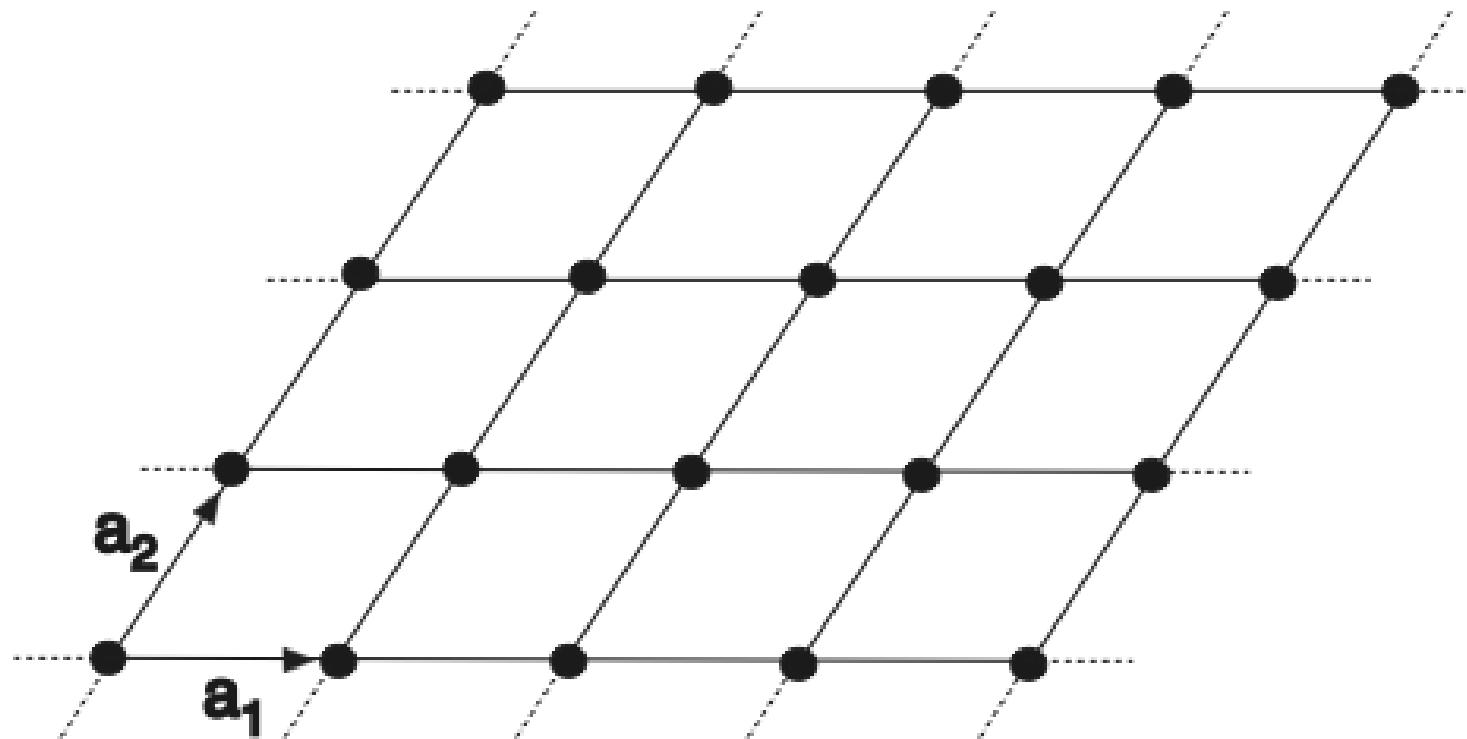
# Crystal lattice (晶体点阵)

- 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
- 点阵学说最早在1848年由Bravais提出，所以晶体点阵又称布拉菲格子（Bravais lattice），也叫空间格子（Space lattice），简称为晶格（Crystal Lattice）。

# The crystal lattice (Bravais lattice):

A Bravais lattice is a lattice of points, defined by

$$\mathbf{R}_{mn} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$$



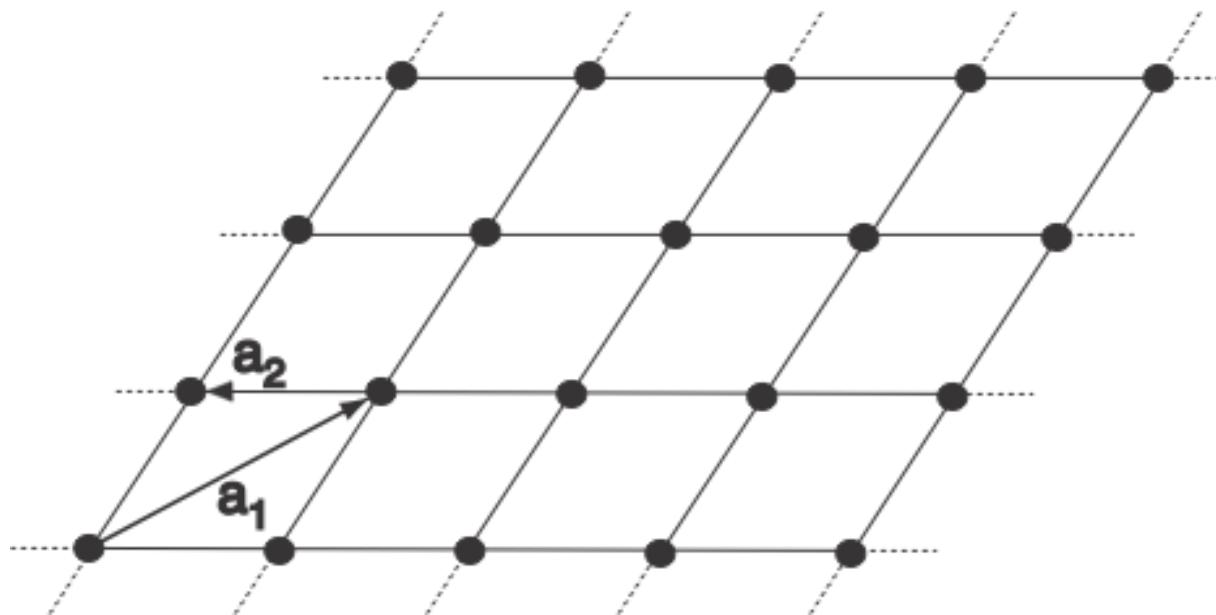
The lattice looks exactly the same from every point

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  : primitive vectors 基矢,  $\mathbf{R}_{m,n}$  lattice site 格矢

# The crystal lattice (Bravias lattice):

A Bravias lattice is a lattice of points, defined by

$$\mathbf{R}_{mn} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$$

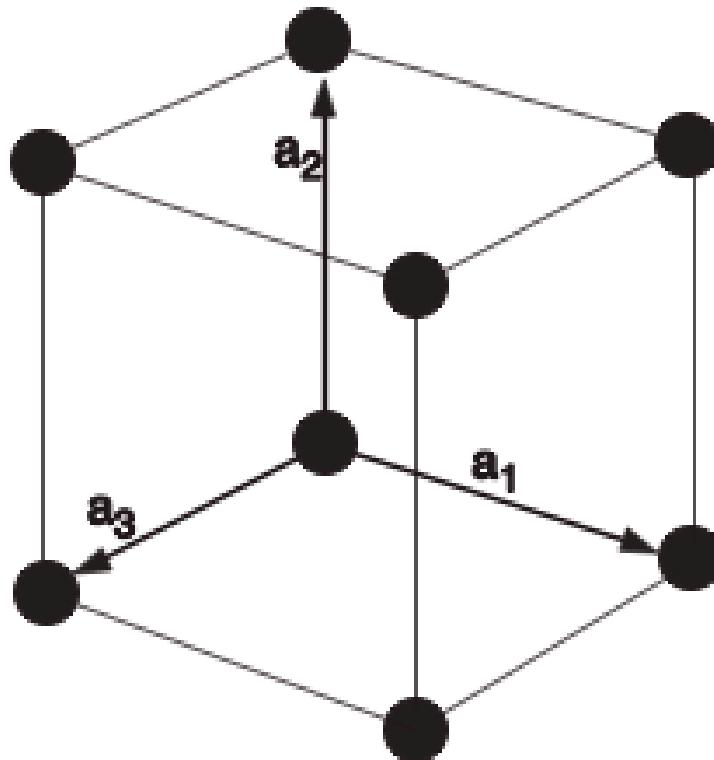


The lattice looks exactly the same from every point

# The crystal lattice: Bravais lattice (3D)

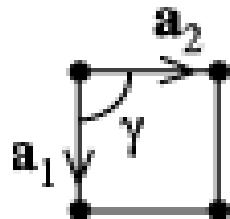
A Bravais lattice is a lattice of points, defined by

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3$$



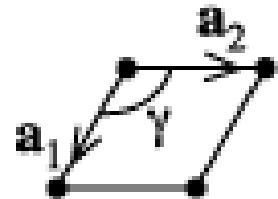
This reflects the translational symmetry of the lattice  
反映了晶格的平移对称性

# Bravais lattice (2D)



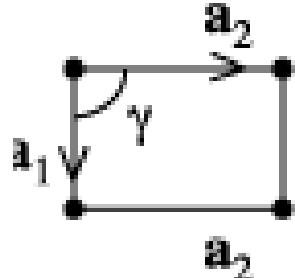
**square**

$a_1 = a_2$      $\gamma = 90^\circ$  简单正方



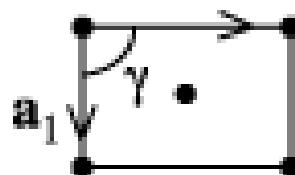
**hexagonal**

$a_1 = a_2$      $\gamma = 120^\circ$  简单六角



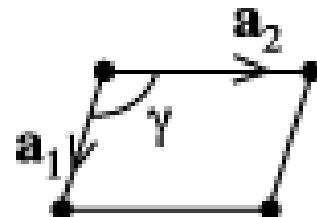
**rectangular**

$a_1 \neq a_2$      $\gamma = 90^\circ$  简单长方



**centered  
rectangular**

$a_1 \neq a_2$      $\gamma = 90^\circ$  有心长方



**oblique**

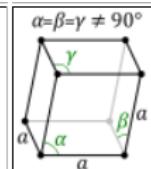
$a_1 \neq a_2$      $\gamma \neq 90^\circ, 120^\circ$  简单斜方

# Bravais lattice (3D)

The 7 lattice systems (From least to most symmetric)	The 14 Bravais Lattices		Examples
1. triclinic (none) 三斜晶系	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 		简单三斜
2. monoclinic (1 diad) 单斜晶系	simple $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$  base-centered $\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		简单单斜      底心单斜

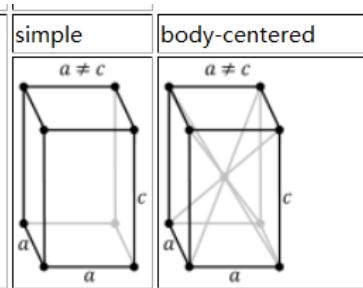
3. orthorhombic (3 perpendicular diads) 正交晶系	simple	base-centered	body-centered	face-centered
	$a \neq b \neq c$  简单正交	$a \neq b \neq c$  底心正交	$a \neq b \neq c$  体心正交	$a \neq b \neq c$  面心正交

4. rhombohedral (1 triad)
三角晶系



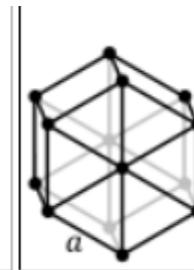
简单三角

5. tetragonal (1 tetrad)
四方晶系



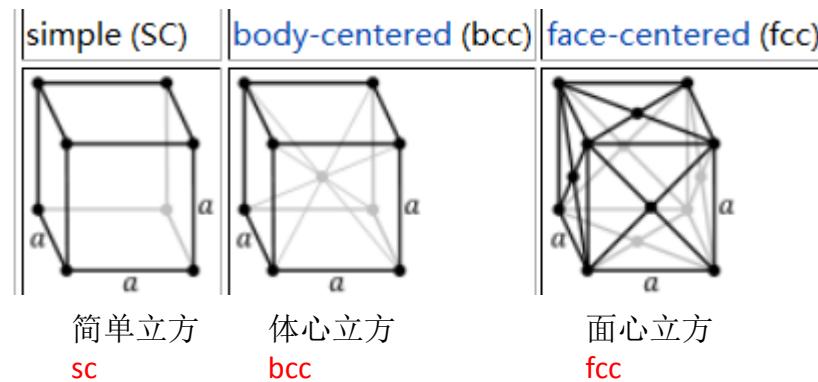
简单四方 体心四方

6. hexagonal (1 hexad)
六角晶系



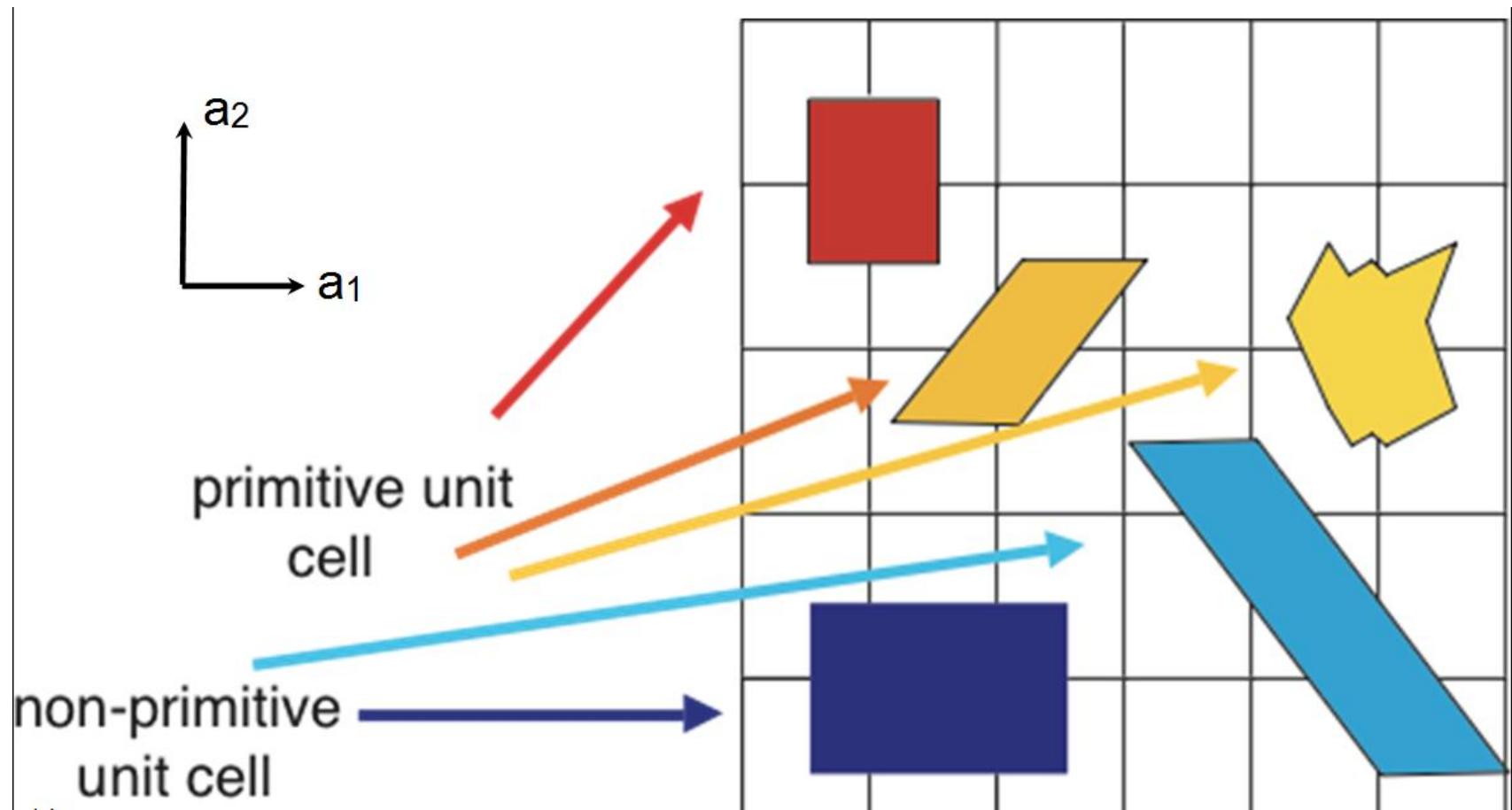
六角

7. cubic (4 triads)
立方晶系

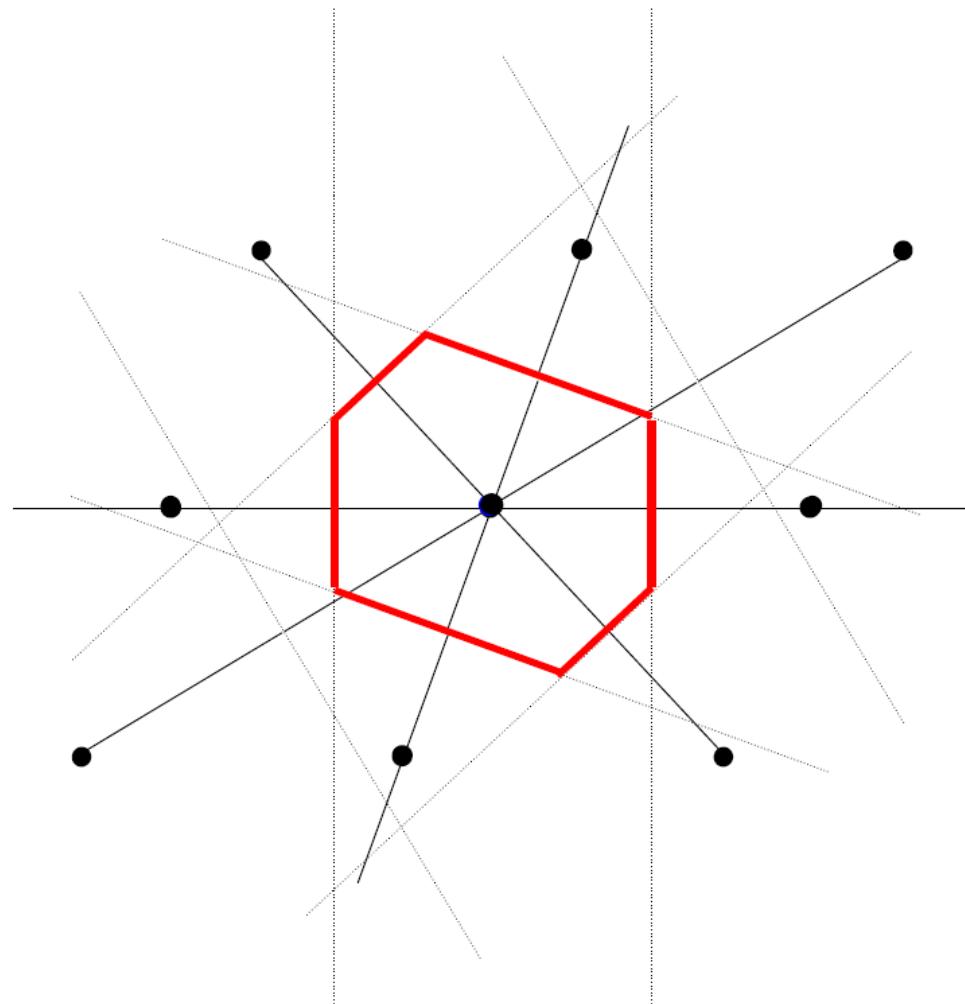


# Primitive cell 原胞

- 一个晶格的周期重复单元称作点阵的晶胞（unit cell），最小周期重复单元称作原胞（Primitive cell）
- 以点阵基矢构成平移矢量，可以把原胞复制填满整个空间。

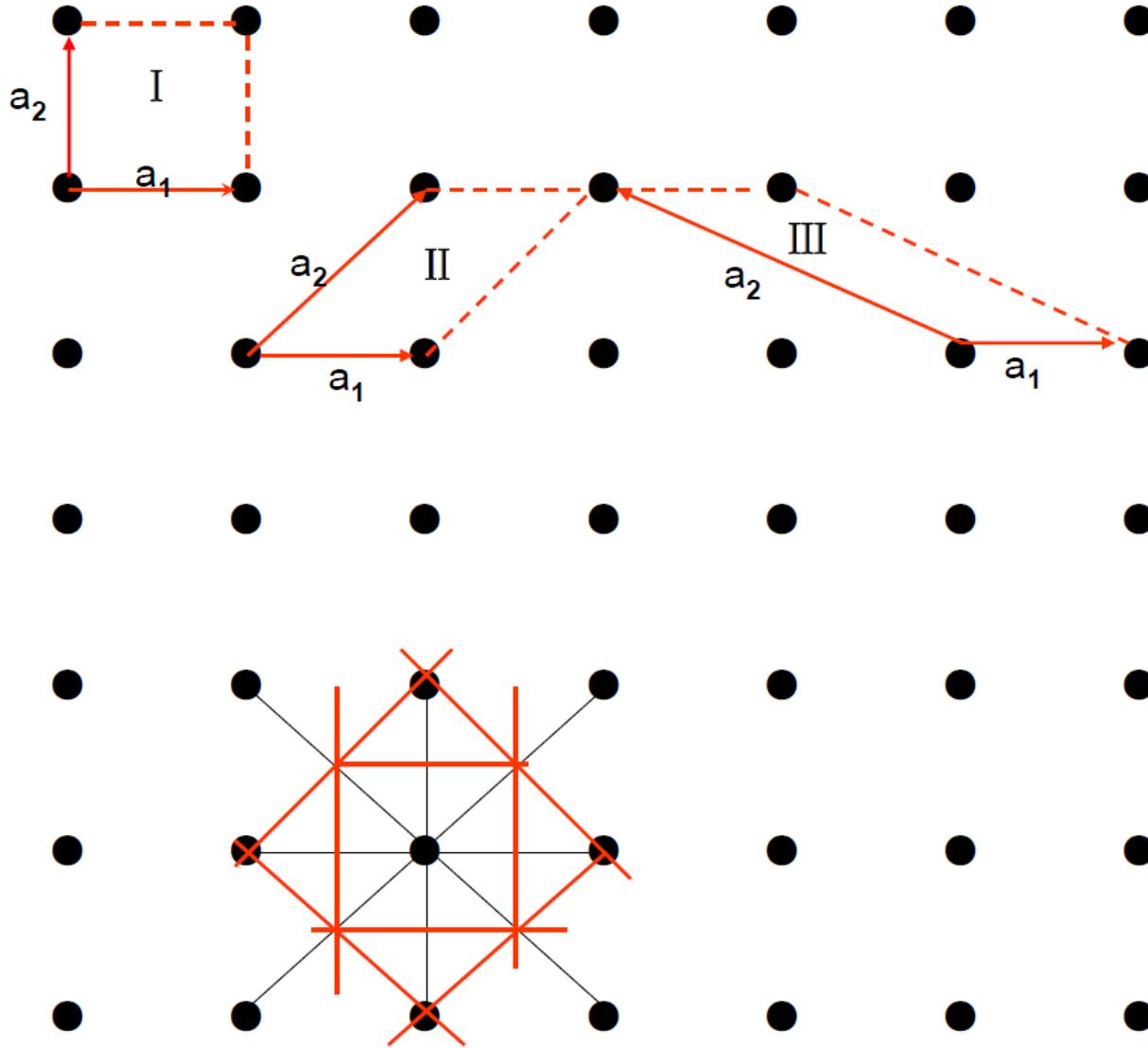


# 另一标准选取法：Wigner-Seitz原胞

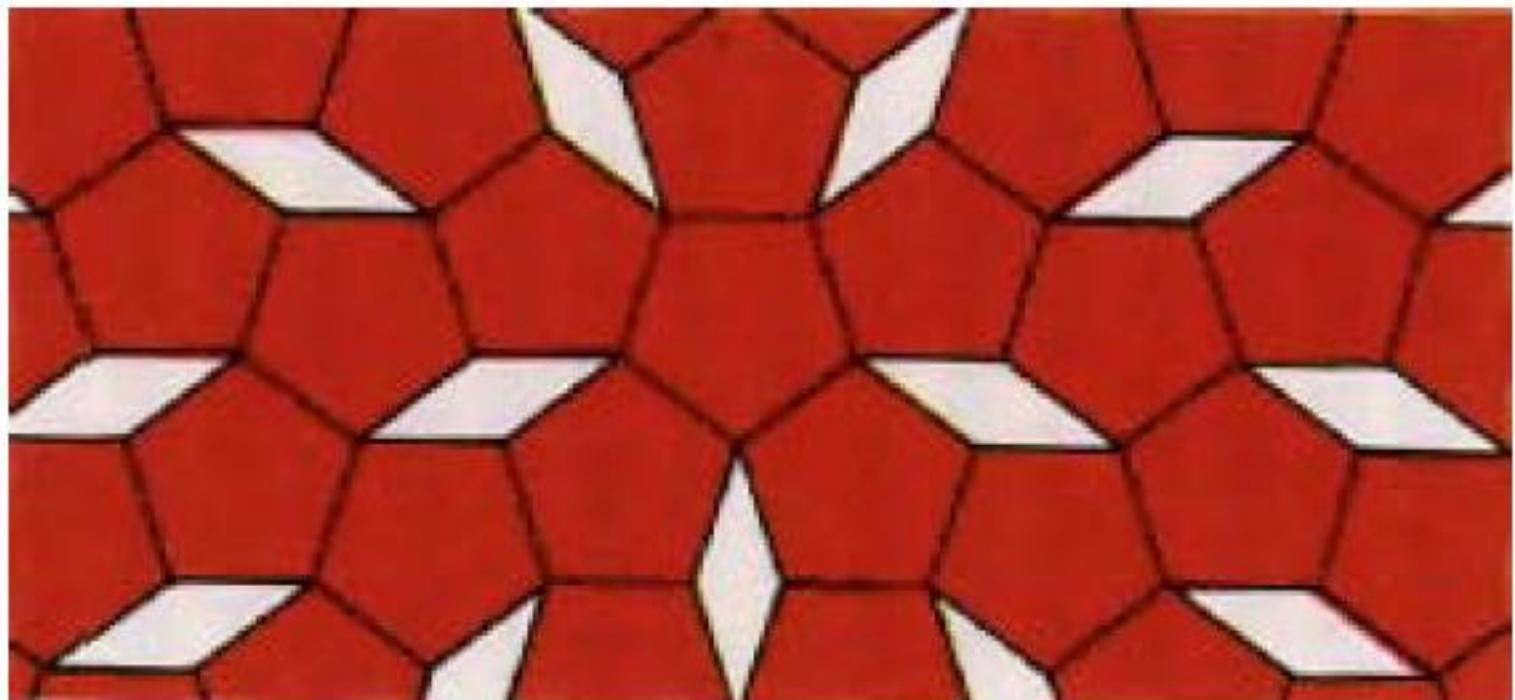


以格点为中心，  
取和近邻格点连线  
垂直平分线  
(面)围成的面  
积(体积)为原  
胞。这种选取方  
法是唯一的，一  
种点阵对应一种  
形式的 Wigner-  
Seitz原胞。

## 二维正方点阵的原胞选取



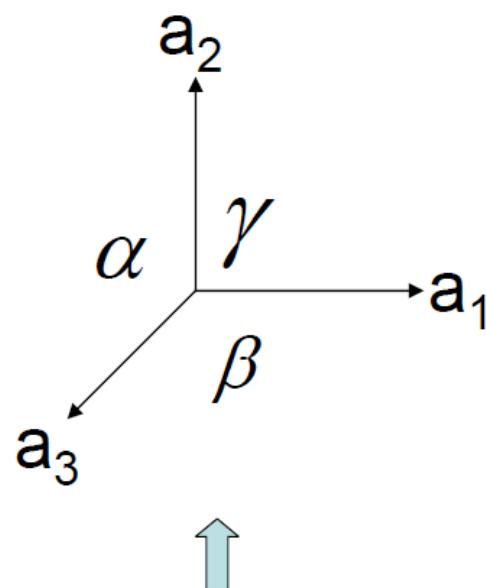
Is it possible to use pentagon?



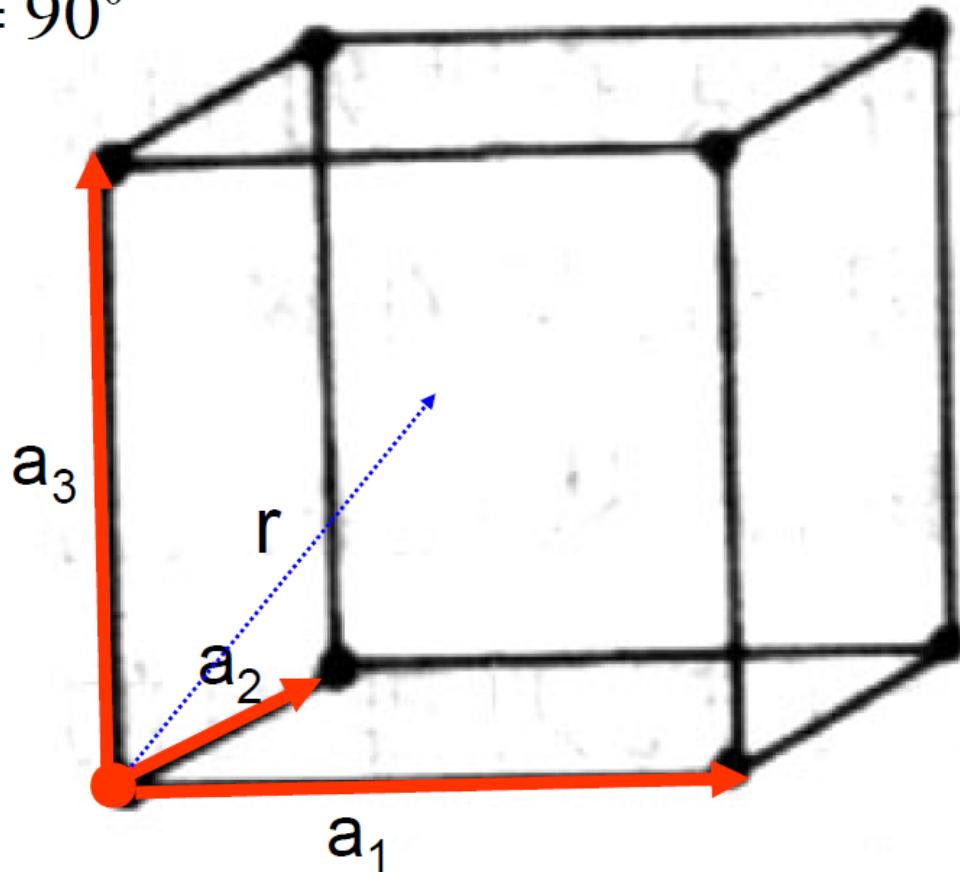
三维点阵的原胞是一个平行六面体，简立方点阵的原胞通常选用一个简立方体代表。

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

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



晶胞参量定义



$|a_1|$ 、 $|a_2|$ 、 $|a_3|$  被称为晶格常数 (lattice constant)

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。此外, 人们约定俗成地为每种点阵规定了代表该点阵的惯用晶胞, 它可以是原胞, 它也可以是原胞的整倍数。

惯用晶胞参数：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. 独立的晶胞参数最少，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。

Unit Cell 原胞

Primitive cell: 原胞, (初基原胞)

Wigner-Seitz primitive cell:

维格纳—塞茨原胞

Conventional cell: 惯用晶胞

primitive vectors: 基矢

Lattice constant: 晶格常数

## 几个常用词的理解：

Unit Cell: 晶胞，单元，细胞

Primitive cell: 原胞，(初基原胞)

Wigner-Seitz primitive cell: 维格纳—塞茨原胞

Non-primitive cell: 非原胞

Conventional cell: 惯用晶胞

primitive vectors: 基矢

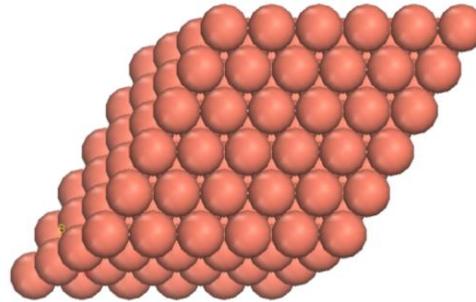
Lattice constant: 晶格常数

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，也可能是非原晶胞，但体积一定是原胞的整数倍。

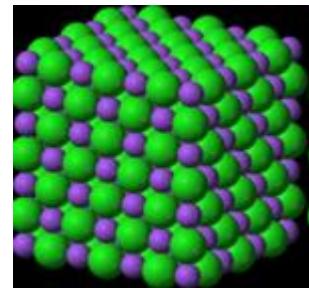
# How to form a crystal ?

- We could think: all that remains to do is to put atoms on the lattice points of the Bravais lattice.

向晶格点阵上堆积原子



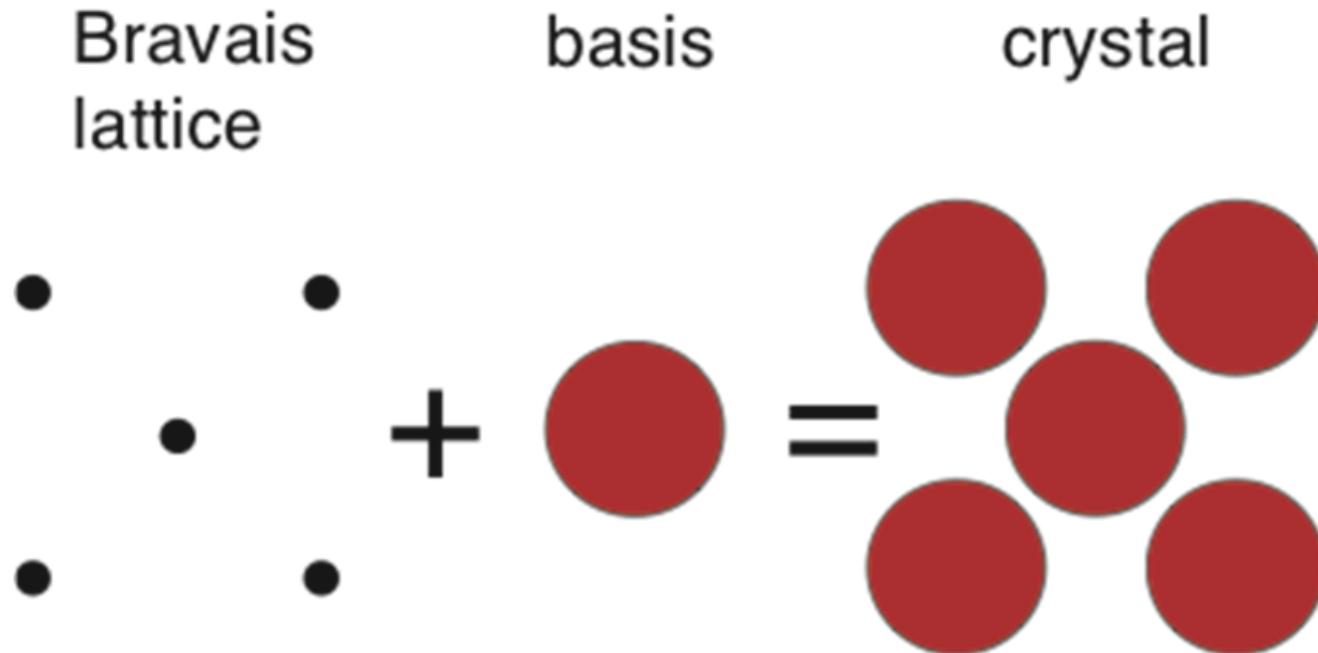
- But: not all crystals can be described by a Bravais lattice (ionic, molecular, not even some crystals containing only one species of atoms.) 并不是所有的晶体都能够被晶格点阵简单描述，有时一种晶体包含有不同类型的原子。



- BUT: all crystals can be described by the combination of a Bravais lattice and a basis. **This basis is what one “puts on the lattice points”.** 所有的晶体都可以被描述为： 晶格点阵+基元， 基元就是往点阵上堆积的东西

# The crystal lattice: one atomic basis

- The basis can also just consist of one atom.  
单原子基元



# The crystal lattice: basis

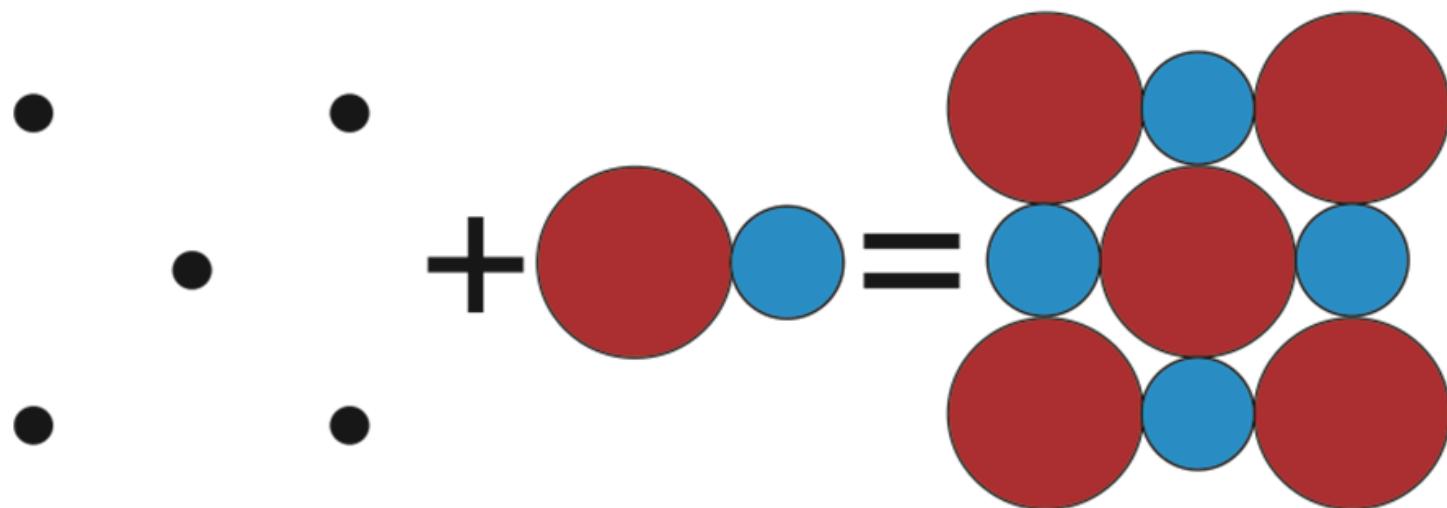
- Or it can be several atoms.

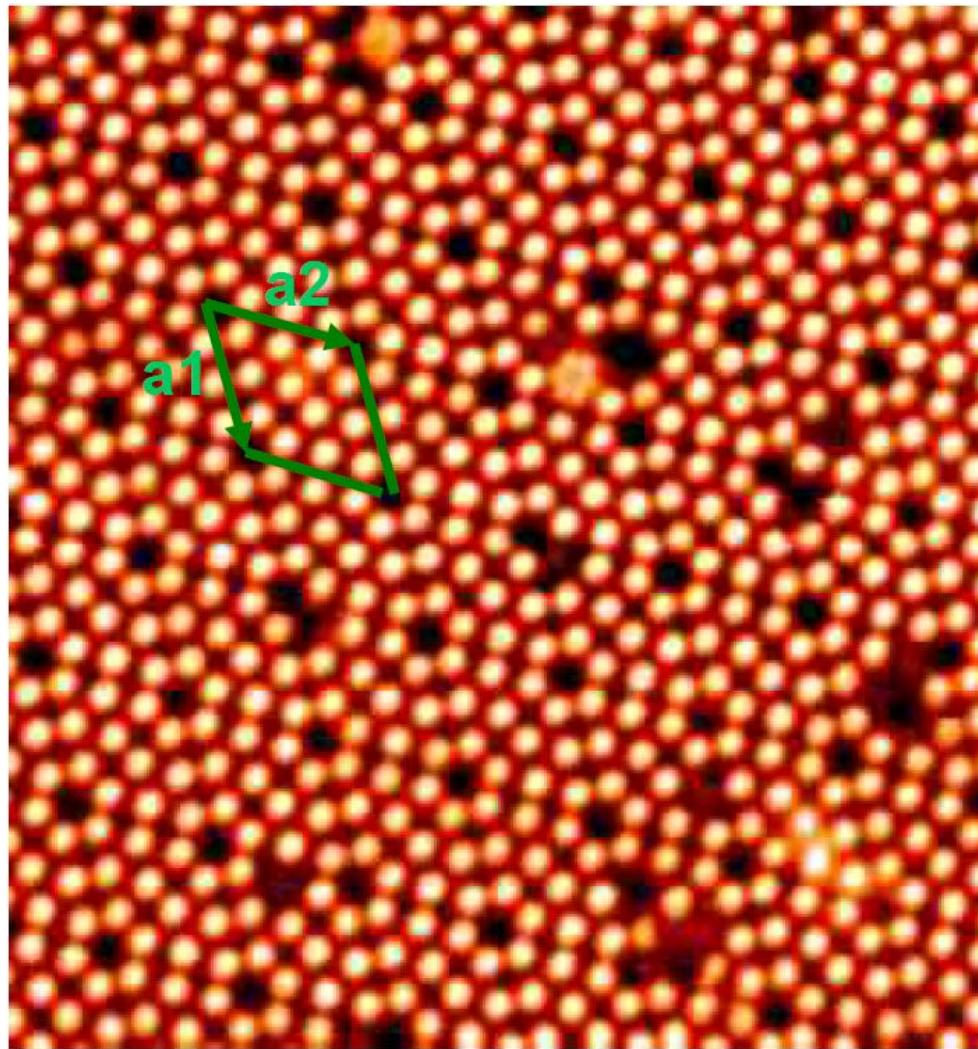
多原子基元

Bravais  
lattice

basis

crystal



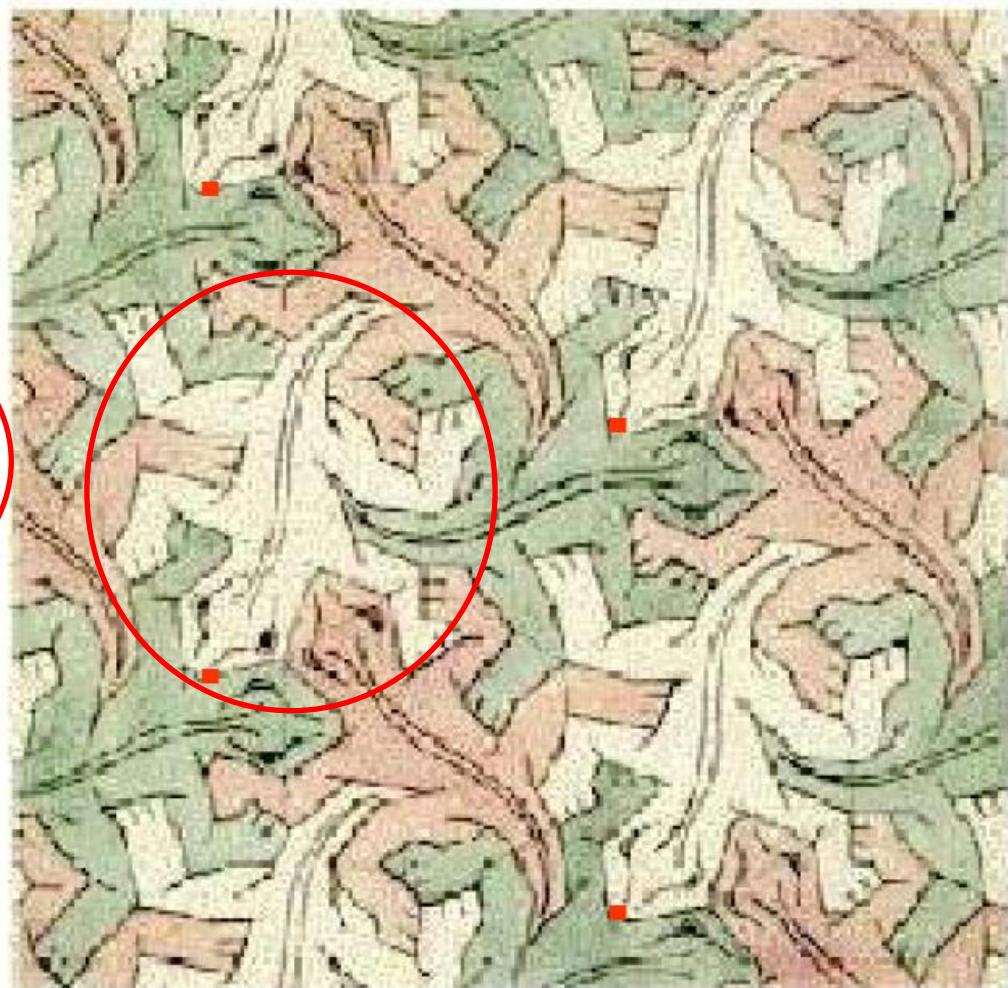
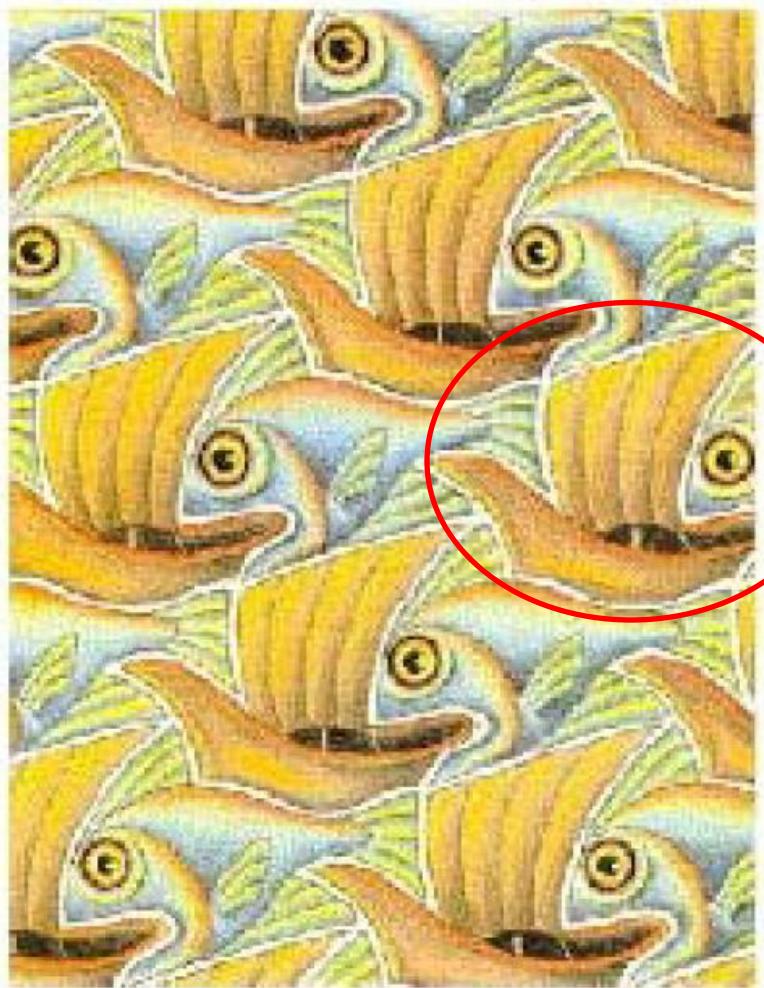


Si(111)表面的扫描隧道显微镜图像

# The crystal lattice: basis

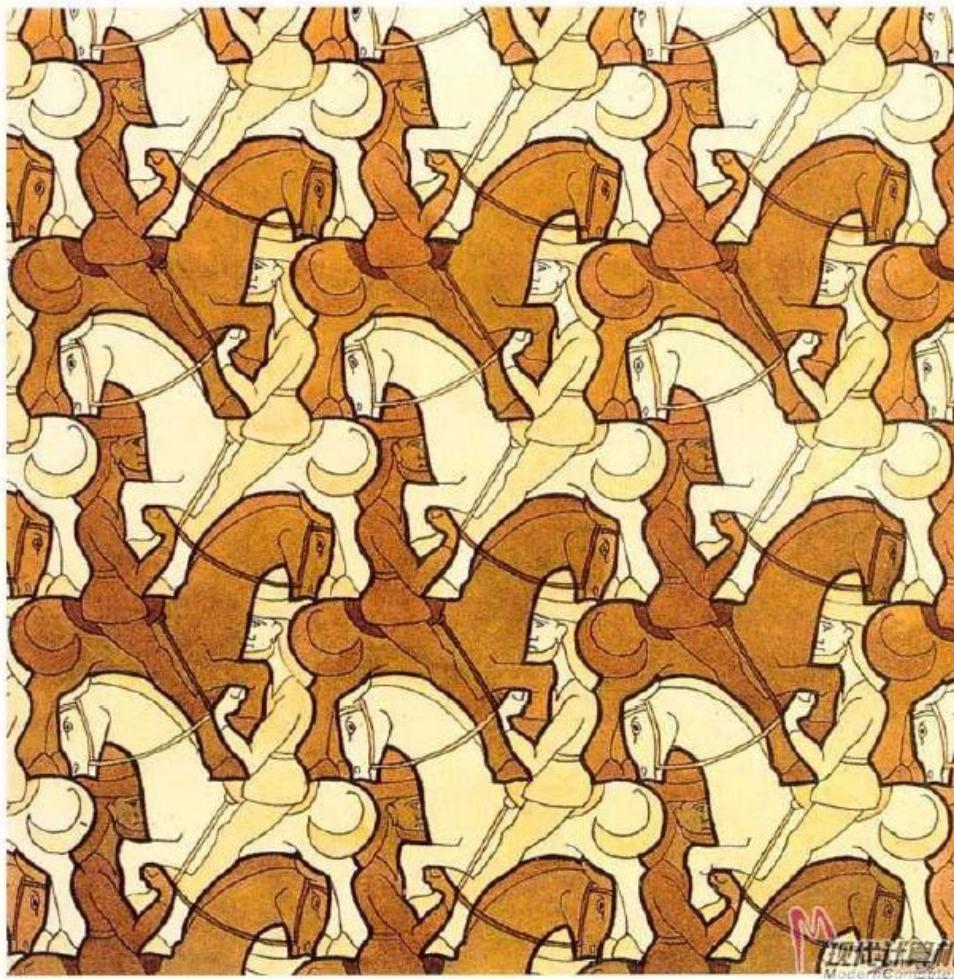
- Or it can be molecules, proteins and pretty much anything else.



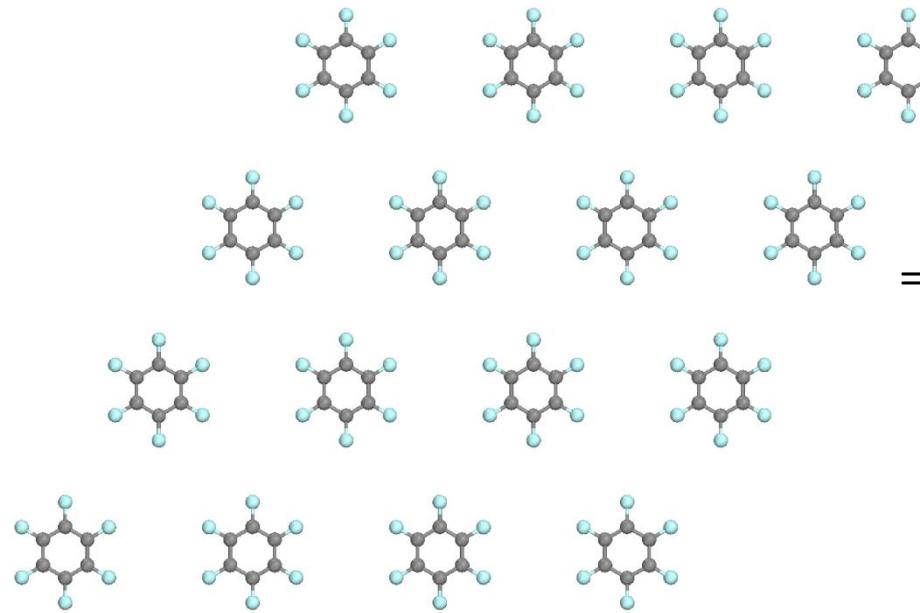


(M. C. Escher)

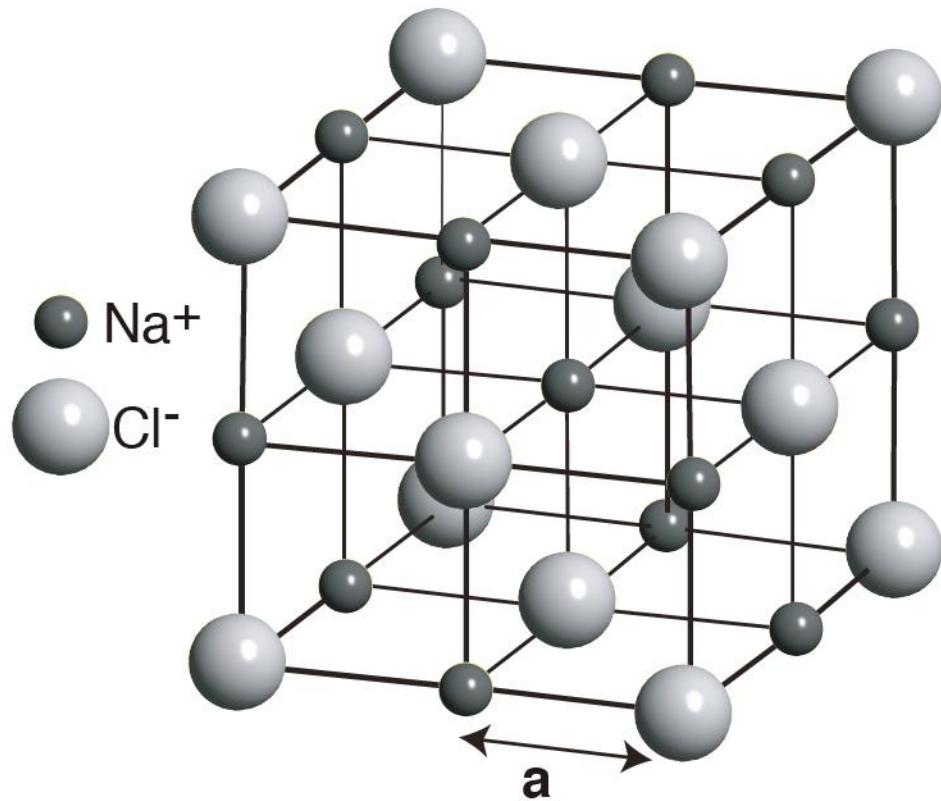
# Escher与杨振宁



晶体 = 晶体点阵 + 基元

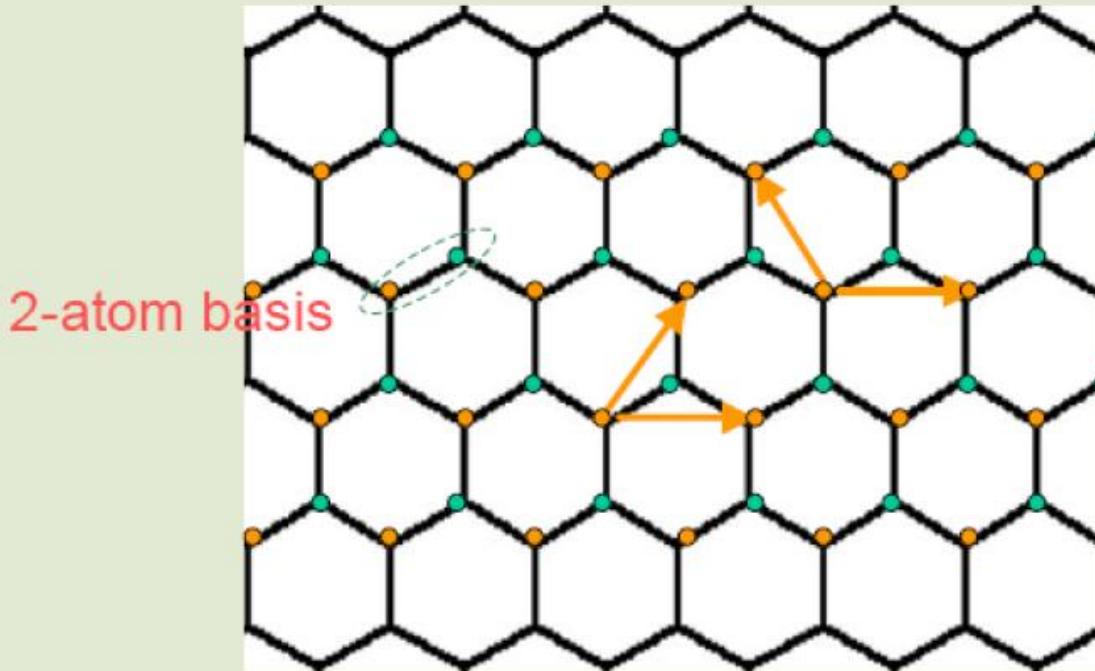


Crystal  
晶体

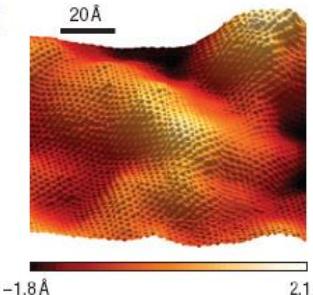
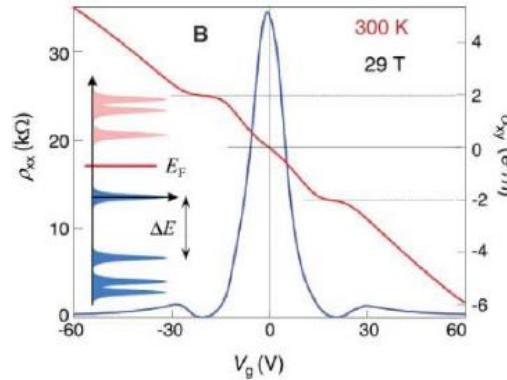
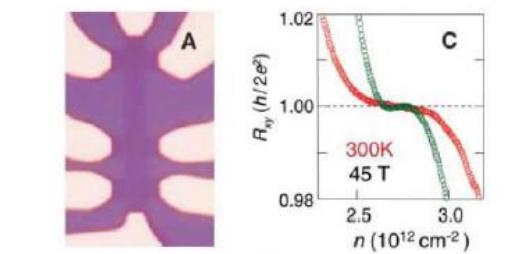
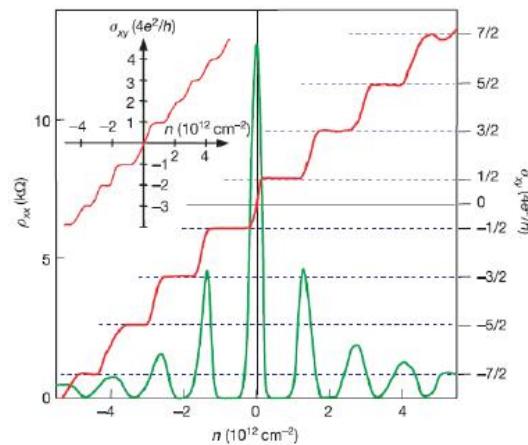
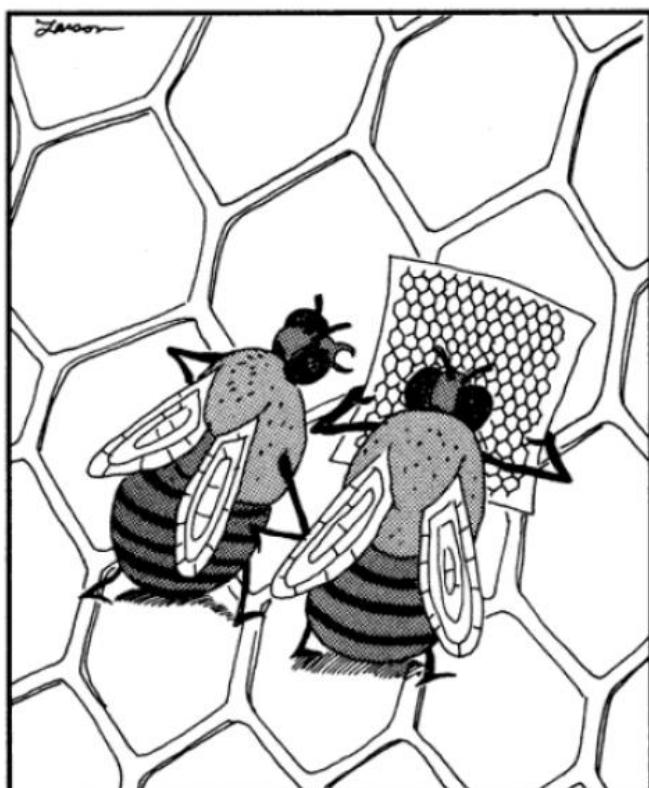
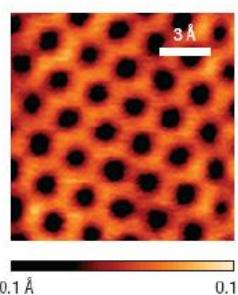


## An example: graphite (honeycomb structure)

- Is it a simple lattice (i.e. the basis consists of only 1 atom)?
- Find out the primitive vectors and basis.



honeycomb structure = triangular lattice + 2-atom basis

**a****b**

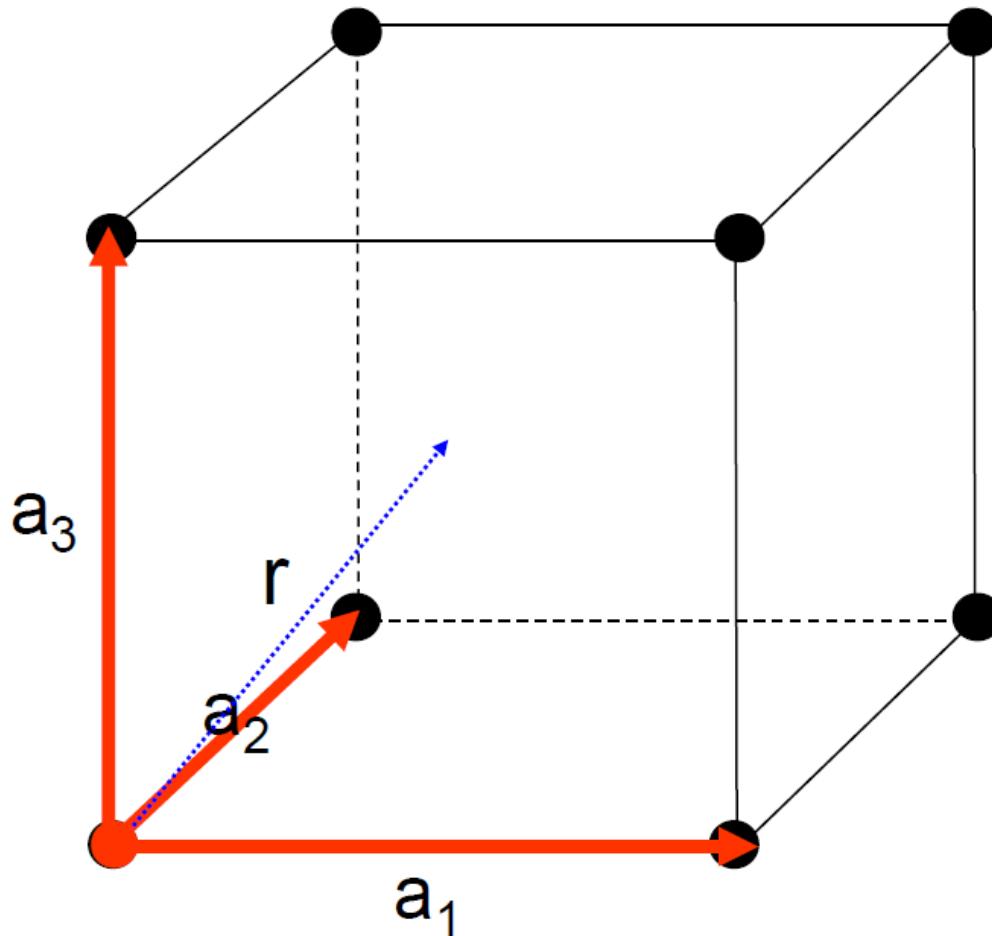
# 常见的布拉维格子

1 简立方 (simple cubic, sc)

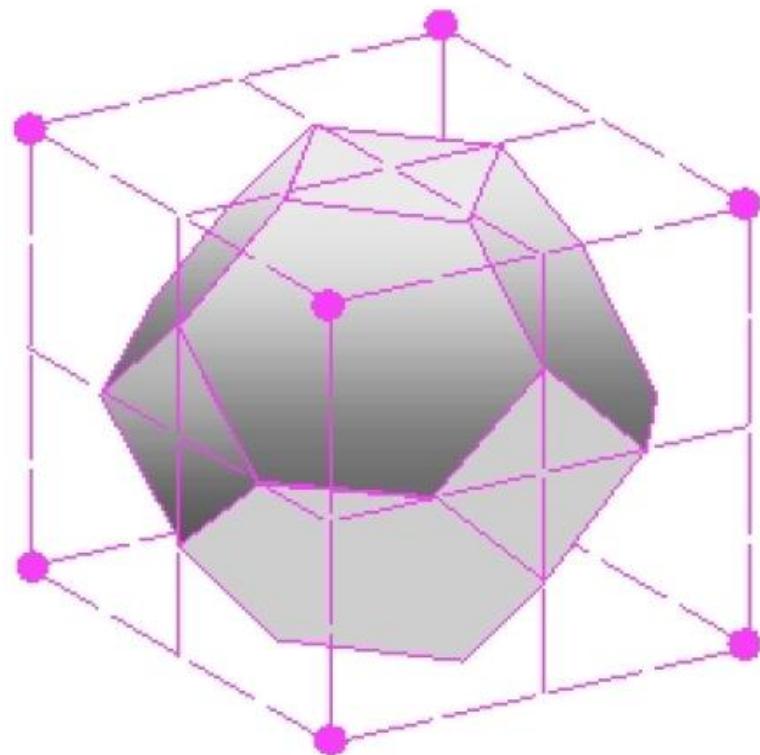
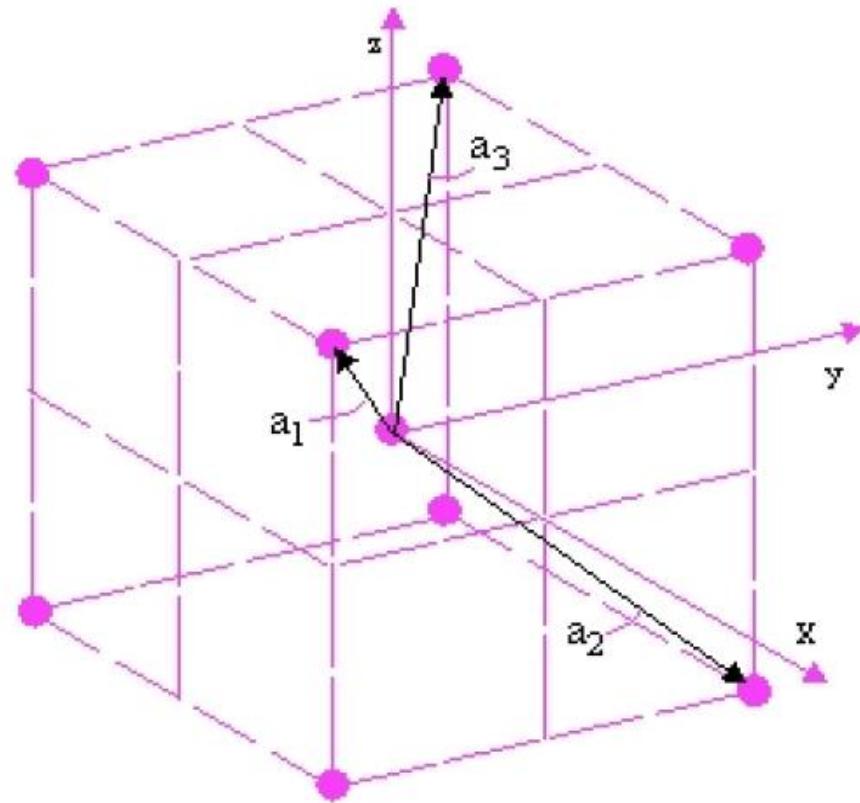
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{x} \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{y} \quad \mathbf{a}_3 = a\hat{z}$$

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。



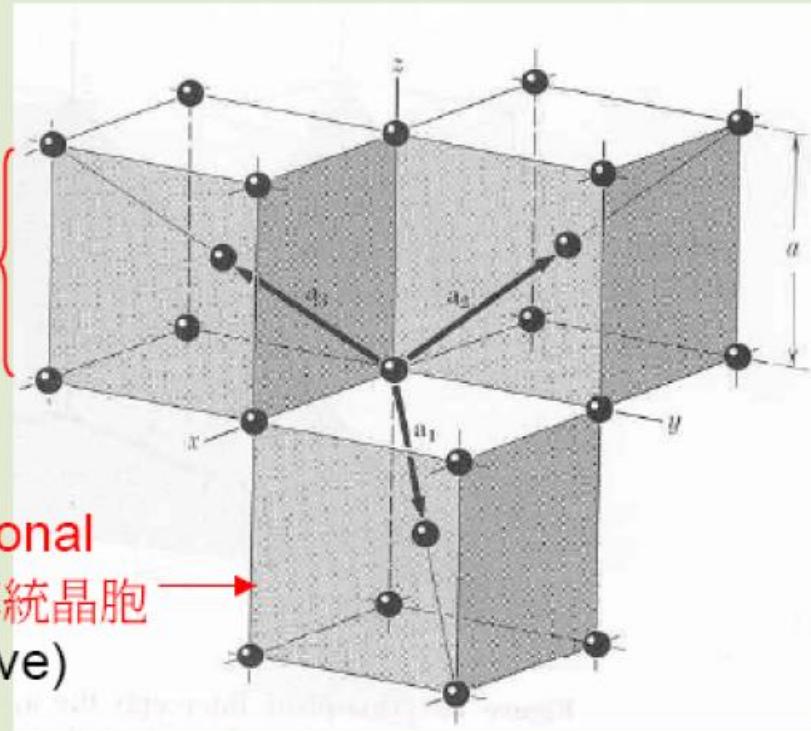
# 2体心立方 (body-centered cubic, bcc)



体心立方的基矢和维格纳—赛茨原胞，后者是截角八面体，或者说是一个十四面体。

lattice constant  $a$

A conventional unit cell, 傳統晶胞  
(nonprimitive)



One possible choice of primitive vectors

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

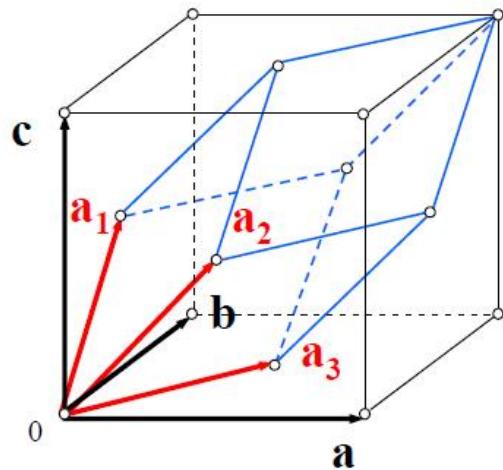
$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}),$$

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

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)

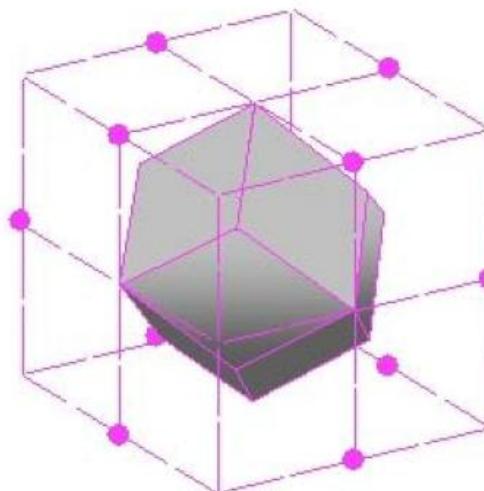


$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{b}} + \bar{\mathbf{c}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$$

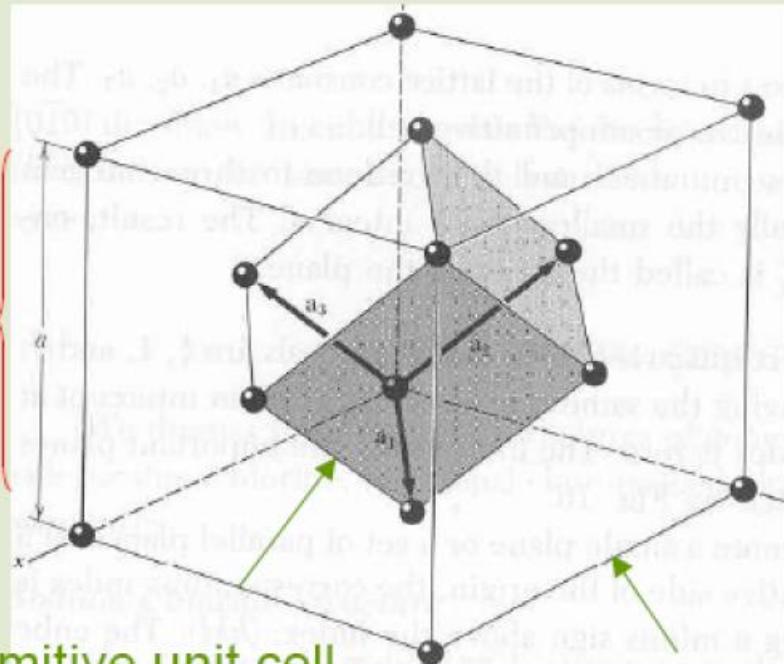
$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\bar{\mathbf{c}} + \bar{\mathbf{a}}) = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}})$$

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

WS原胞为正十二面体，  
格点配位数为12



lattice constant {



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)

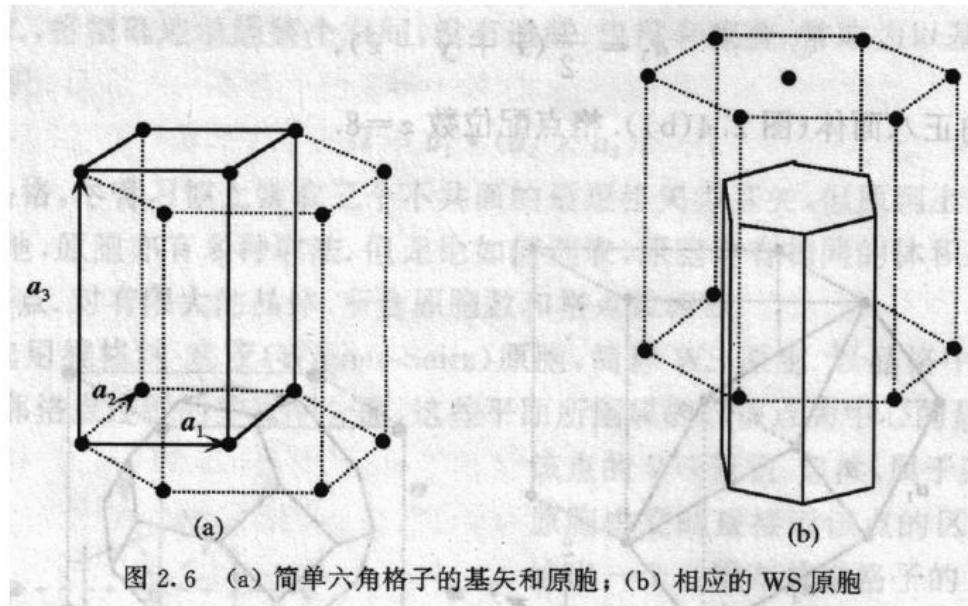


图 2.6 (a) 简单六角格子的基矢和原胞; (b) 相应的 WS 原胞

$$\hat{\boldsymbol{a}}_1 = \hat{a} \hat{x}$$

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

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

WS原胞为六角棱柱，格点在xy平面内配位数为6

# 晶面与晶向

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。

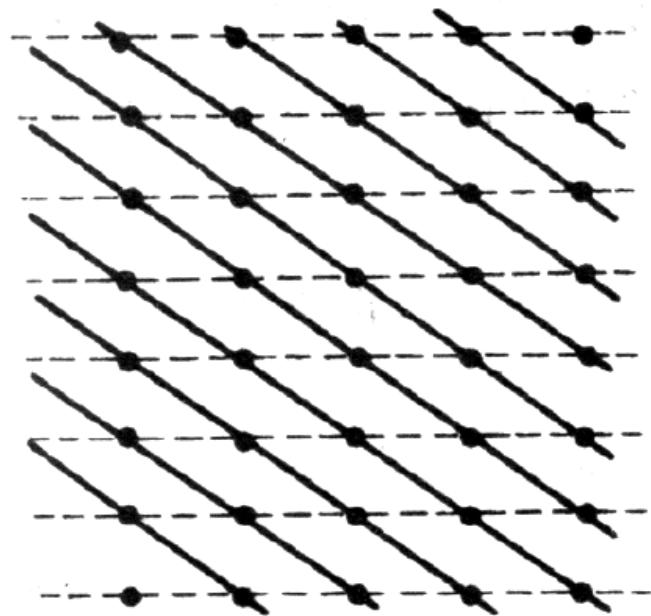


图 1-16 晶列

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

$[100], [\bar{1}00], [010], [\bar{0}\bar{1}0], [001], [\bar{0}0\bar{1}]$

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。

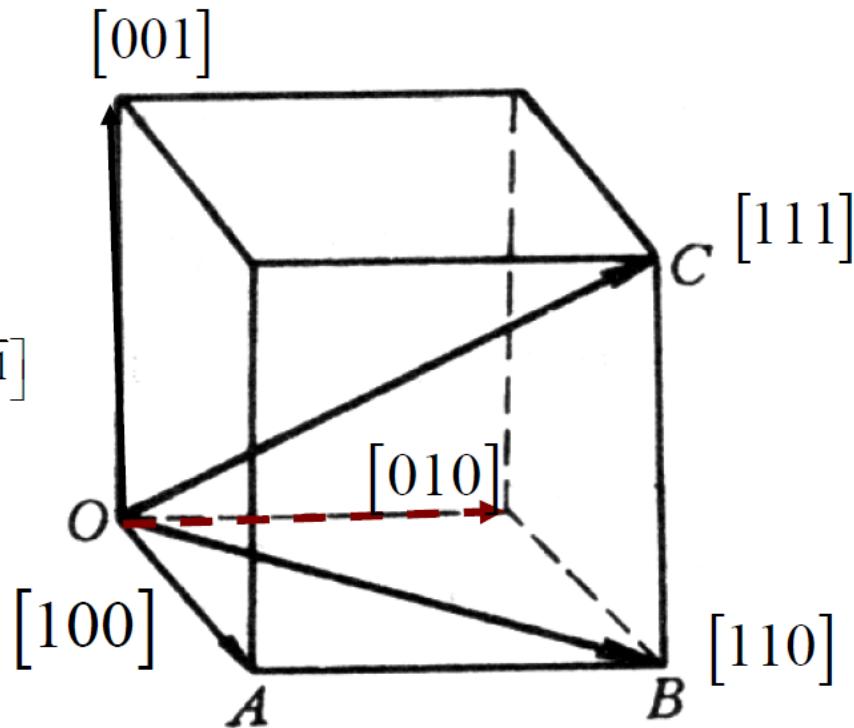


图 1-17 立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 晶向

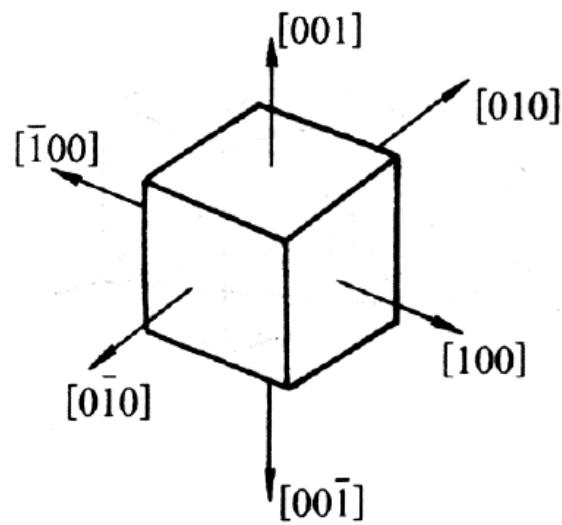


图 1-18  $[100]$  及其等效晶向

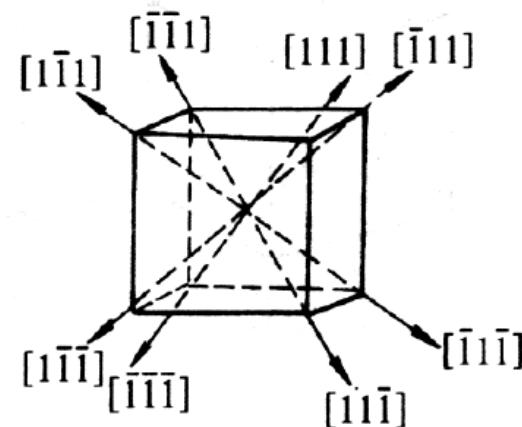


图 1-19  $[111]$  及其等效晶向

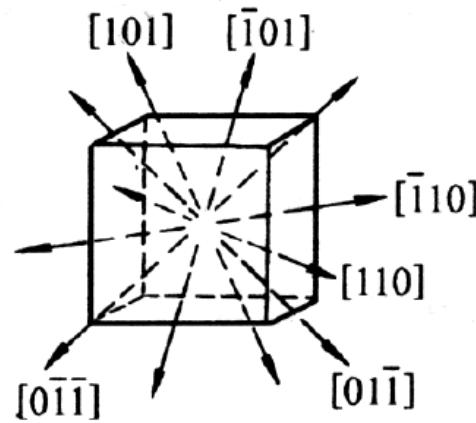


图 1-20  $[110]$  及其等效晶向

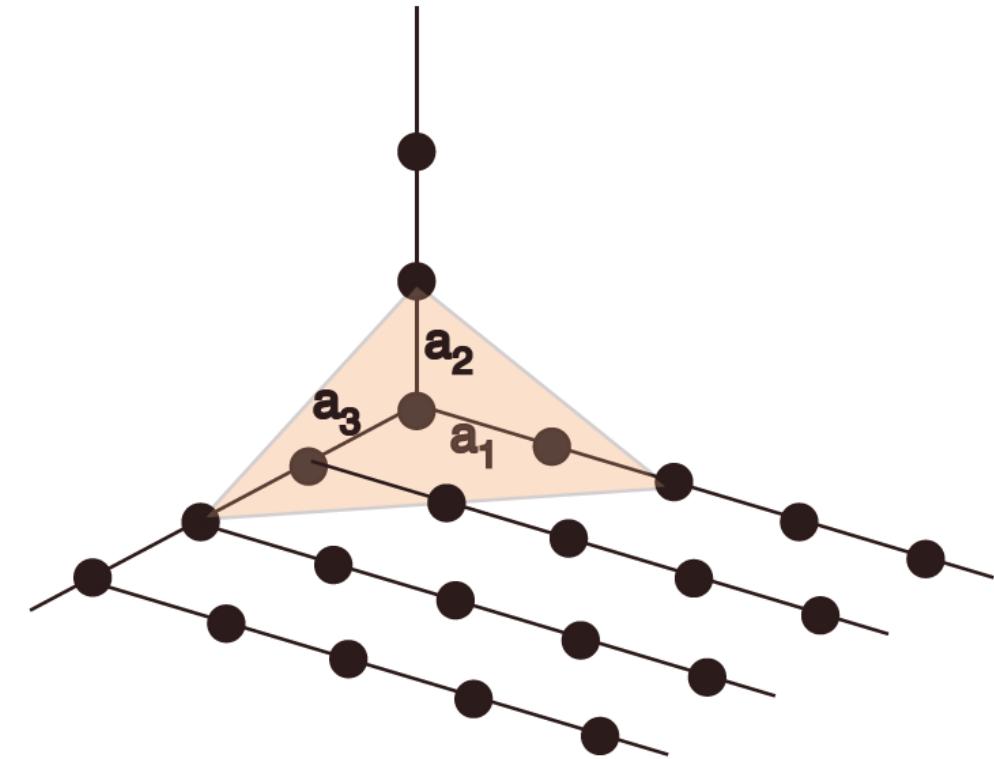
# 晶面的表示(Miller indices 密勒指数)

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。

## 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 $\infty$ 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”。



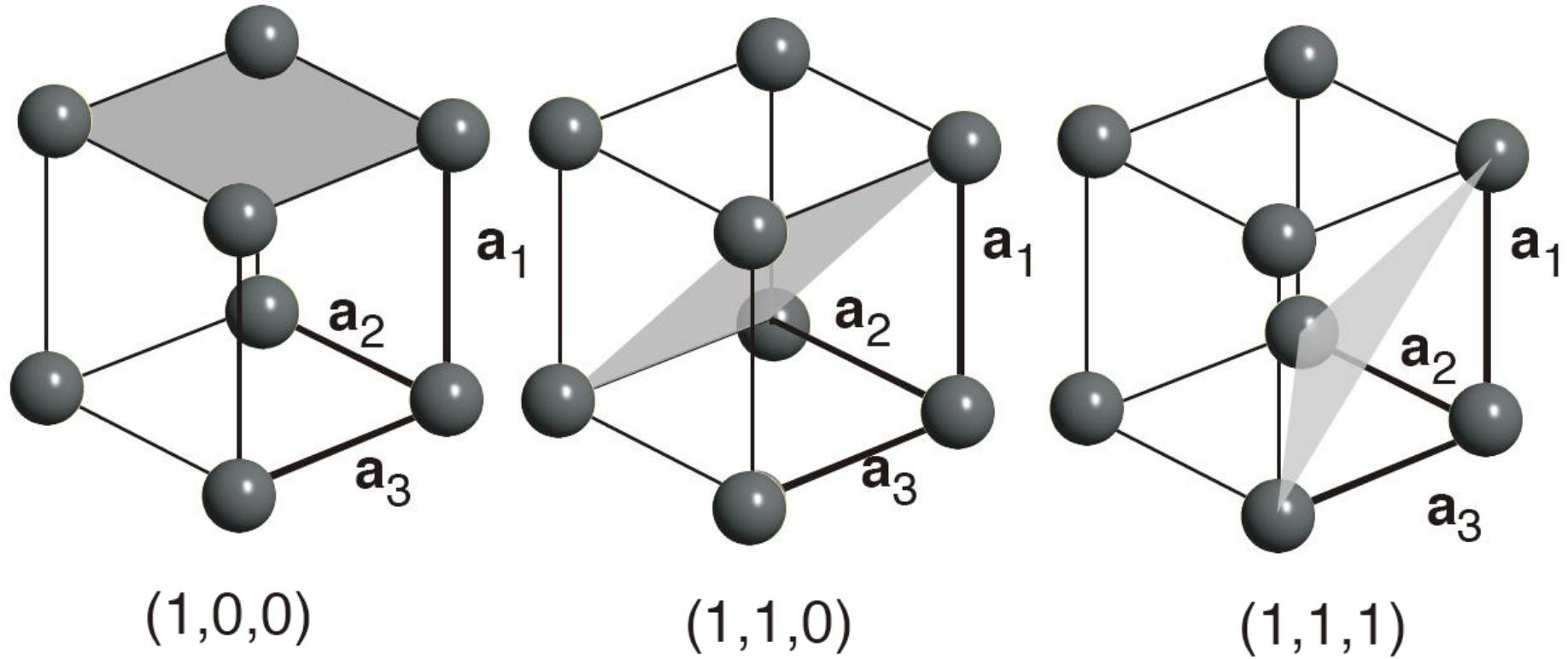
step 1: (2,1,2)

step 2: ((1/2),1,(1/2))

step 3: (1,2,1)

1. determine the intercepts with the axes in units of the lattice vectors
2. take the reciprocal of each number
3. reduce the numbers to the smallest set of integers having the same ratio.  
These are then called the Miller indices.

# Example



晶面间距：晶面间距是指两个相邻的平行晶面间的垂直距离。以米勒指数表示的晶面间距在晶体结构的测定中是一个很常用的参数。

可以证明：

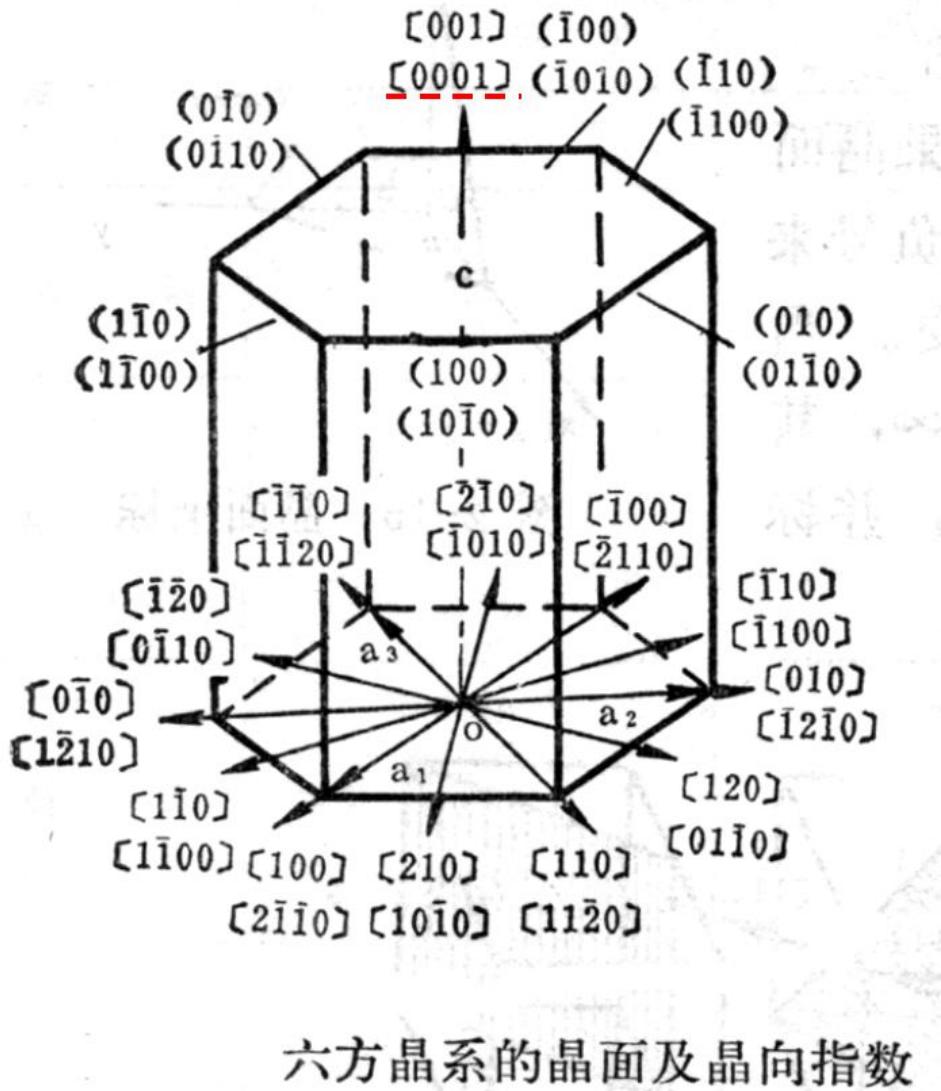
立方晶系： $d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$   $a = b = c$

正方晶系： $d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\frac{H^2 + K^2}{a^2} + \frac{L^2}{c^2}}}$

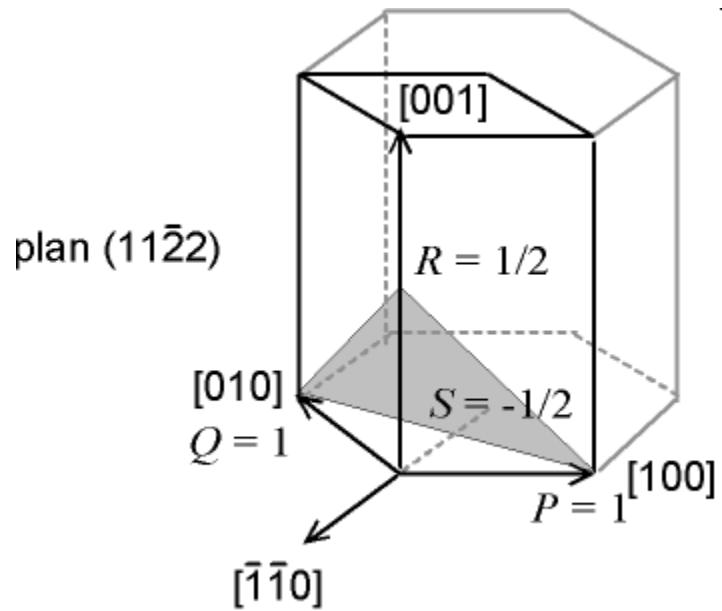
六角晶系： $d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\frac{3}{4}(H^2 + HK + K^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 L^2}}, a = b \neq c$

正交晶系： $d_{HKL} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{H}{a}\right)^2 + \left(\frac{K}{b}\right)^2 + \left(\frac{L}{c}\right)^2}}, a \neq b \neq c$

六角晶系晶面指数的表示与其它晶系不同，晶体学中往往采用四轴定向的方法，这样的晶面指数可以明显地显示出6次对称的特点。



六方晶系的晶面及晶向指数

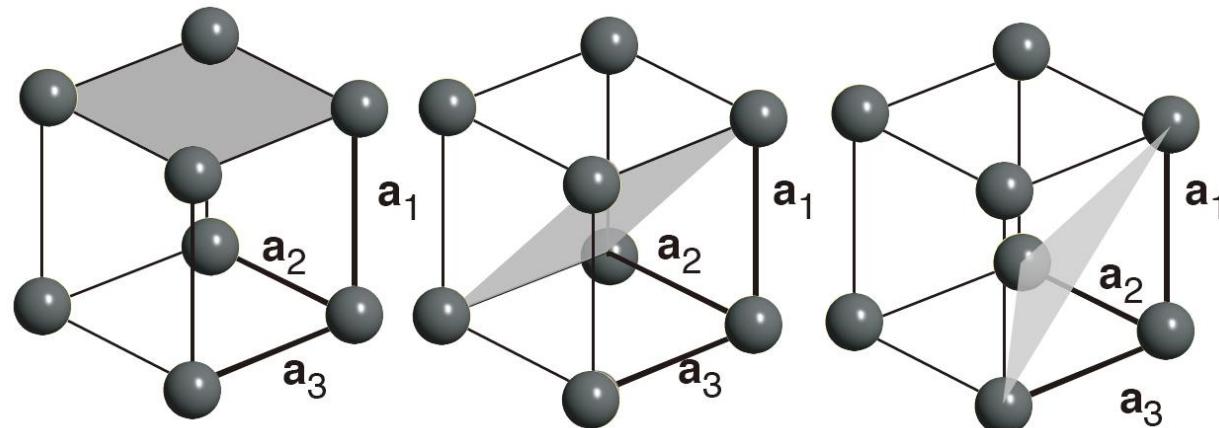
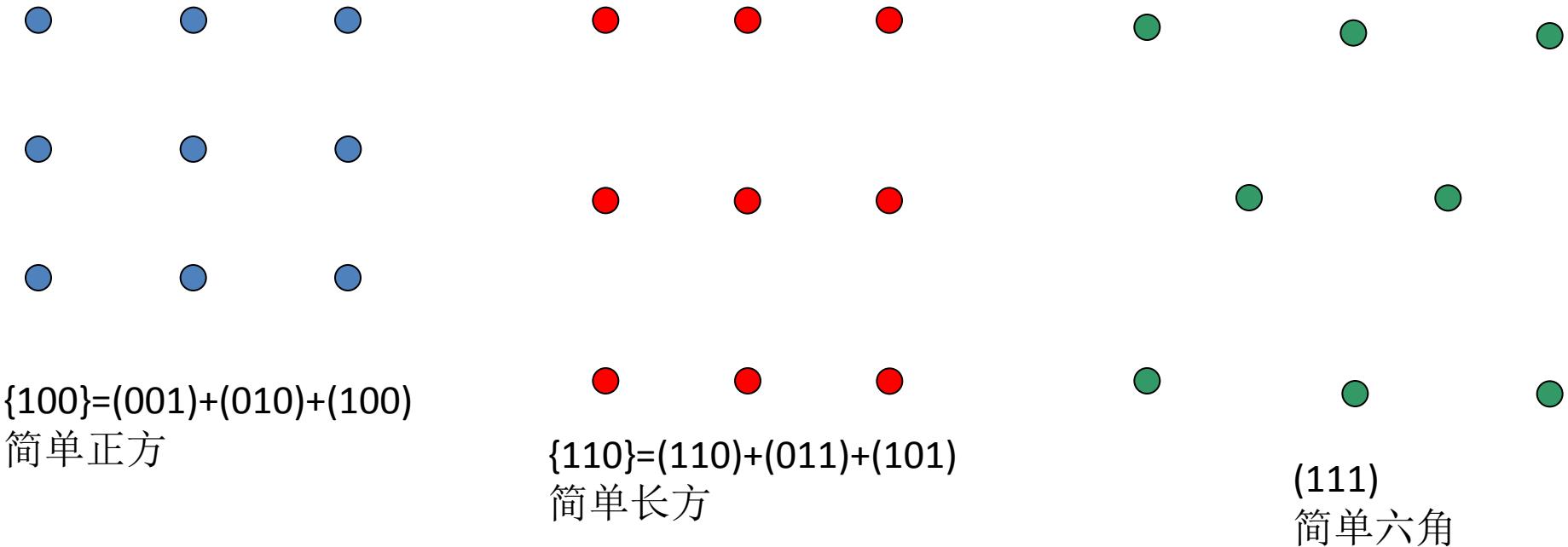


截距:  $1, 1, -1/2, 1/2$

截距倒数:  $1, 1, -2, 2$

晶面:  $(11\bar{2}2)$

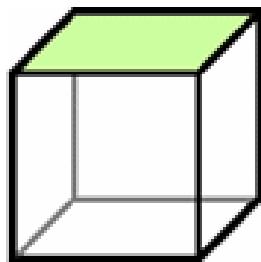
## 不同晶面原子排列形式 – 晶体的各项异性



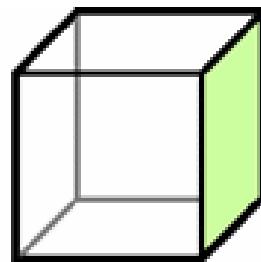
## 晶面指数小结

- (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。

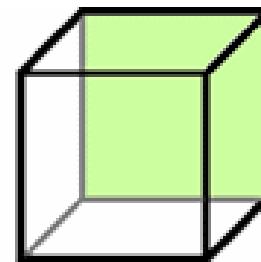
写出下图所示晶面的Miller指数



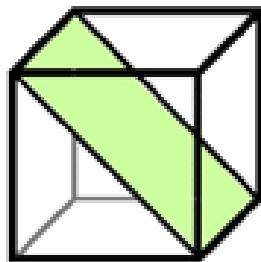
1



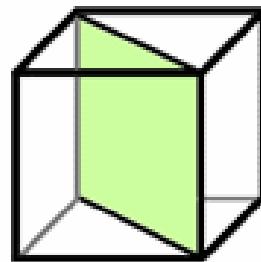
2



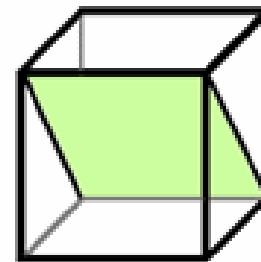
3



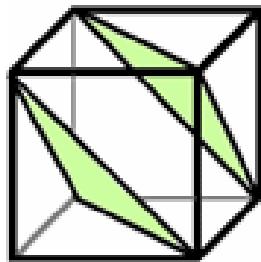
4



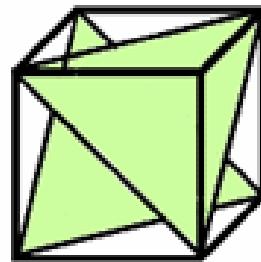
5



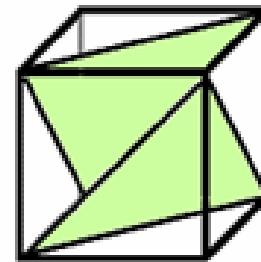
6



7



8



9

## 习题

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；

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)

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。

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。