第一章　　晶体结构

绪 论

物质一般有固、液、气三态（等离子体）

原子组成固体。大致密度10^{23}/cm^3，总是以一定方式排列——固体结构。

固体物理研究对象：

晶体、非晶体与准晶体等固相物质

固体

晶　体：有固定熔点，金属、岩盐、石英、金刚石

非晶体：没有固定熔点，橡胶、塑料、玻璃、腊

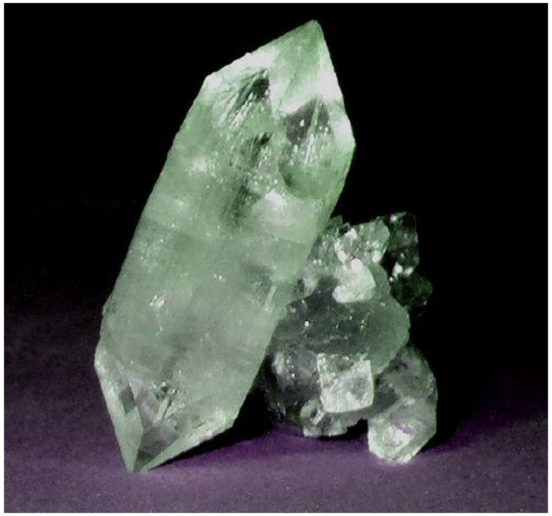
晶　体：长程有序（分子排列在微米量级范围是有序的。）

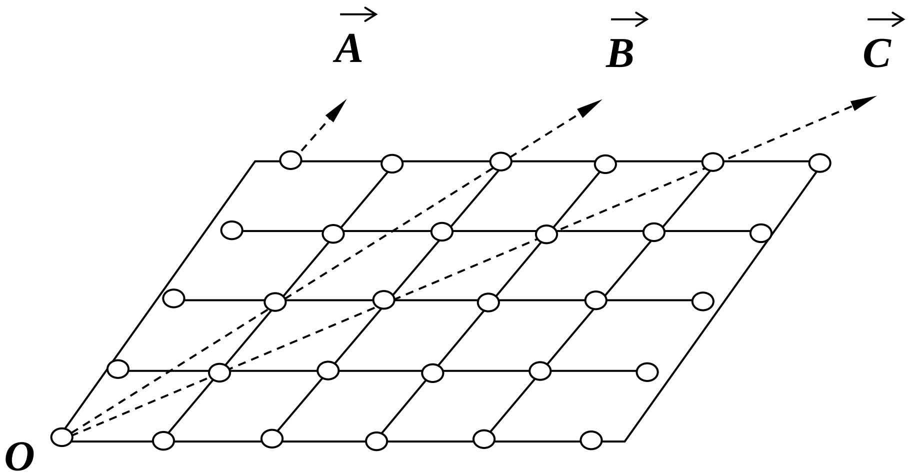
非晶体：无规则的，或称其为短程有序的。

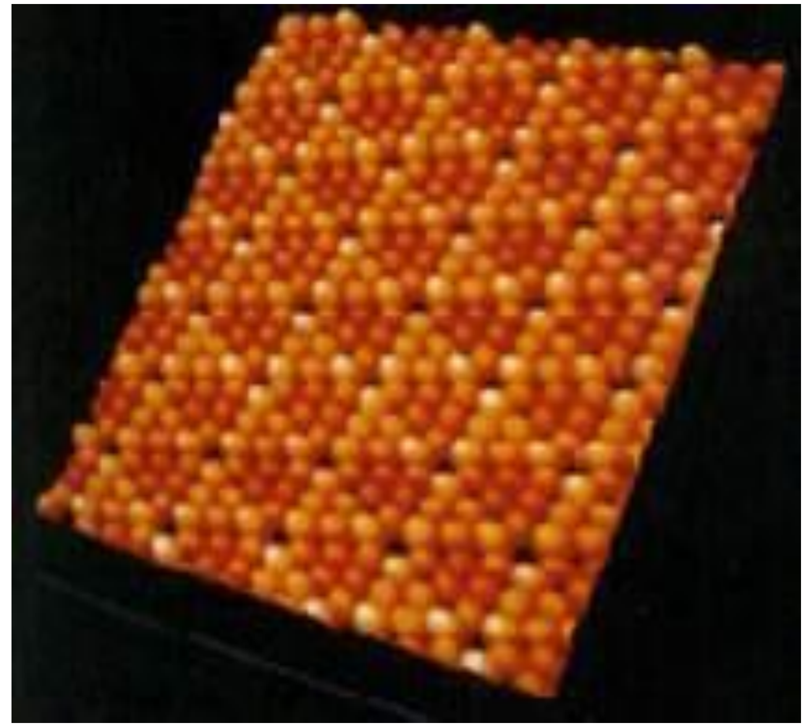
晶体、非晶体的特点

晶体：

有规则外形（天然）、各向异性、固定熔点



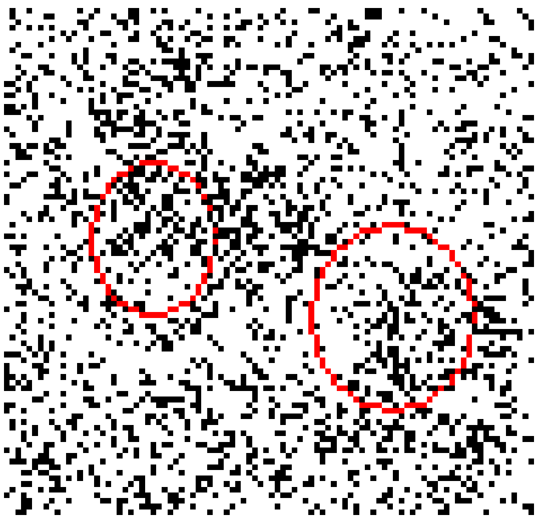


Si

理想晶体中原子排列是十分规则的，主要体现是原子排列具有**周期性**

非晶体：

无规则外形、各向同性、无固定熔点

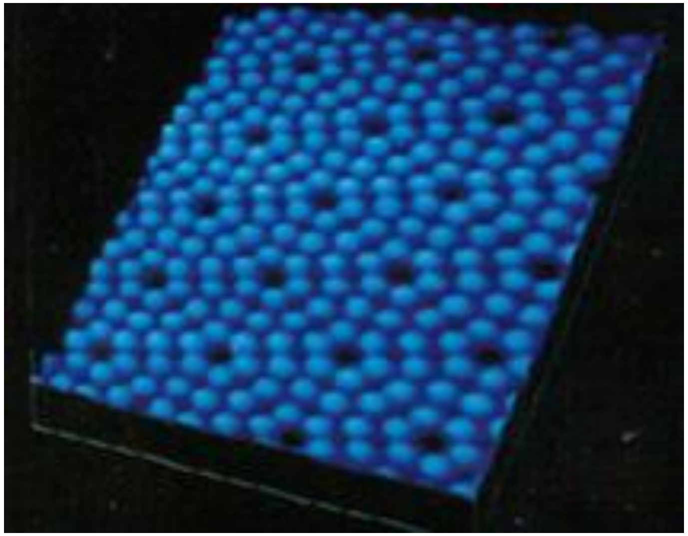


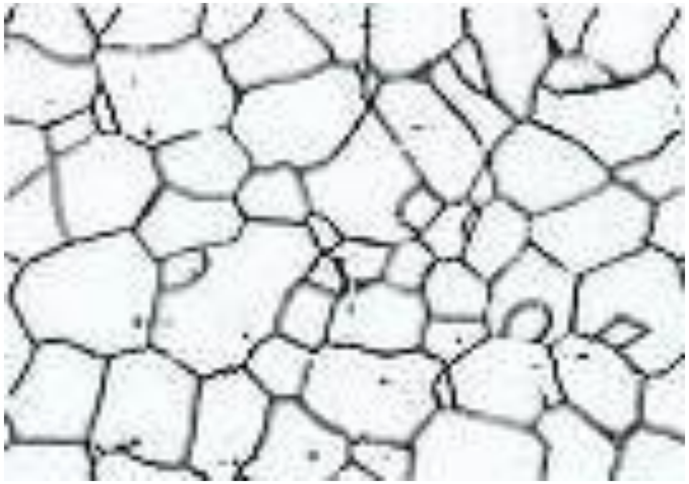
在非晶体中原子排列也不是杂乱无章、完全无序的，仍然保留有原子排列的短程序。

晶体

单晶：一个核心生长（Si、Ge）

多晶：多个核心生长（金属材料、Cu、Fe、Al）





每个晶粒各向异性，但位向不同，多个晶粒使得多晶体不显示：

规则外形和各向异性，但仍然具有固定熔点。

非晶体与晶体在一定条件下可以转化

非晶体 ⟶ 长期高温下 ⟶ 晶体

非晶体 ⟵ 快冷 ⟵ 晶体（液体）

如：

铁 ⟶ 高温熔化 ⟶ 液态 ⟶ 缓慢冷却 ⟶ 晶体

液态 ⟶ 快冷 ⟶ 非晶体

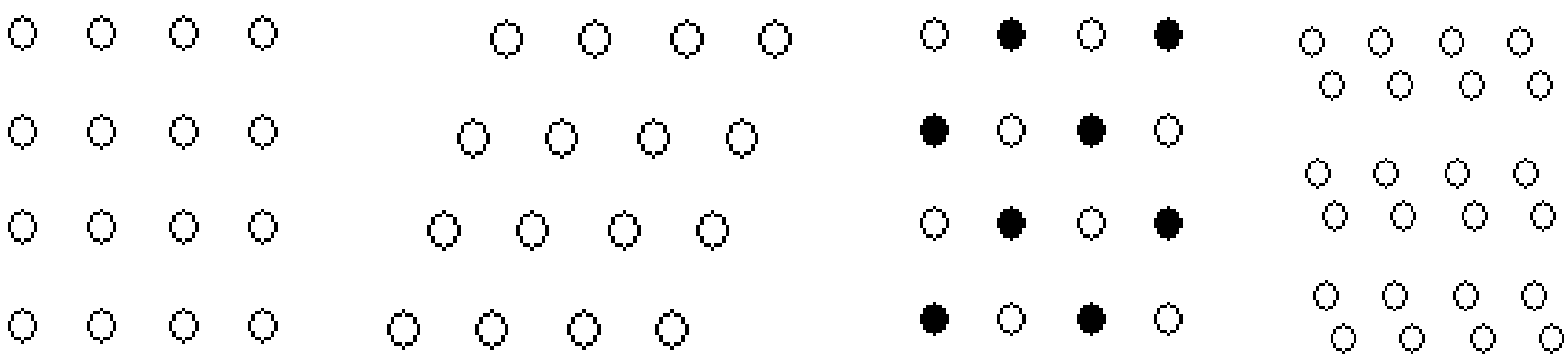
1984年，实验发现一类和晶体、非晶体都不相同的固体，在这类固体中发现了已经证明在晶体中不可能存在的五重对称轴，使人们想到介于晶体和非晶体之间的固体，称为准晶体

第一节 晶体结构的周期性

一、基本概念

1、晶格

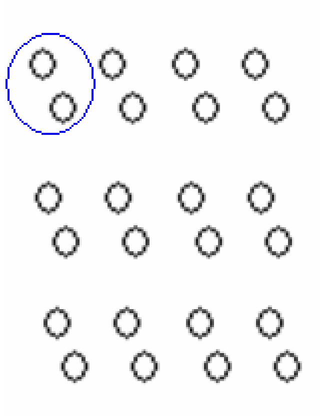
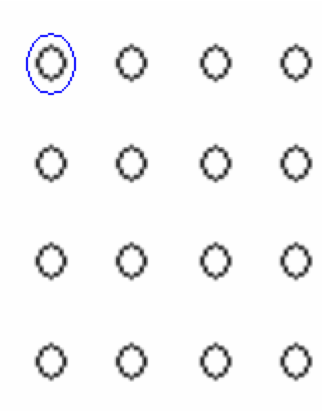
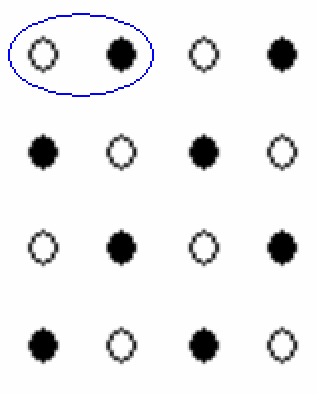
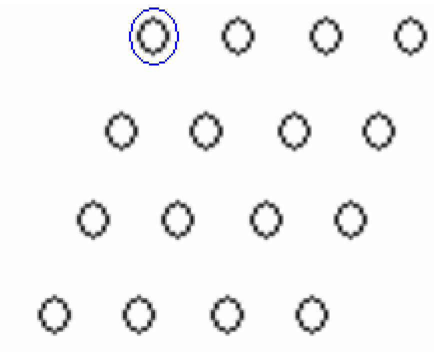
晶体中原子排列的具体形式称为晶体格子，简称晶格。



2、格点

晶格中原子与原子团被抽象的点称为格点。

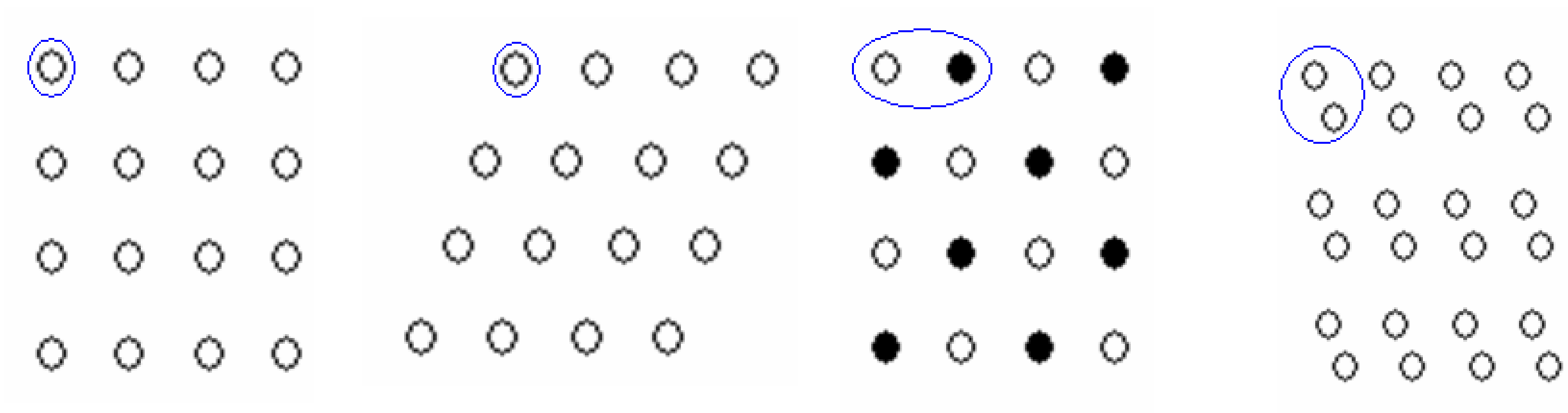
周围环境完全一样

3、基元

格点并非一个原子，可能是多个原子，两个同类原子或异类原子、原子团等

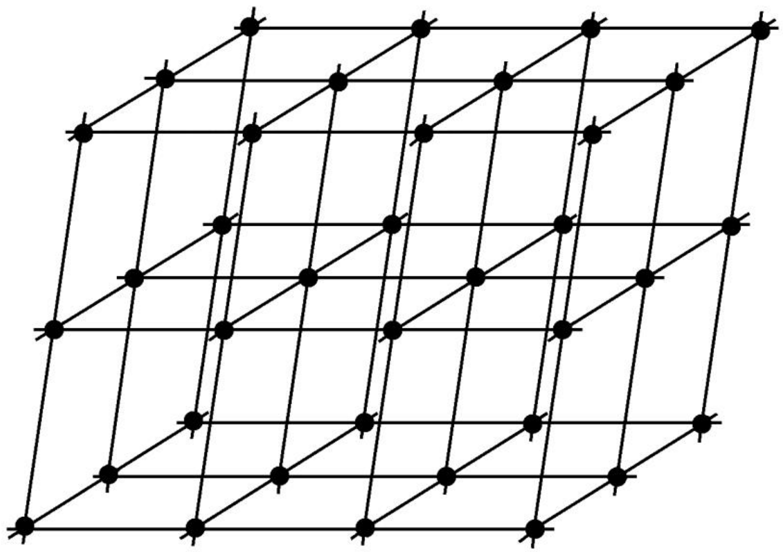
格点所代表的原子与原子团叫基元



4、空间点阵

格点的总体叫空间点阵（点阵）

加上基元组成不同，形成成千上万的晶格

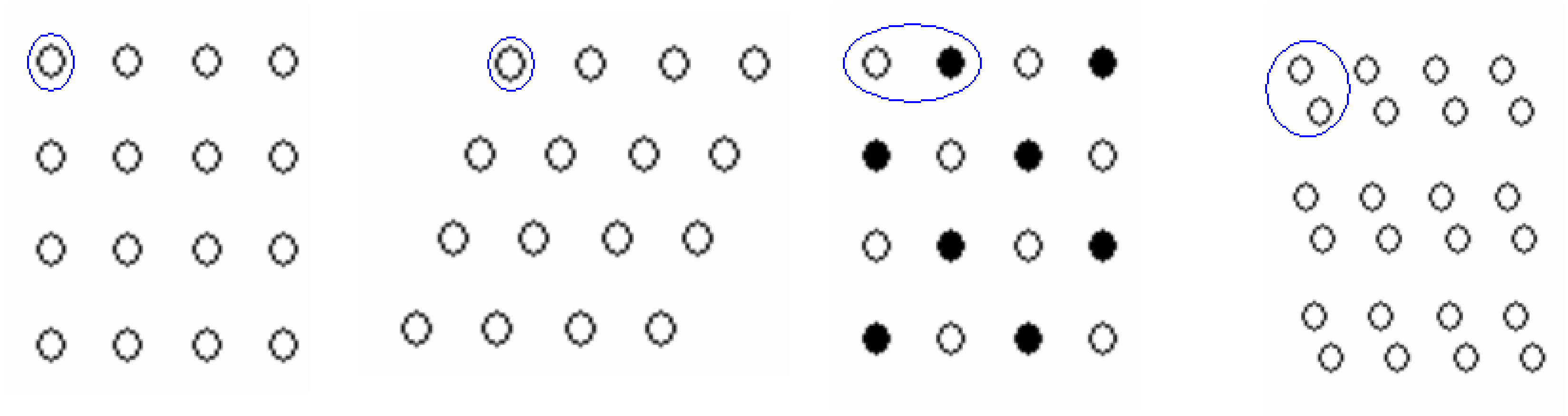


二、简单格子与复式格子

简单格子：基元只含有一个原子

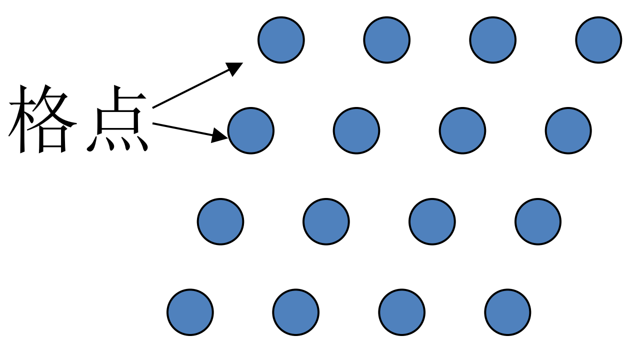
复式格子：基元含有两个或两个以上原子的晶格（可是同类、异类）

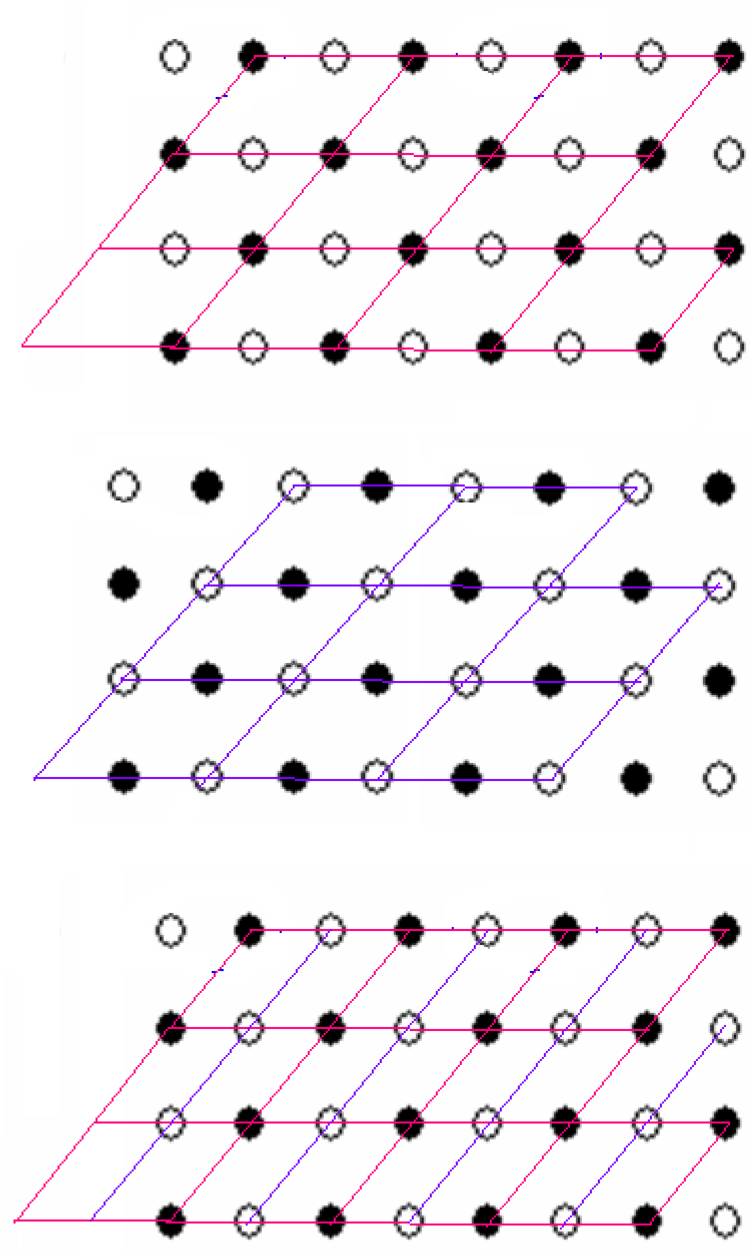
布拉菲格子：格点



复式格子特点：

- 每种原子形成一个简单格子
- 不同原子形成的简单格子是相同的
- 由简单格子套构



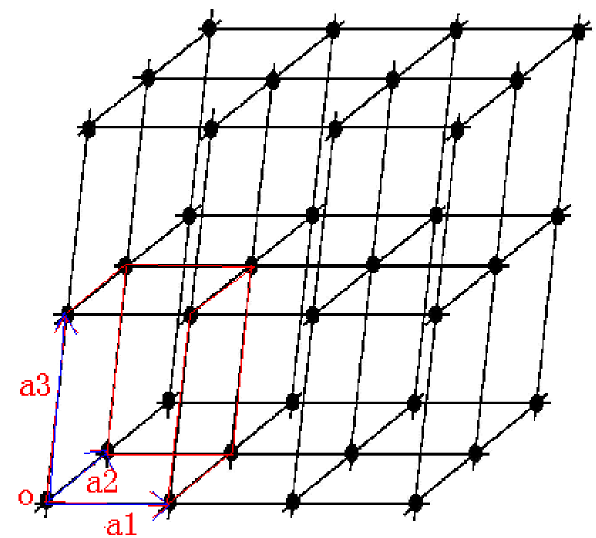


三、原胞和晶胞

1、原胞

格点在三维方向平移形成晶格，平移一步的距离可称为周期，不同方向周期不一定同。

以一格点为原点，按平移方向和长度取三矢量（平移矢量），构成平行六面体，推成整个晶体



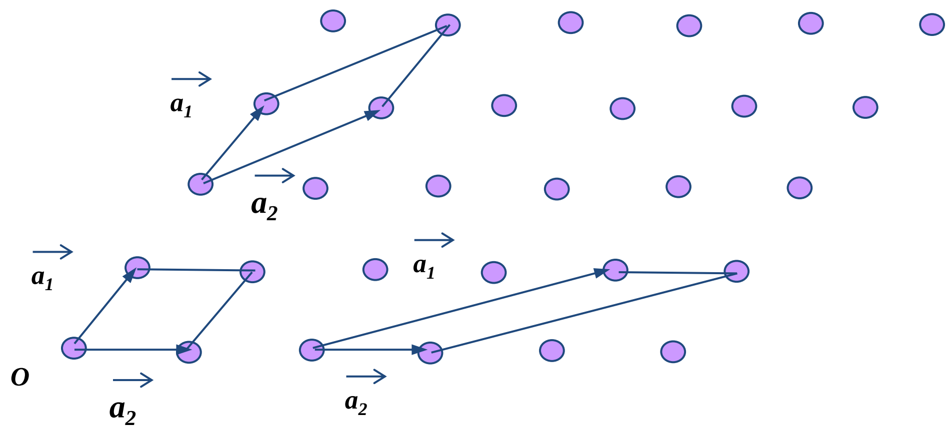
定义：体积最小的周期性平行六面体单元

特点：选取不唯一（体积相同）

只含有一个格点（简单、复式）

基矢

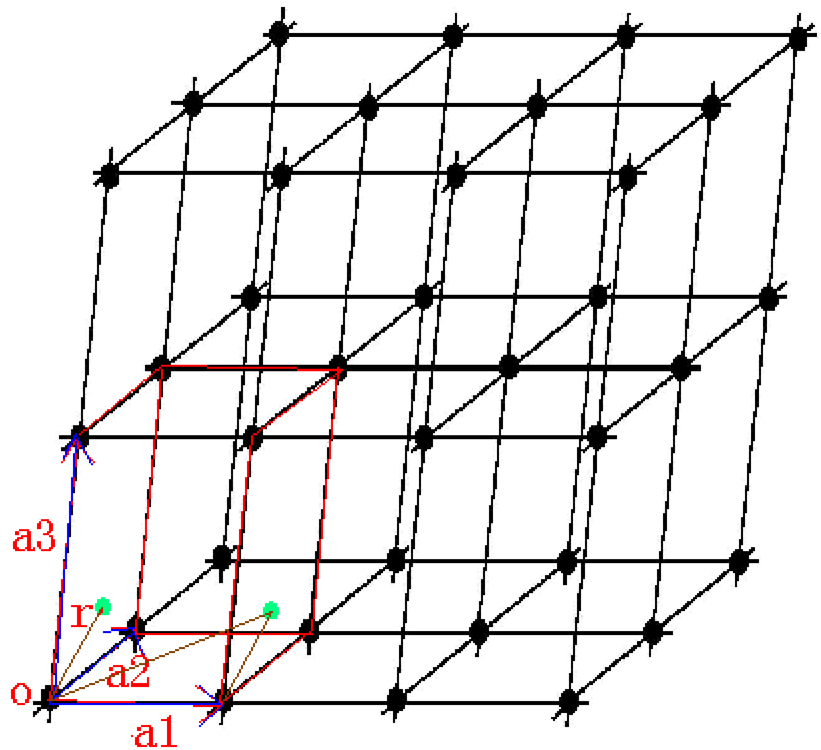
不同原胞中相对应位置物理性质相同



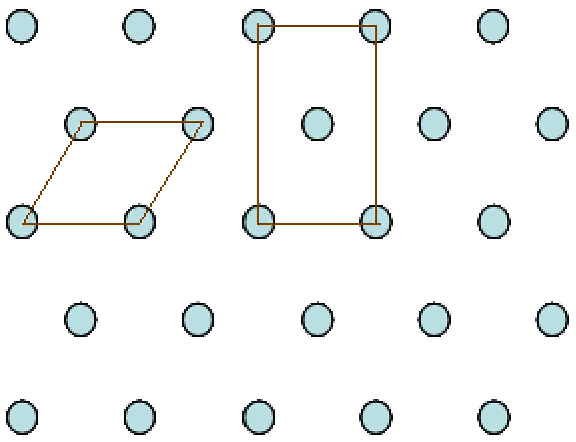
晶格中的任意一格点的位置矢量$\vec{R}$，则可以用基矢$\vec{a}_1$、$\vec{a}_2$、$\vec{a}_3$来表示：

$$\vec{R}\left(\vec{r}\right)=(l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3)$$

$$Q\left(\vec{r}\right)=Q(\vec{r}+n_1\vec{a}_1+n_2\vec{a}_2+n_3\vec{a}_3)$$


a3
r
o
a2
a1

二、晶胞



定义：既考虑了周期性又考虑了对称性所选取的重复单元

特点：体积不一定最小，选取不唯一

体心或面心上可能有格点

基矢

不同原胞中相对应位置物理性质相同

晶格常数：晶轴上布拉菲格子相邻格点的距离

三、威格纳-赛兹原胞

原胞-体积最小，晶胞-对称性好

体积最小的对称周期单元

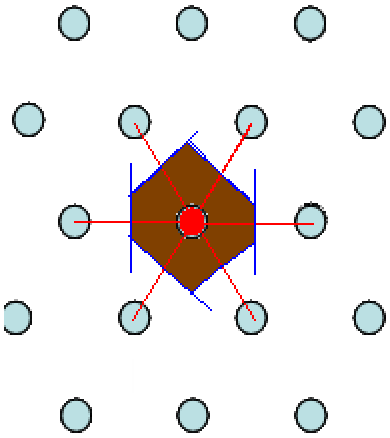
方法：一格点为中点

相邻格点连线

中垂面围成的最小多面体

特点：体积最小

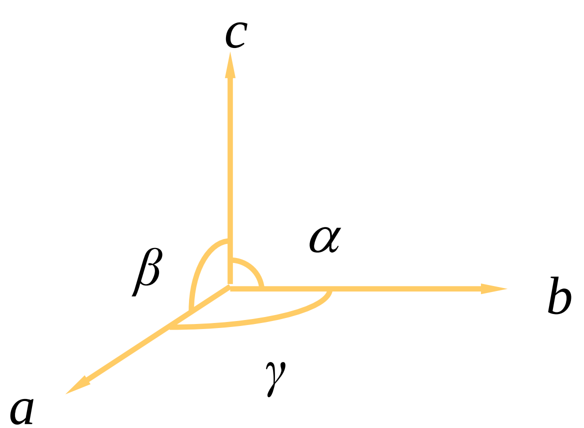
具有全部对称性



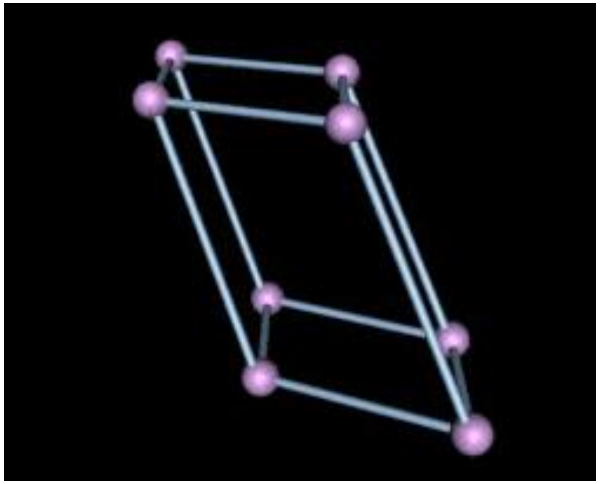
第二节　常见晶体结构

一、晶系

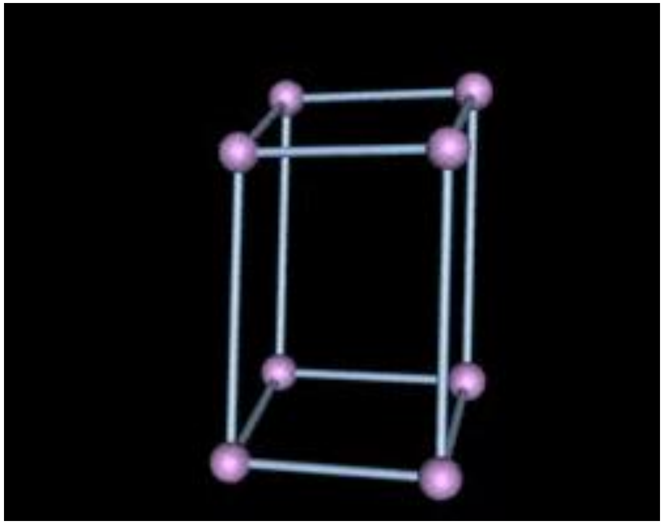
晶胞的形状：晶轴间夹角，棱边长度
七种晶系，**14**中点阵



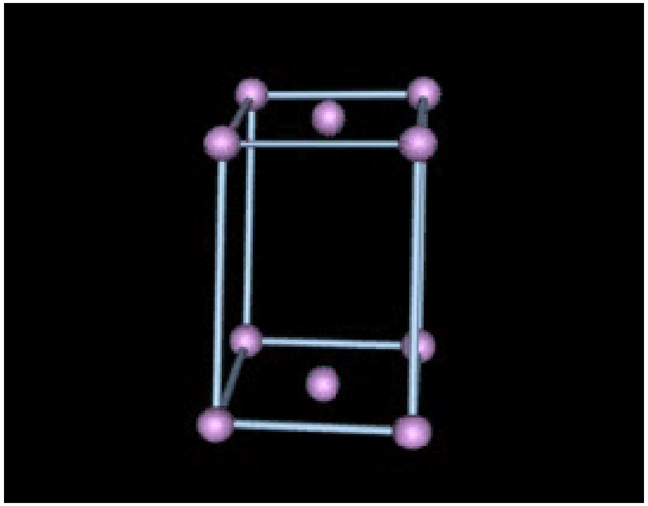
晶系	布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵
三斜Triclinic $a \neq b \neq c$ ，$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	六方　Hexagonal $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$，$\alpha = \beta = 90^\circ$，$\gamma = 120^\circ$	简单六方
单斜 Monoclinic $a \neq b \neq c$， $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	菱方　Rhombohedral $a=b=c$，$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方
		四方（正方）Tetragonal $a=b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方
正交 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	立方　Cubic $a=b=c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方



简单三斜



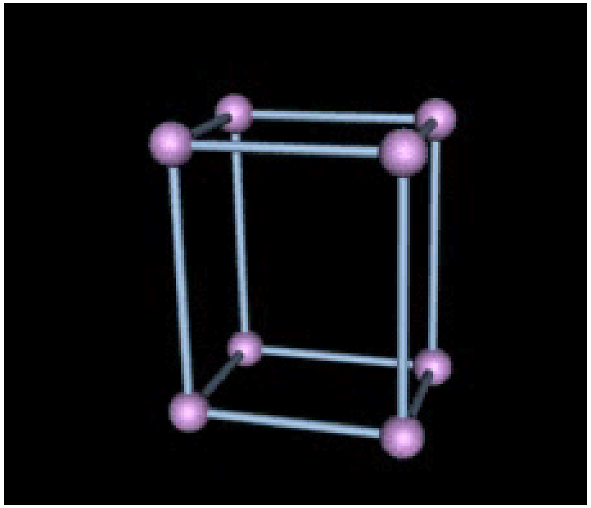
简单单斜



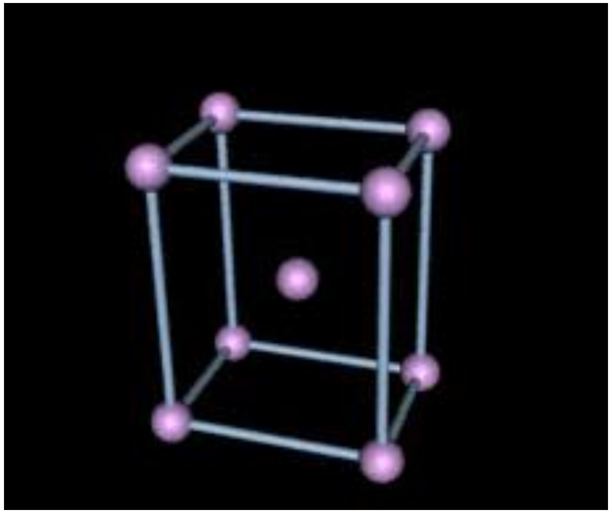
底心单斜

返回

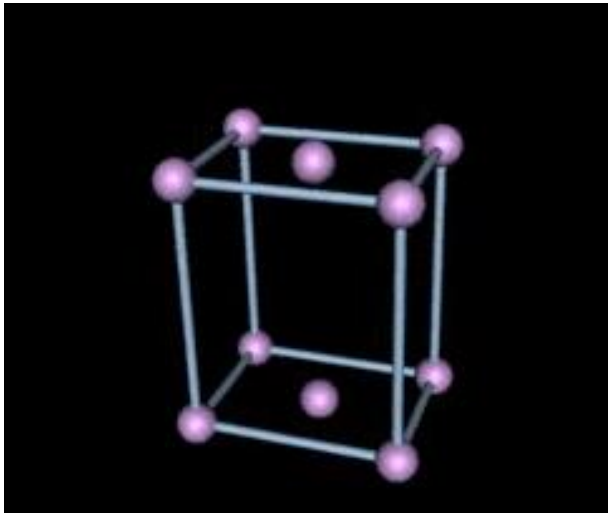
晶系	布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵
三斜Triclinic $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	六方 Hexagonal $a_1=a_2=a_3 \neq c$, $\alpha=\beta=90°$, $\gamma=120°$	简单六方
单斜 Monoclinic $a \neq b \neq c$, $\alpha=\gamma=90° \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	菱方 Rhombohedral $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90°$	简单菱方
		四方（正方）Tetragonal $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单四方 体心四方
正交 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	立方 Cubic $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90°$	简单立方 体心立方 面心立方



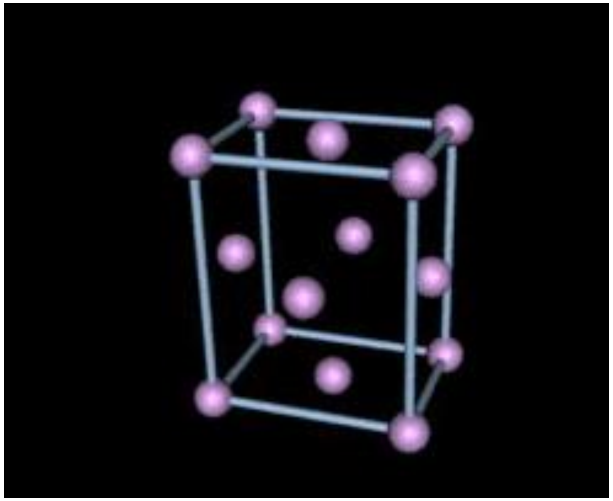
简单正交



体心正交



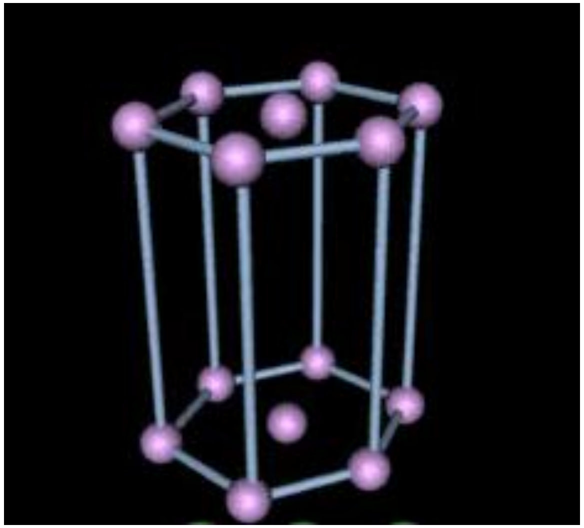
底心正交



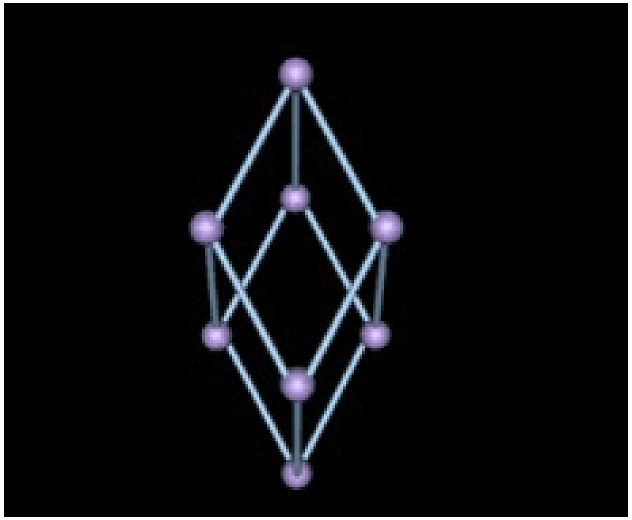
面心正交

返回

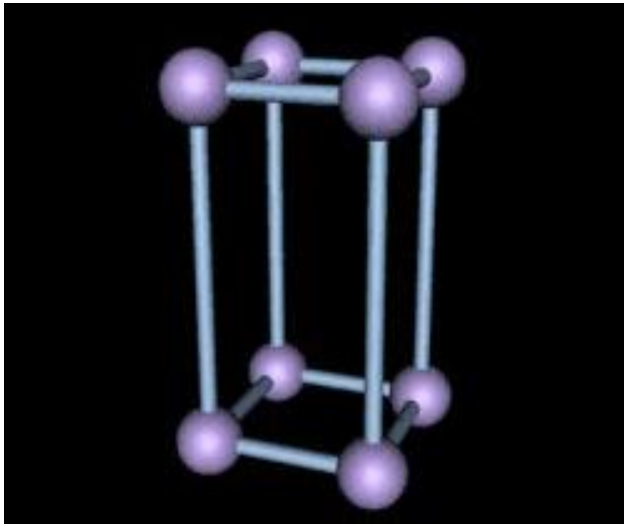
晶系	布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵
三斜Triclinic $a \neq b \neq c$，$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	六方 Hexagonal $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$，$\alpha = \beta = 90^{o}$，$\gamma = 120^{o}$	简单六方
单斜 Monoclinic $a \neq b \neq c$， $\alpha = \gamma = 90^{o} \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	菱方 Rhombohedral $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{o}$	简单菱方
		四方（正方）Tetragonal $a = b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	简单四方 体心四方
正交 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	立方 Cubic $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{o}$	简单立方 体心立方 面心立方



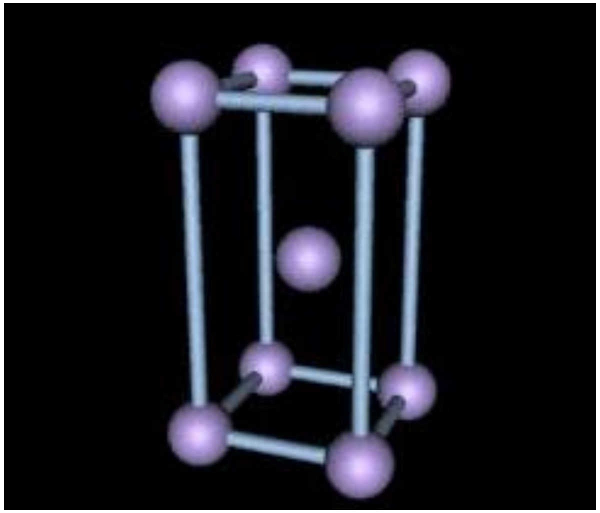
简单六方



简单菱方



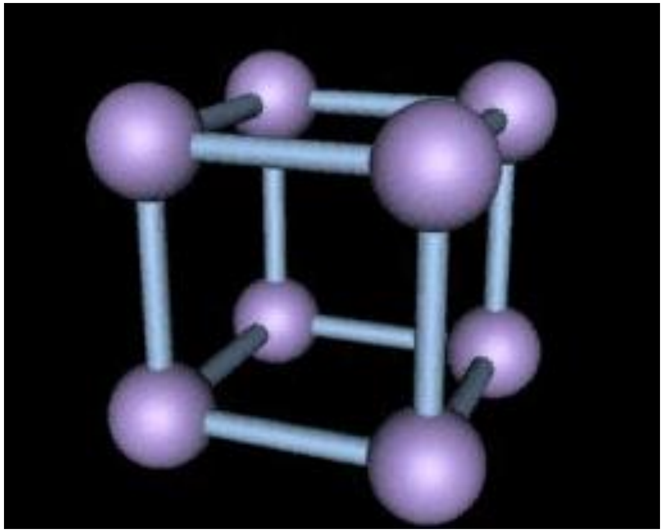
简单四方



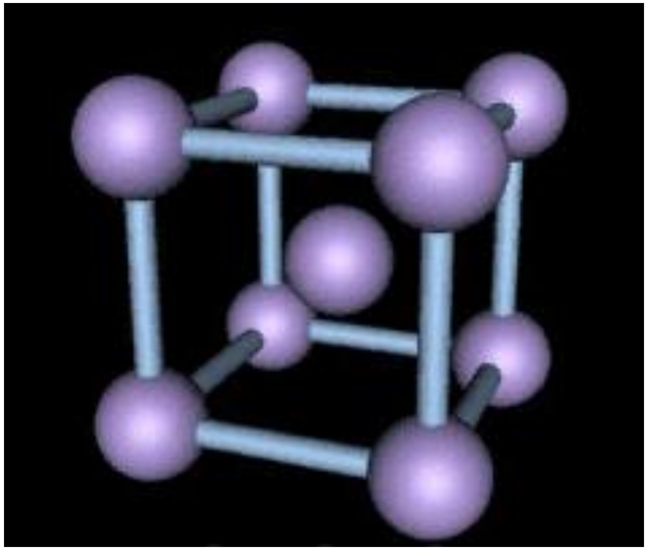
体心四方

返回

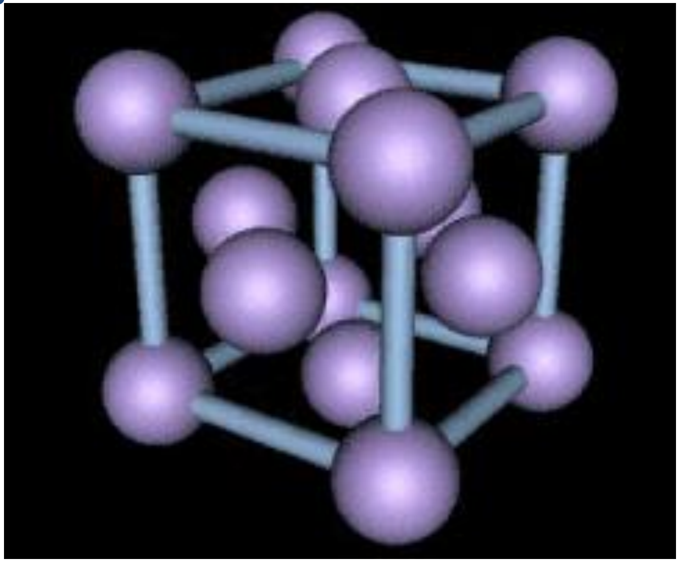
晶系	布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵
三斜Triclinic $a \neq b \neq c$，$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	六方 Hexagonal $a_1 = a_2 = a_3 \neq c$，$\alpha = \beta = 90^{\circ}$，$\gamma = 120^{\circ}$	简单六方
单斜 Monoclinic $a \neq b \neq c$， $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	菱方 Rhombohedral $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$	简单菱方
		四方（正方）Tetragonal $a = b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	简单四方 体心四方
正交 $a \neq b \neq c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	立方 Cubic $a = b = c$，$\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$	简单立方 体心立方 面心立方



简单立方



体心立方



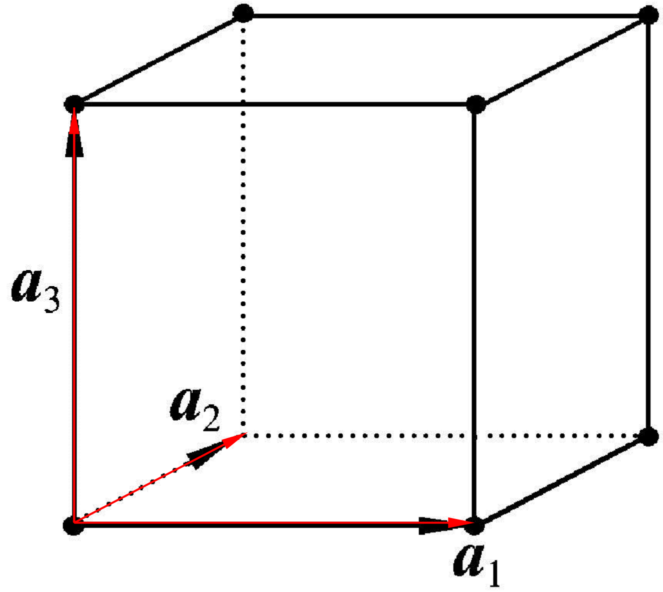
面心立方

返回

二、常见晶体结构

1、简单立方
特点：8顶点有格点，
晶胞含1个格点，
晶胞=原胞
a=b=c　α=β=γ=90^0

晶格常数a



晶胞基矢

$$\vec{a} = ia$$
$$\vec{b} = ja$$
$$\vec{c} = ka$$

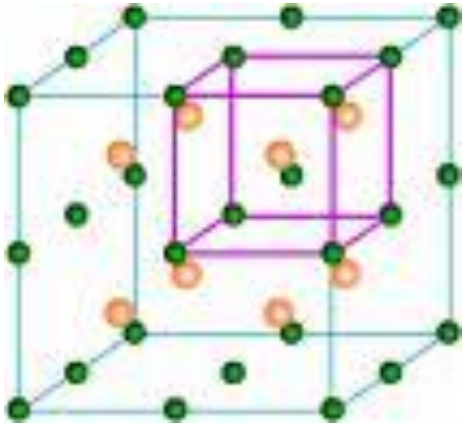
原胞基矢

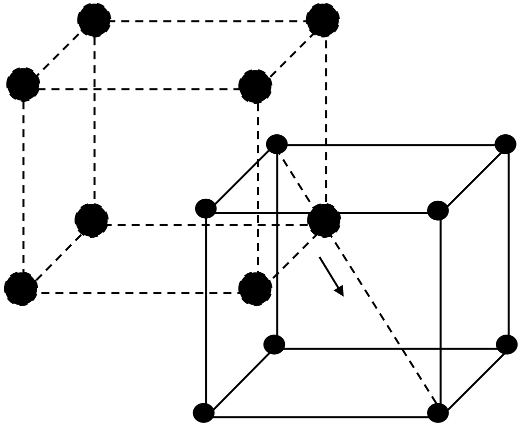
$$\vec{a}_1 = \vec{a} = ia$$
$$\vec{a}_2 = \vec{b} = ja$$
$$\vec{a}_3 = \vec{c} = ka$$

体积：

晶胞体积=原胞体积= $\vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3] = a^3$

实例：CsCl晶体结构





两种简单立方沿体对角线位移1/2套构而成复式格子

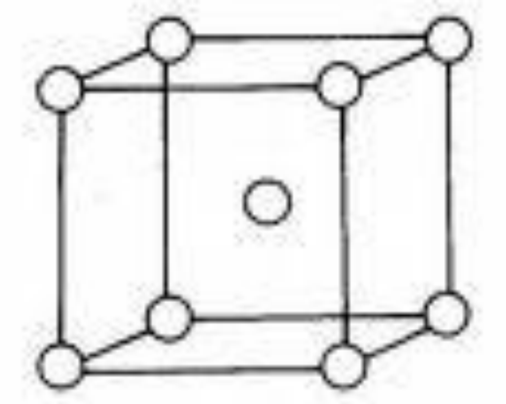
CsBr、CsI、TiCl、TiBr、TiI等

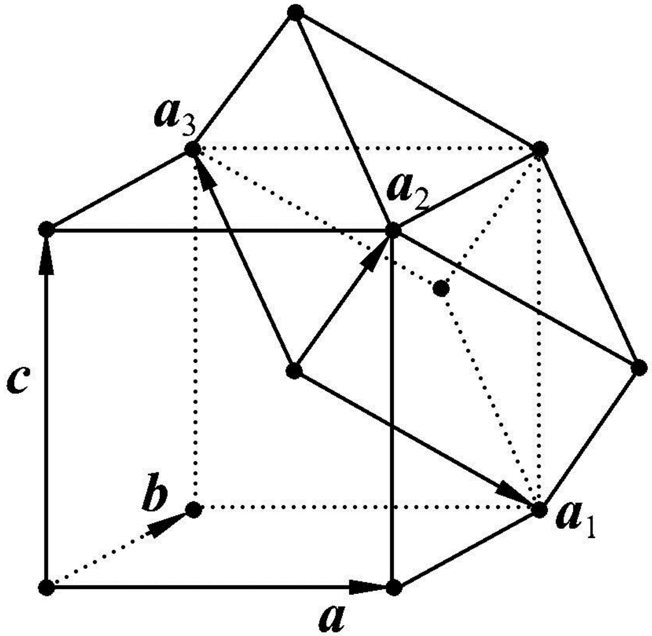
2、体心立方

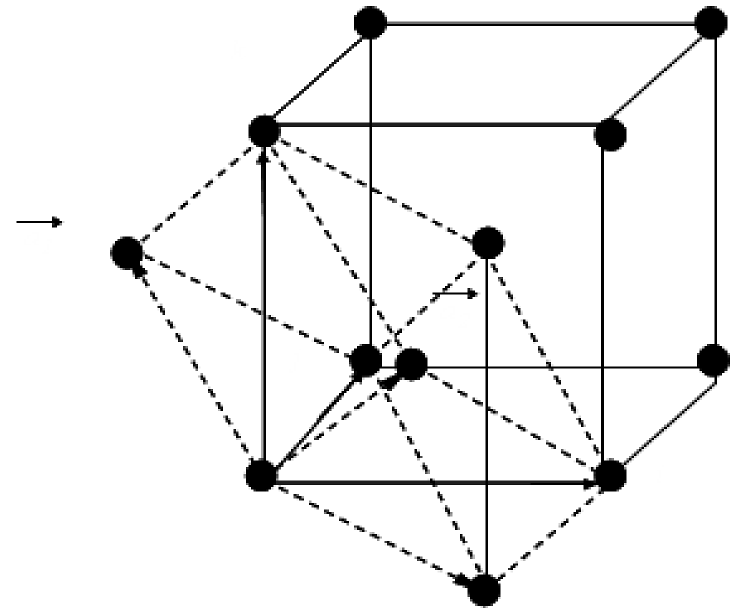
特点：顶点和体心有格点，

晶胞含2个格点，

a=b=c　　α=β=γ=90⁰







晶胞基矢 $\vec{a} = ia$

$\vec{b} = ja$

$\vec{c} = ka$

原胞基矢

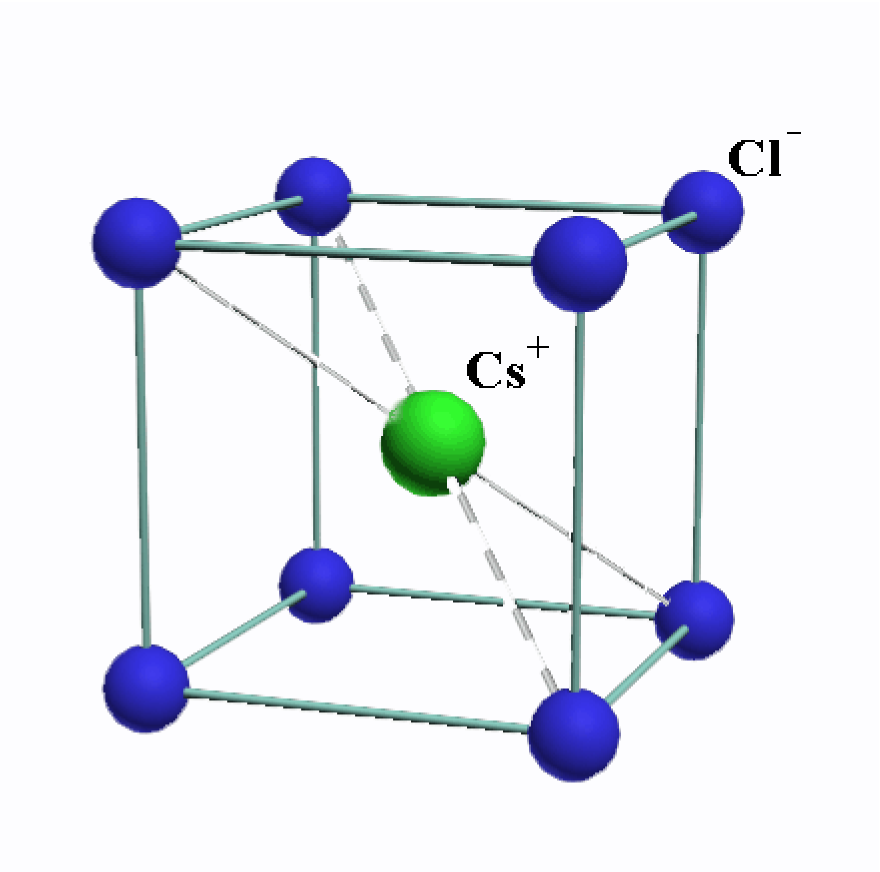
$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k)\end{aligned}\right\}$$

体积

晶胞： $\Omega = a^3$

原胞? 晶胞**2**个格点，原胞**1**个格点

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \right) = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} a^3$$



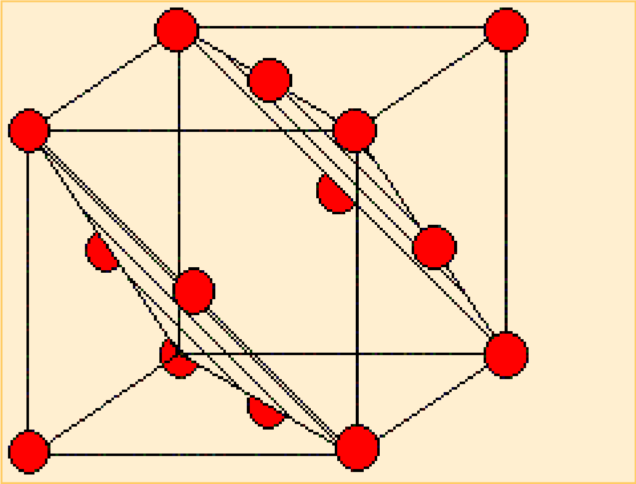
有何不同?

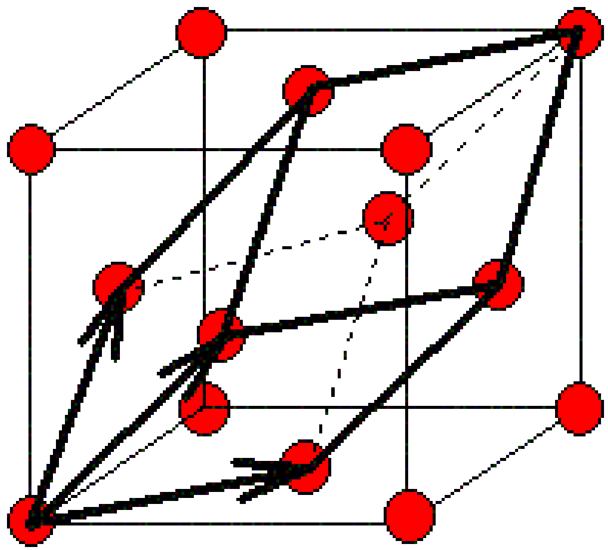
3、面心立方

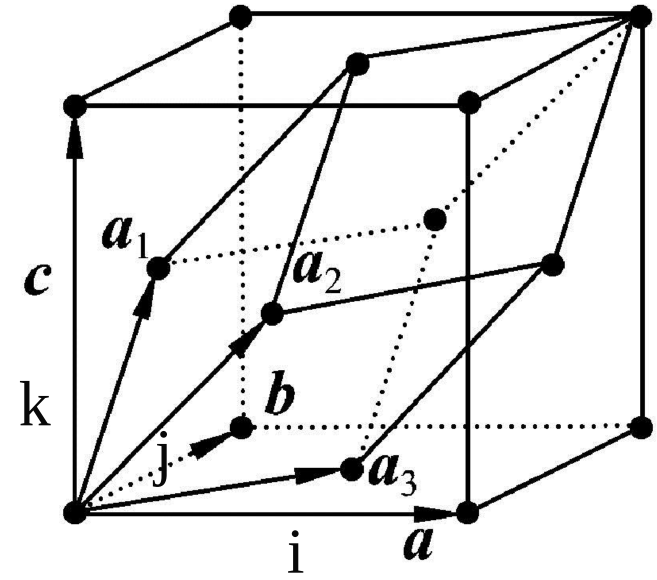
特点：顶点和面心有格点，

晶胞含4个格点，

$a=b=c \quad \alpha=\beta=\gamma=90^0$







晶胞基矢 $\vec{a} = ia$

$\vec{b} = ja$

$\vec{c} = ka$

原胞基矢

$$\left.\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(j+k)\\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(k+i)\\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(i+j)\end{aligned}\right\}$$

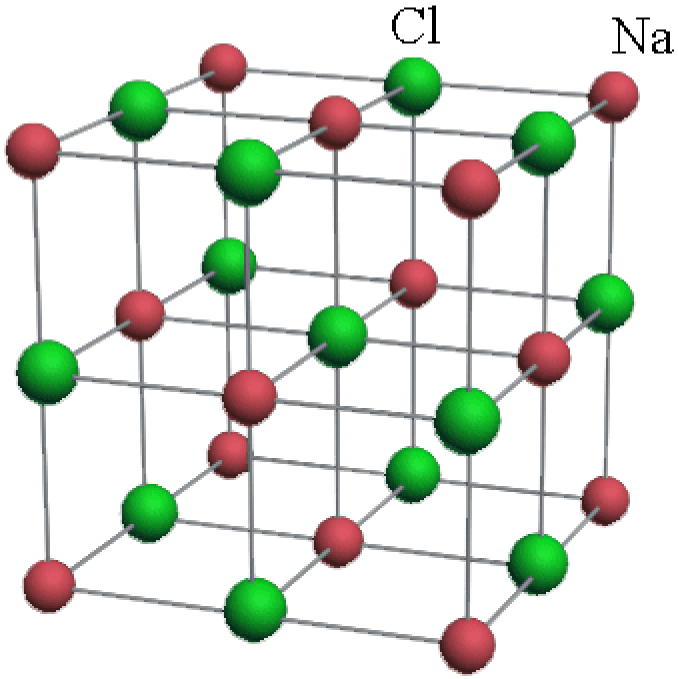
体积

晶胞: $\boxed{\Omega = a^3}$

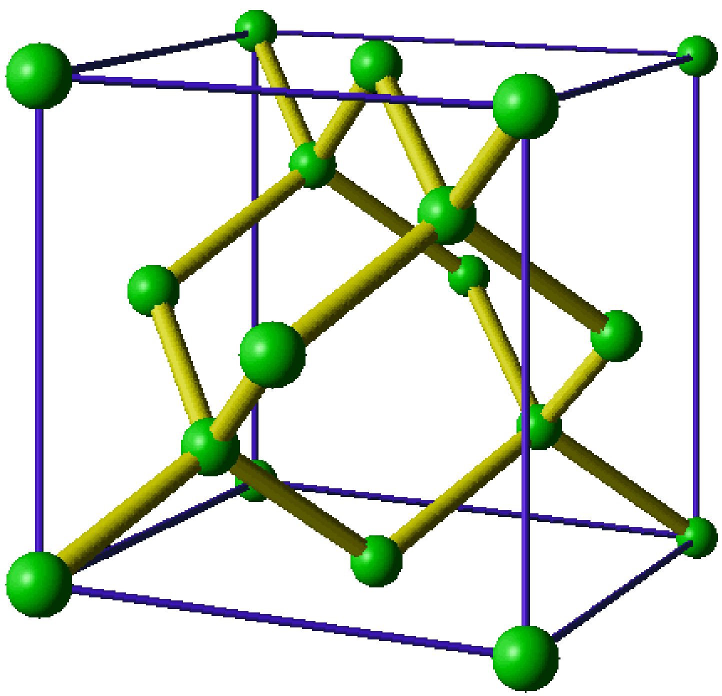
原胞: 晶胞体积4个格点，原胞1。

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \right) = \frac{a^3}{8} \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{4} a^3$$

4、实例



NaCl结构
两面心立方
沿基矢位移
1/2套构而成
复式格子



金刚石结构

两个面心立方沿立方体体对角线位移1/4套购而成。

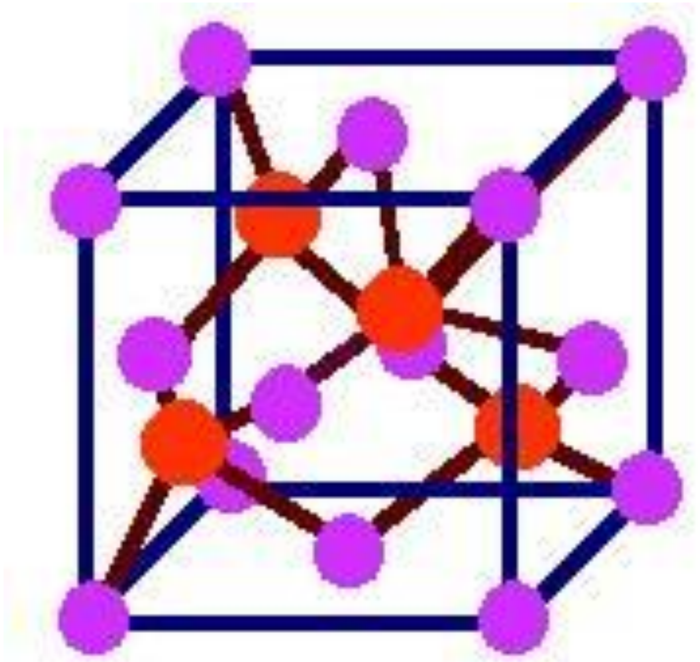
碳原子组成，

复式格子

Si、Ge

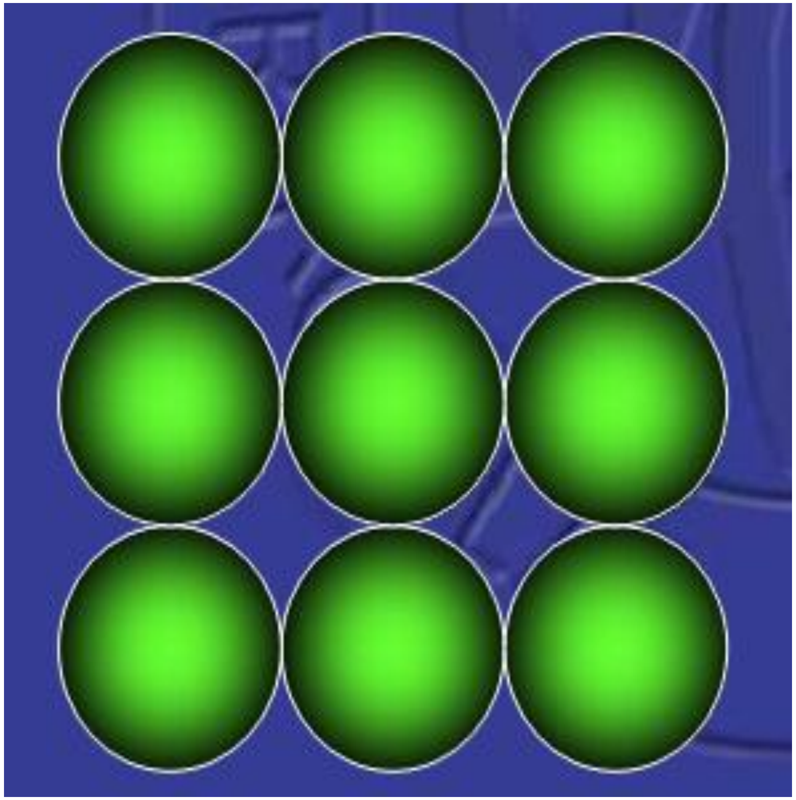
闪锌矿ZnS结构

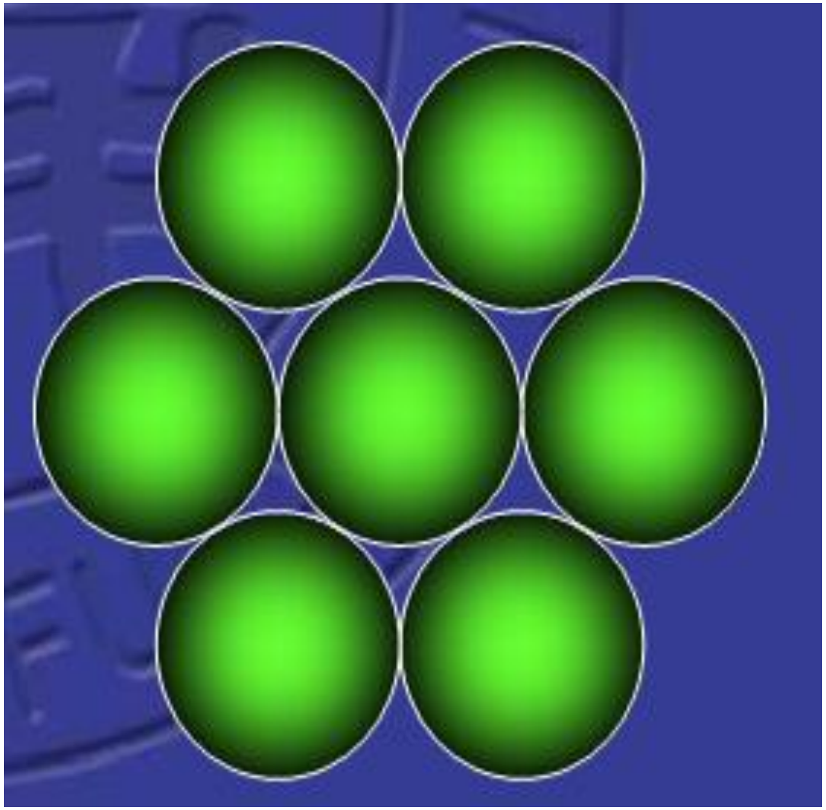
与金刚石类似。
两个面心立方
的元素一个是**S**，
一个是**Zn**。
GaAs、**InP**、**InSb**

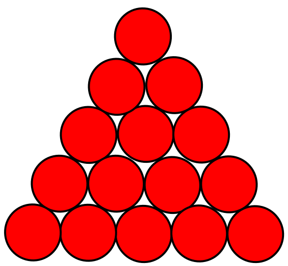


5、密堆积

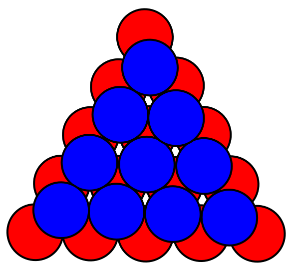
原子看作硬球堆积起来，孔隙最小堆垛方式



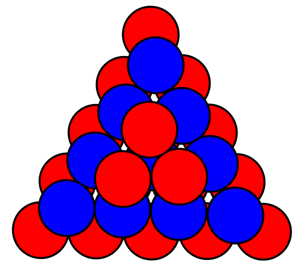




A

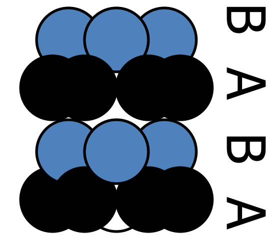


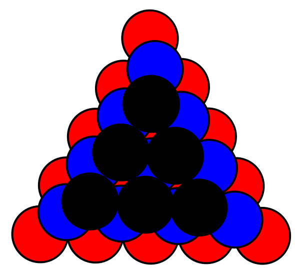
AB



ABA

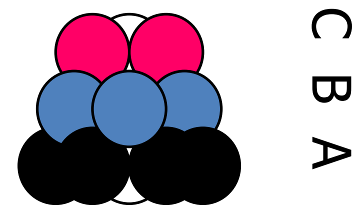
密积六方

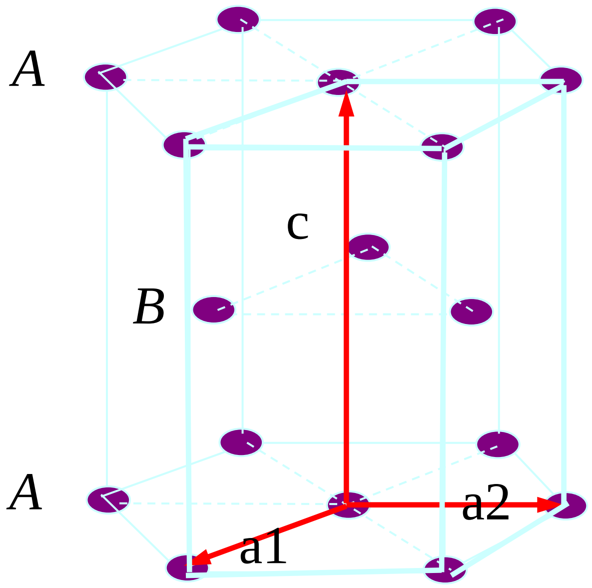




ABC

面心立方





密积六方

两简单六方，套构而成复式格子，相互位移

$$\frac{1}{3}\vec{a}_1+\frac{1}{3}\vec{a}_2+\frac{1}{2}\vec{c}$$

配位数

一个原子与周围最近邻的原子数

密堆积：12

CsCl：8

NaCl：6

金刚石：4

第五节　晶体的对称性

1、对称性

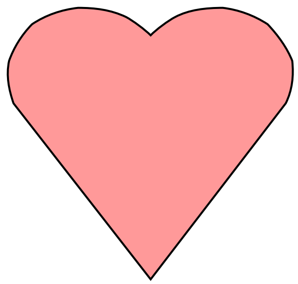
对称操作：使几何图形保持不变的动作

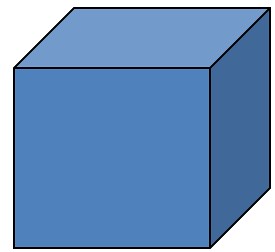
对称要素
进行对称操作
所借助的元素

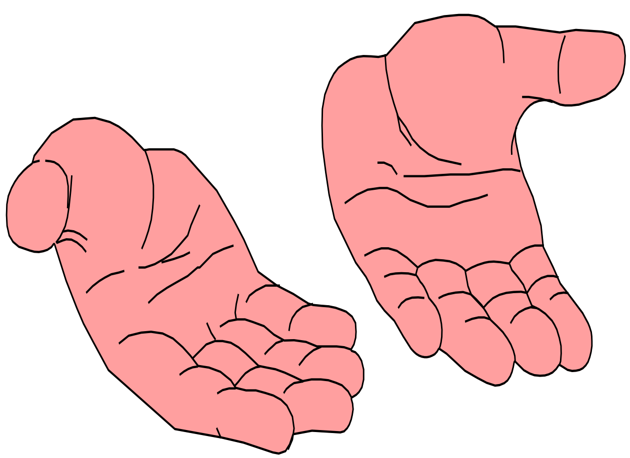
宏观对称要素：
旋转、反映、倒反、
象转和旋转-倒反

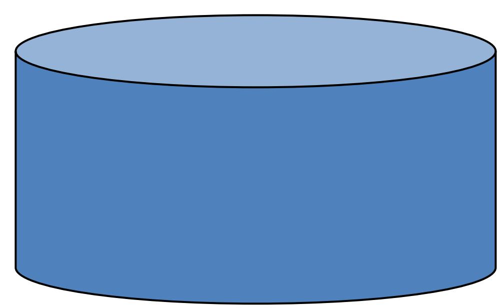
微观对称要素：
平移、转动＋平移

例子









2、宏观对称要素

旋转 C_n

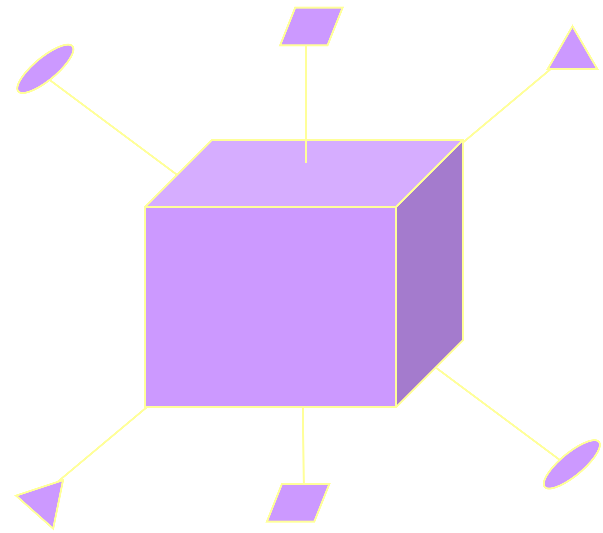
当晶体绕某一轴 ***u***

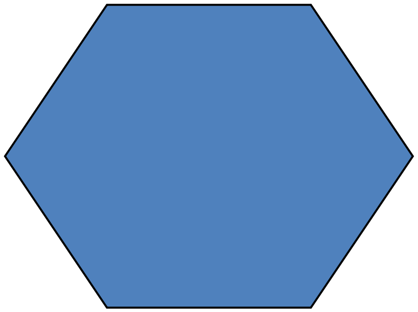
旋转θ后，

又与自身重合。

具有旋转对称性。

$$\theta = \frac{2\pi}{n}$$

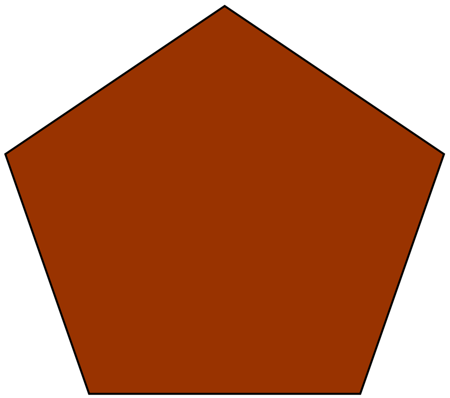




Cn：回转一周晶体能复原几次，几次对称轴。

n=1、2、3、4、6

为什么没有**5**次和大于**6**次的呢？



反映σ

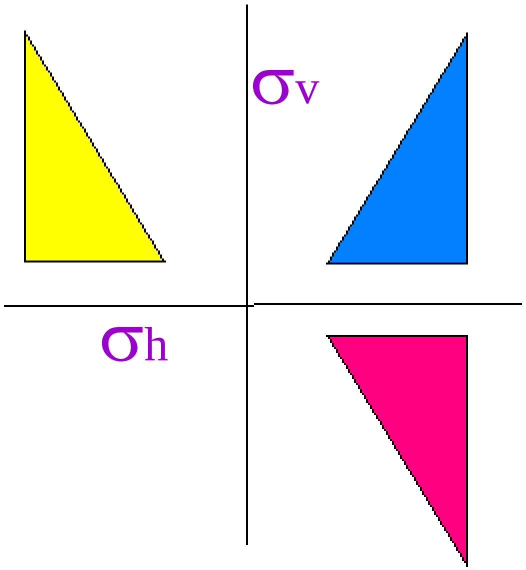
通过晶体作一平面，

对应点（**x**，**y**，**z**）变成

（**-x**，**y**，**z**）操作后，

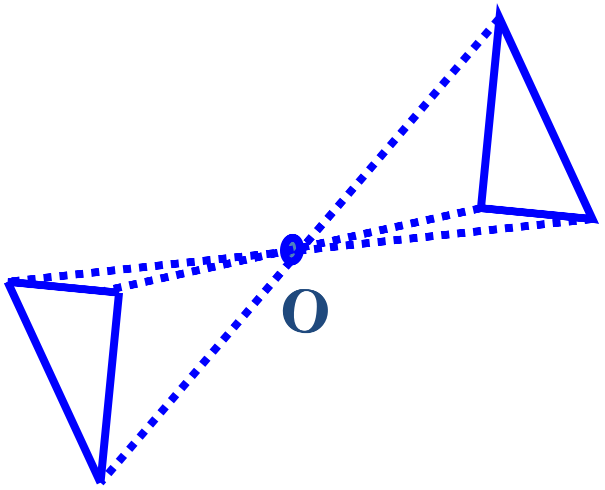
又与自身重合。

镜面对称性



倒反 i

O点为原点，点（x，y，z）变成（-x，-y，-z）后，与自身重合



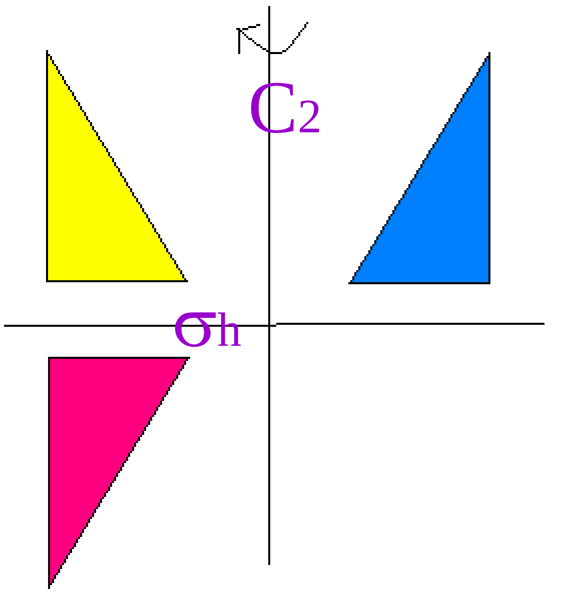
象转 S_n

绕固定轴u旋转θ后，再以垂直于u轴的镜面进行镜面反映。

旋转与反映的复合操作

$$S_n = C_n\sigma_h = \sigma_h C_n$$

$$\theta = \frac{2\pi}{n}$$



S_2

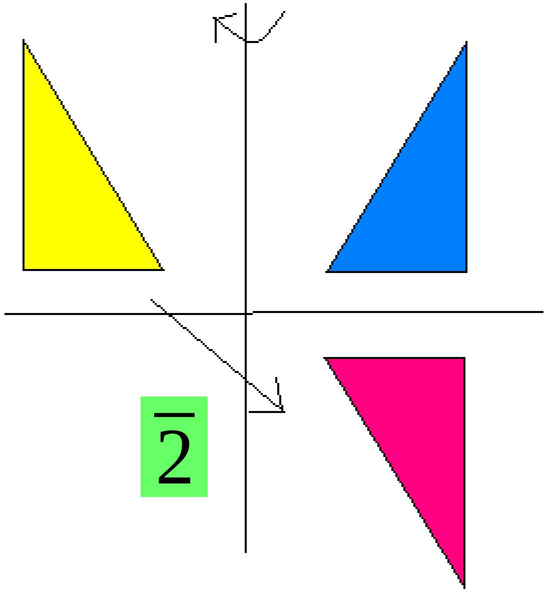
旋转一倒反 $\bar{n}$

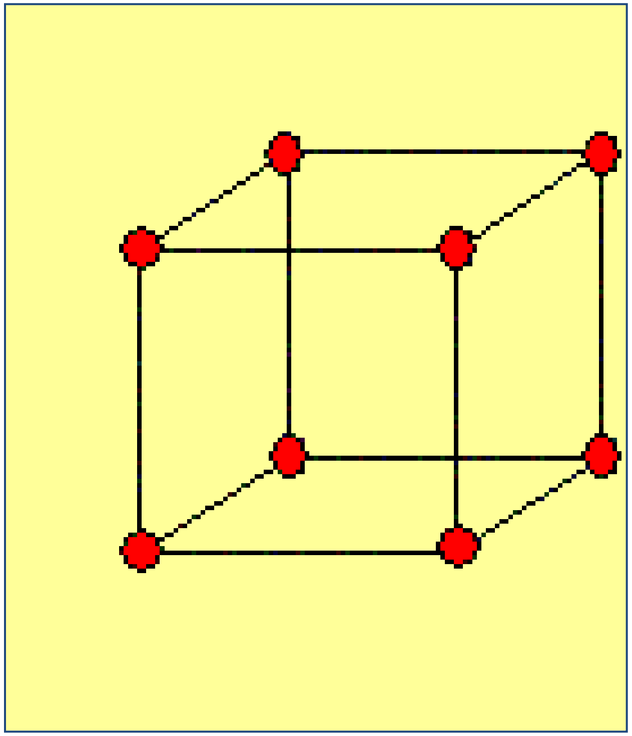
晶体绕某轴**u**旋转**θ**后，进行倒反操作能复原

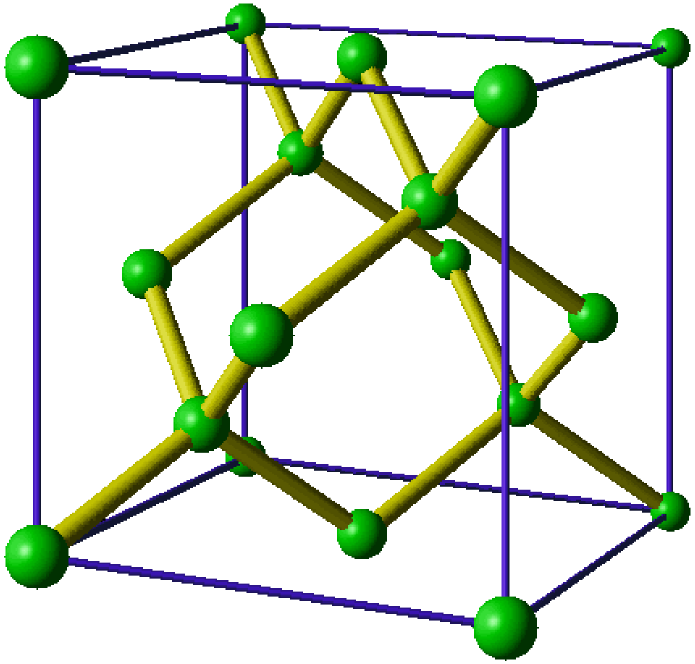
$$\theta = \frac{2\pi}{n}$$

$$\bar{1} = S_2 = i, \bar{2} = S_1 = \sigma,$$
$$\bar{3} = S_6, \bar{4} = S_4, \bar{6} = S_3$$

关系







对称操作多少可衡量晶体对称性高低，对研究晶体结构十分有用。

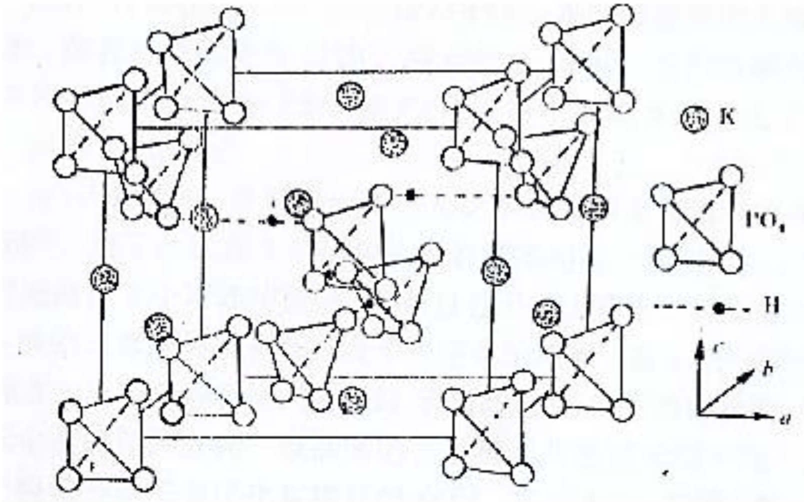
3、点群及空间群

宏观对称元素中，
独立的有C_1、C_2、C_3、C_4、C_6、σ、**i**和S_4

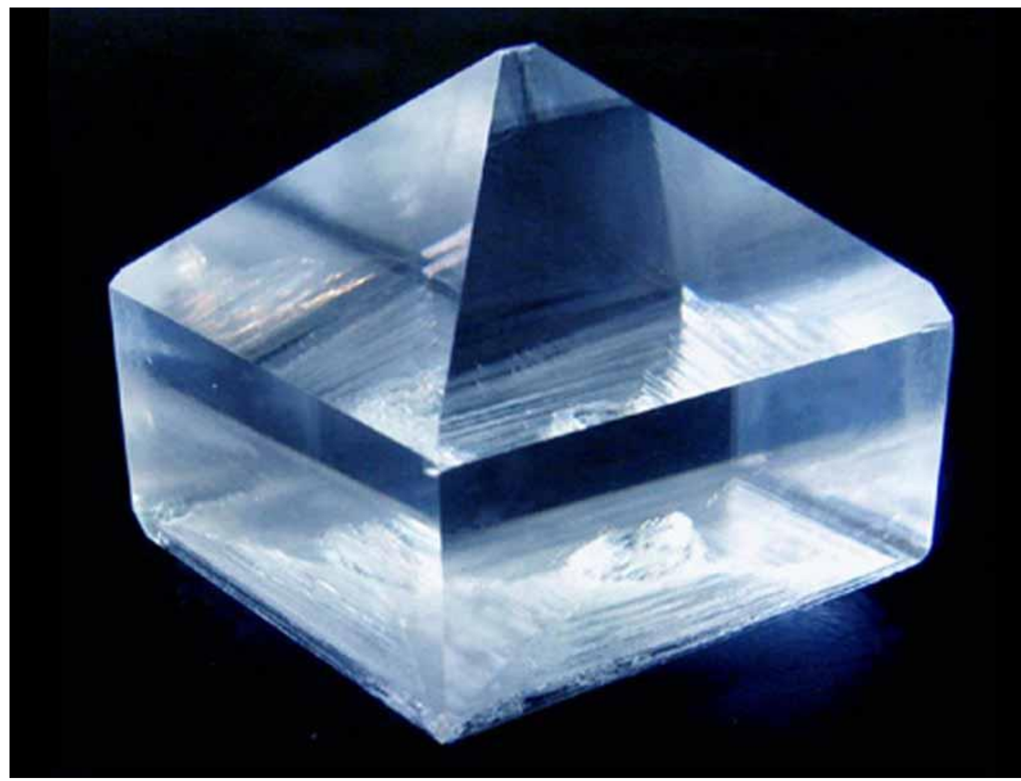
点群
描述晶体宏观对称要素的所有可能组合，
一种组合代表了晶体的一种宏观对称性。
由于晶体具有周期性，只有**32**种组合 。

空间群
描述晶体宏观对称要素和微观对称要素的所有可能组合，共有**230**种空间群。

磷酸二氢钾(KDP)晶体是一种最早受到人们重视的功能晶体，人工生长KDP晶体已有半个多世纪的历史，是经久不衰的水溶性晶体之一。KDP晶体的透光波段为178nm~1.45um，是负光性单轴晶，其非线性光学系数d36(1.064um)=0.39pm/V，常常作为标准来比较其他晶体非线性效应的大小，可以实现Ⅰ类和Ⅱ类位相匹配，并且可以通过温度调谐来实现非临界位相匹配(包括四倍频和和频)。



四方晶系

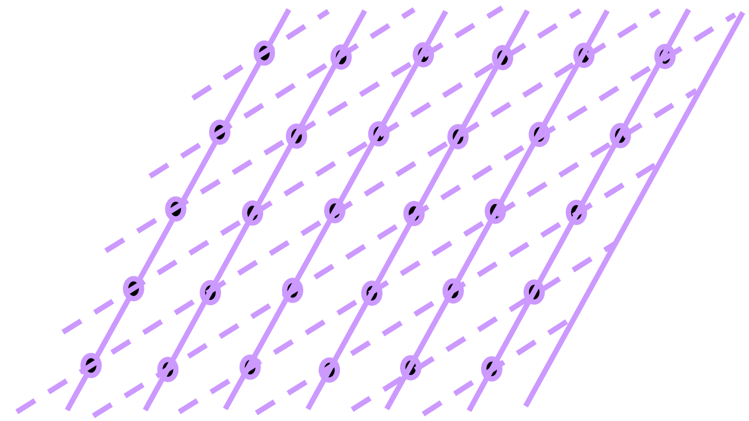


属于四方晶系，点群D4h，无色透明。世纪50年代，作为性能优良的压电晶体材料，被应用于制造声纳和民用压电换能器。60年代，随着激光技术出现，由于KDP晶体具有较大的非线性光学系数和较高的激光损伤阈值，而且晶体从近红外到紫外波段都有很高的透过率，可对1.064μm激光实现二倍频，同时是性能优良的电光晶体材料。在高功率激光系统受控热核反应、核爆模拟等重大技术上更显现出它的应用前景，对特大尺寸的KDP优质光学晶体的研究，在国内外一直受到研究者的极大关注。

第六节　晶向与晶面

晶列

晶体中任意两格点连线，其上包含无数多个格点



晶列特点

同平面同族晶列相互平行，间距相等

同族晶列上格点分布同周期

一族晶列包含所有格点

不同族晶列间距不一定相同

晶向-晶列的方向

表示方法：位移矢量 $m' \vec{a} + n' \vec{b} + p' \vec{c}$

系数互质数**m**、**n**、**p**，晶向指数**[m n p]**

确定方法

A：晶轴为坐标轴，晶格常数为坐标轴长度单位。

B：从原点**O**沿所指方向的直线取最近一阵点坐标。

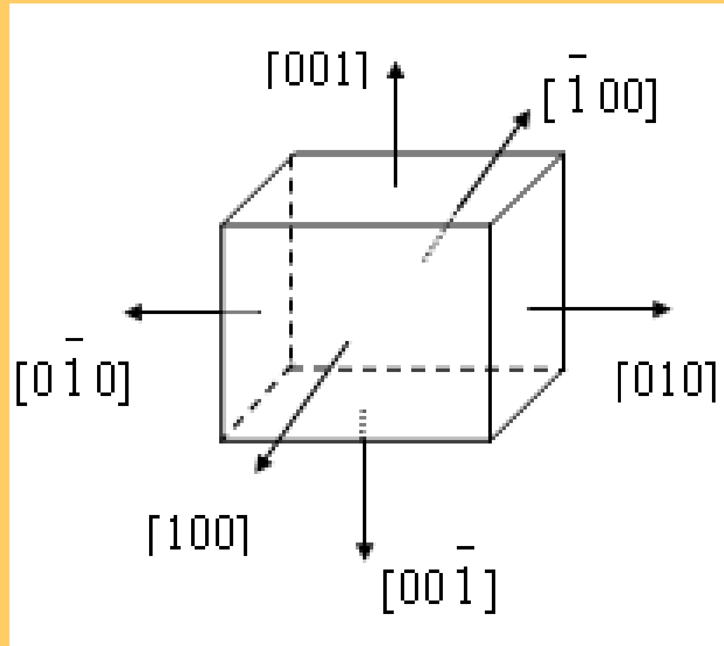
C：将坐标值化为互质的整数***m***、***n***、***p***，加上方括号。

表示所

数字相同

行但具有

<100>



指数小的晶向上原子密度大，晶列间距大.

如何画晶列？

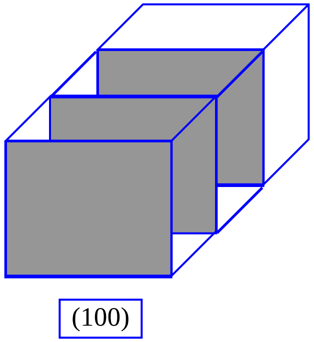
说明：如果所求晶向起点不在原点：平移晶列直线到原点；或将坐标平移。

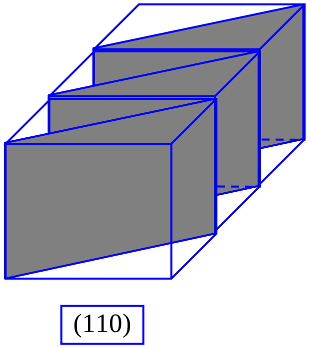
m、**n**、**p**可为正、负整数、**0**，为负记在头顶。

容易犯的错误：坐标系，互质数，**[a 2b c]**

括号，**[1，2，3]**

晶　面





晶面
格点所在一系列平行等距平面

特点
同族晶面相互平行，间距相等。
同族晶面上格点同周期。
一族晶面包含所有格点。
异族晶面间距不一定相同，
格点周期不一定相等。

晶面指数(密勒)表示晶面方向

密勒指数确定晶面在三晶轴上截距的互质数来表示（**h k l**）

方法

A：晶轴为坐标轴，晶格常数单位长度。

B：求晶面在晶轴上截距，与晶轴平行为**∞**。

C：取倒数，**∞** 倒数取 **0**。

D：化为互质整数，加圆括号。

说明：可平移面和坐标轴
可为正、负、**0**
过原点向外平移

容易犯的错误：坐标系，不求倒数，互质数，（**a 2b c**），括号，（**1**，**2**，**3**）

晶面指数的特点

- 表示所有互相平行、方向一致的的晶面
- 数字相同，符号相反，则晶面中心对称
- 晶胞具有旋转对称性后，具有等同条件而只是空间位相不同的各组晶面是等价的。晶面族，用{***hkl***}表示
- 晶面指数简单的面，原子密度较大，晶面间距也较大

要求：已知晶向、晶面求指数

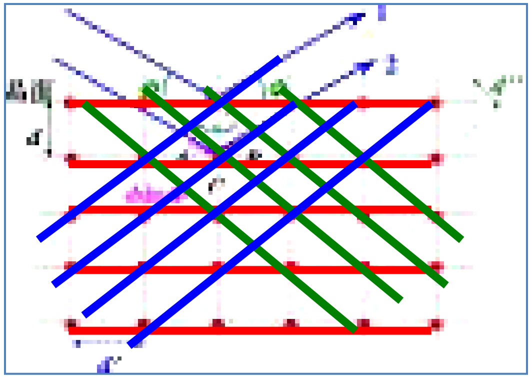
已知晶向、晶面指数画晶向、晶面

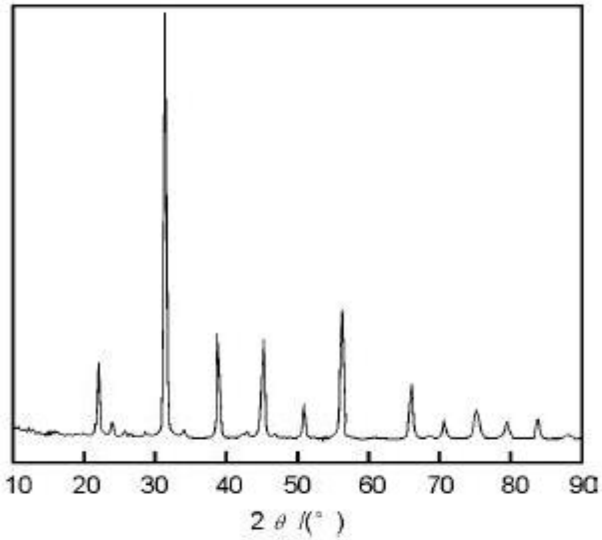
第七节 倒格子与布里渊区

1、倒格子

为便于数学分析，引入一种新的格子——倒格子。是周期性结构另一种表示，波矢空间的数学表示。

$$2d\sin\theta=n\lambda$$





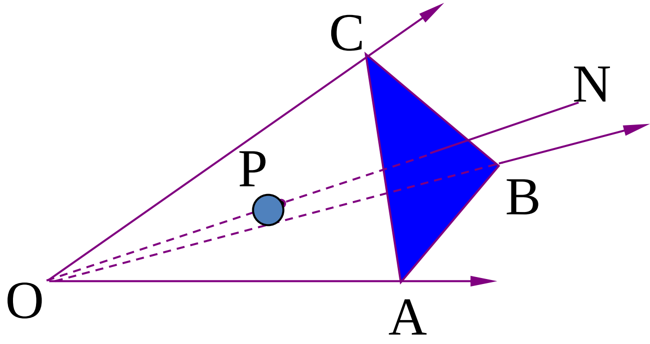
1）倒格子与正格子的几何关系

与晶面族对应格点的方法来构造新格子

ON为晶面族**ABC**的法线

OP=ρ ， ρd=2π，**d**是面间距

平移**P**点得新点阵**-**倒格子



2）倒格子基矢定义

正格子原胞的基矢为 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

对应的倒格子原胞基矢为 $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$

应满足

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

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

为原胞体积

另有

$$b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & 当 i = j \\ 0 & 当 i \neq j \end{cases}$$

***i*、*j*=1、2、3**

说明：可计算倒格矢

倒格子与正格子有互换性

倒格子矢量量纲为长度倒数

3）倒格子的性质

（1）原胞体积

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$$

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

利用

A×（B×C）＝（A·C）B－（A·B）C

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

（**2**）

$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3 \perp (h_1 h_2 h_3)$

（**3**）

$\vec{K}_h = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$ 长度是 $(h_1 h_2 h_3)$ 晶面间距倒数的**2π**倍

（**4**）

倒格矢与正格矢的点乘等于一个整数的 **2π**倍

（**5**）

一物理量在倒格子与正格子中互为傅立叶变换

2、布里渊区

原点出发作所有倒格点的位置矢量的垂直平分面。

第一布里渊区：包含原点的区域

第二布里渊区：原点出发只跨过一个垂直平分面的所有点的集合

威格纳—赛兹原胞

布区特点：

每个布区体积等于一个倒格子原胞体积

每个布区各部分，经过平移，一个布区与另一个布区重合

每个布区都是以原点为中心对称分布

（3）典型格子的布里渊区

二维正方格子

晶格基矢

$$\vec{a}_1 = ai$$

$$\vec{a}_2 = aj$$

倒格子基矢

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} i \qquad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} j$$

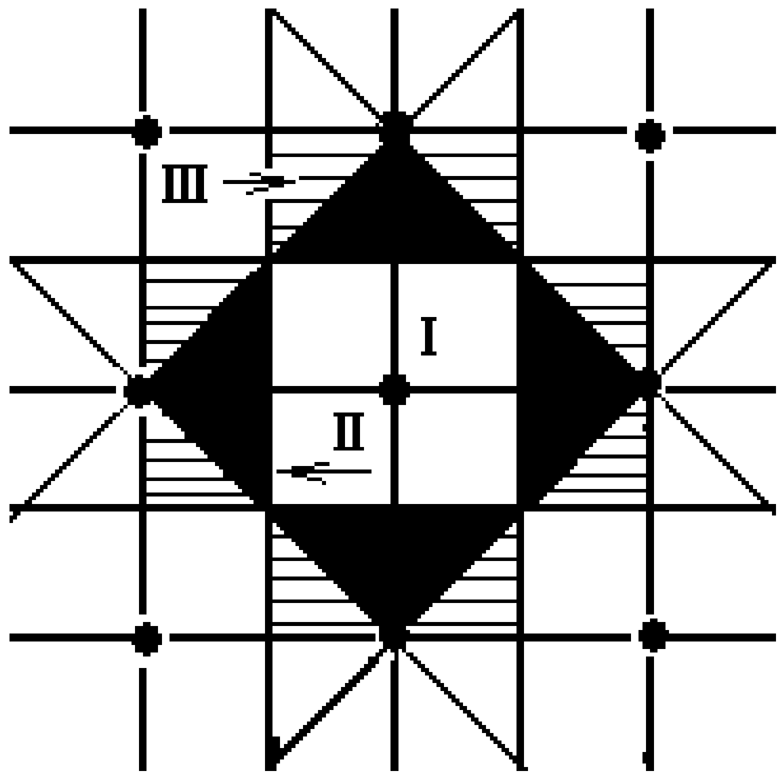
距原点最近的四个倒格点坐标

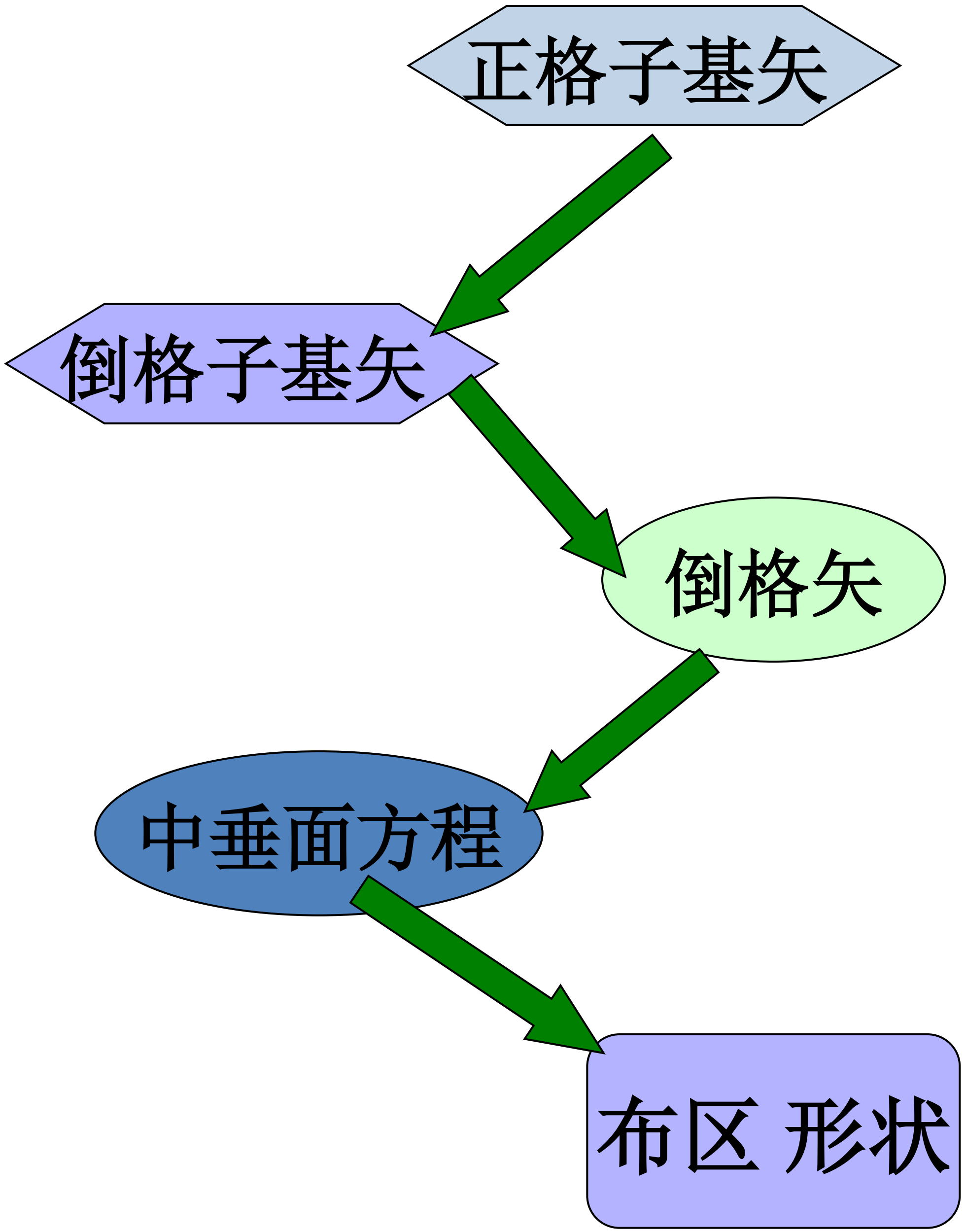
$$\frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0) \qquad \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1)$$

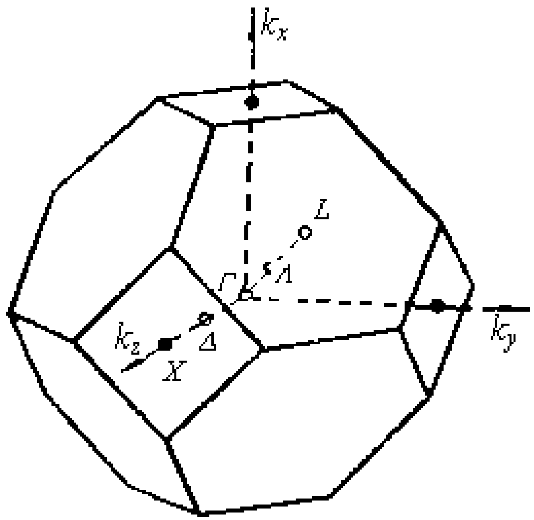
四条中垂线方程

$$k_x = \pm \frac{\pi}{a}$$

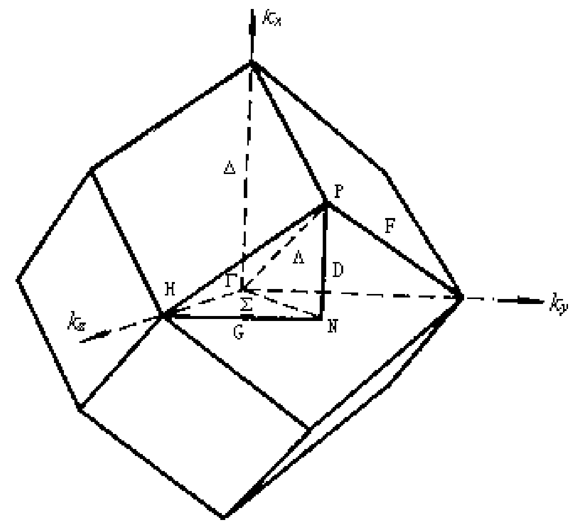
$$k_y = \pm \frac{\pi}{a}$$


III
I
II


正格子基矢
倒格子基矢
倒格矢
中垂面方程
布区 形状



正格子：面心立方
第一布区：截角八面体



正格子：体心立方
第一布区：十二面体