

## 晶体结构与材料性能

## 晶体结构与材料性能

- 晶体学初步（10课时）
- X射线晶体学（10课时）
- 材料的基本力学性质（10课时）
- 材料的光学性质（6课时）

## 晶体学初步

- 晶体的宏观与微观特性
- 空间点阵
- 晶格周期性与基矢的选择
- 晶面与密勒指数
- 晶体旋转对称性
- 群的基本概念：点群
- 晶系 布拉菲原胞

## 晶体学初步

- 密堆积结构 配位数
- 旋转对称性+平移对称性：空间群
- 国际空间群表
- 几种典型的晶体结构：氯化钠、氯化铯、金刚石、闪锌矿、纤锌矿、钙钛矿
- 晶体缺陷
- 倒易空间

## 晶体的宏观与微观特性

- 晶体的宏观与微观特性
- 固体：晶态、非晶态和准晶态。
- 晶态固体：金属、岩盐等具有一定的熔点。
- 非晶态固体：石蜡、玻璃、橡胶等无固定熔点。
- 1984年电子显微研究中，发现新的一种物态，其内部质点排列有远程规律，但没有平移周期，即不具格子构造。
  - 在准晶出现以后，国际晶体学联合会在1992年将晶体的定义改为：“晶体是能够给出明锐衍射的固体。”

## 晶体的宏观与微观特性

- 晶态和非晶态的差异
- 凝结过程是否是一个有序化过程（有序化）？

晶态固体内部质点具有长程范围的有序排列，即长程有序。



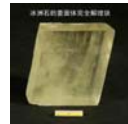
## 晶体的宏观与微观特性

- 常见晶体为凸多面体，表面光滑，称单晶体。晶态物质在适当的条件下都能自发地发展为单晶体。
- 发育良好的单晶体，晶面有规则的配置。
- 一个理想完整的晶体，相当的晶面具有相同的面积。晶体外形上的规则性反映着内部分子(原子)间排列的有序。



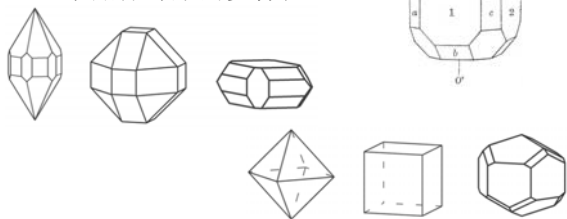
## 晶体的宏观与微观特性

- 晶体某些确定方位晶面劈裂的性质称为解理性，单晶体的显露面往往是解理面。

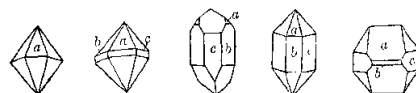


## 晶体的宏观与微观特性

- 晶棱、晶带、带轴。
- 单晶体外形的多样性。



## 晶体的宏观与微观特性



- 晶面夹角受内在结构决定，不受结晶条件影响。
- 石英晶体：a、b面夹角 $141^{\circ}47'$ ；  
b、c面夹角 $120^{\circ}00'$ ；  
a、c面夹角 $113^{\circ}08'$ 。

## 晶体的宏观与微观特性

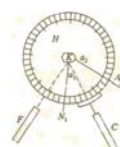
- 晶面夹角的测定。



接触测角仪



单圈反射测角仪原理



## 晶体的宏观与微观特性

- 晶体是原子或者分子规则排列的固体，微观结构具有周期性和一定对称性，可以抽象出点阵结构的固体。



## 晶体的宏观与微观特性

- 晶体的基本性质
  - 1) 自范性或自限性  
就热力学可能性，任何晶态的物质总是倾向于以凸多面体的形式存在，称为自限性或自范性。
  - 2) 具有特定的熔点；
  - 3) 晶体的宏观均匀性：均匀性是晶体中坐标原点的任何平移后性质的不变性；
  - 4) 晶体的各向异性：晶体的物理性质随方向不同而有所差异的特性，称为晶体的各向异性。

## 空间点阵

- 1669年Nicolaus Steno通过对石英等晶体的研究，发现面角守恒定律。
- 1801年Rene Just Haüy基于对方解石晶体沿解理面破裂现象的观察，发表晶体学最基本的定律之一——有理指数定律。
- 1809年William Hyde Wollaston设计出第一台发射测角仪，使测角精度大大提高。
- 1805-1809年Christian Samuel Weiss总结出晶体对称定律，随后又将晶体分为6大晶系并确定了晶带定理。

## 空间点阵

- 1818-1839年William Hallowes Miller创立了用以表示晶体空间方位的晶面符号。
- 1830年L. F. Ch. Hessel推导出晶体外形对称性的32种点群。
- 1849年Bravais确定了三维空间的14种空间点阵。
- 1885-1890费罗道夫导出描述晶体结构对称性的230种空间群。随后Arthur Moritz Schoenflies和William Barlow相继以不同途径导出所有空间群。
- 至19世纪末期，晶体结构的点阵理论已基本成熟。

## 空间点阵

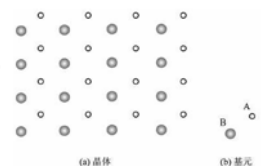
- 1912年Max. van Laue发现X射线对晶体的衍射，证实了晶体结构点阵理论的正确性。
- 1913年W. H. Bragg, W. L. Bragg推导出X射线衍射基本公式，晶体结构分析的开端。

## 空间点阵

- 布喇菲的定义：晶体由**基元 (basis)** 按一定规则，周期重复排列而成。
- 基元是晶体结构的最小重复单元，可以是原子或原子集团（如蛋白质）；理想晶体是无限延伸的，完美的。这是一个理想的模型。
- **晶体结构 = 晶格 + 基元。**

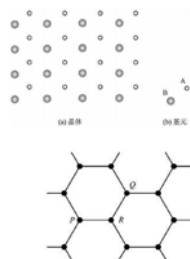
## 空间点阵

- 结点：空间点阵结构中**相同的位置**。  
同种原子组成；  
数种原子组成（基元）



## 空间点阵

- 结点可代表基元中任意的点，因为各个基元中相应的点所代表的位置是相同的；
- 由完全相同的一种原子所组成的晶体，结点代表原子周围相应点的位置，也可能是原子本身的位置。

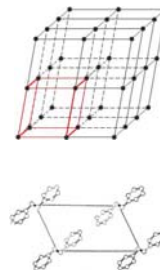


## 空间点阵

- 点阵反映晶体结构的周期性：

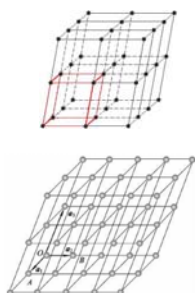
所有的基元是等同的，晶体结构由这种基元沿三维空间按一定周期性地平移构成，每一平移的距离称为周期。

任何两个基元中相应原子周围的情况是相同的，而每个基元中各原子的周围情况当然是不相同的。



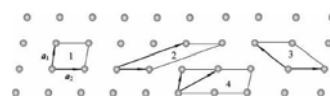
## 空间点阵

- 通过点阵的结点，可以作许多平行的直线族和晶面族，如此成为一些网格，称为**晶格**。
- 可取平行六面体作为重复单元（以结点为顶点，边长为该方向上的周期）来概括晶格的特征。这样的重复单元称为**原胞**。



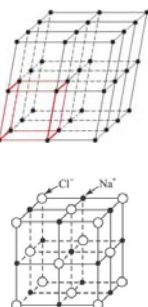
## 空间点阵

- 如果只要求反映周期性的特征，原胞可以取最小的重复单元，结点只在顶角，内部和面皆无其他结点。



## 空间点阵

- 结点的总体称为布喇菲点阵或布喇菲格子。其特点是**每点的环境一样**。
- 同种原子组成的晶体，则原子所组成的网格即为布喇菲格子，和结点所组成的相同。
- 如晶体包含两多种原子，则每个基元中，相应的同种原子各构成和结点相同的网格，但这些网格相对有位移，即所谓复式格子。



## 晶格的周期性 基矢

- 一维布拉菲格子

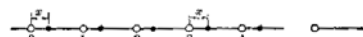
由一种原子组成的无限周期性点列，所有相邻原子间的距离都等于 $a$ （点列的周期）。

原胞 = 一个原子 + 原子周围长度为 $a$ 的区域。

$a$ 可称为基矢。

若  $\Gamma$  代表晶格的任一种物理性质，对晶格内任一点 $x$ ，恒有

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



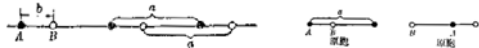
## 晶格的周期性 基矢

### 一维复式格子

由A、B两种原子组成的无限周期性点列，所有A原子形成一个布拉菲格子，B原子同样。

晶格周期性要求两个布拉菲格子有相同的周期性。

原胞的选取

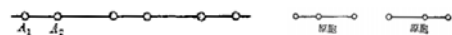


## 晶格的周期性 基矢

### Notice

如晶体由一种原子构成，但在晶体中原子周围的情况并不同(例如用x射线方法，鉴别出原子周围电子云的分布不一样)，则属于复式格子。

如原子周围的情况可分为两类，则这种复式格子的原胞中就包含两个原子。

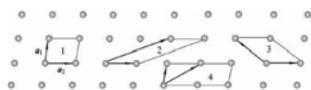


## 晶格的周期性 基矢

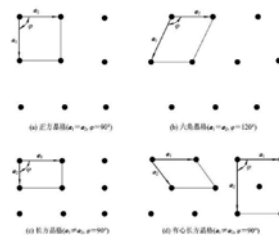
### 二维情况

初基原胞基矢 $a_1$ 、 $a_2$ 有任意性，由此给出的一般性晶格称斜方晶格。围绕任一格点转动时，只有在转动 $\pi$ 和 $2\pi$ 时才能保持不变。

但对一些特殊斜方格子，转动 $2\pi/3$ 、 $2\pi/4$ 或 $2\pi/6$ ，或镜面操作时，可以不变。



## 晶格的周期性 基矢



如果要构造一个晶格，使之在这些新的一种或多种操作下不变，必须对 $a_1$ 、 $a_2$ 施加限制条件。

有四种不一样的限制，每一种均能导出一种特殊晶格类型，即共有5种不同的二维布拉菲晶格类型。

## 晶格的周期性 基矢

### 三维情况

对于布拉菲格子，每个最小的重复单元可以包含一个原子或多个原子（复式格子），这种最小的重复单元，就是原胞。

也可以选取最小重复单元的几倍作为原胞。需注意，布拉菲格子的基本特征是：所有原子周围情况都是一样的。

## 晶格的周期性 基矢

### 三维情况

对于三维的情况，为了同时反映对称性，**结晶学常取最小重复单元的几倍作为原胞**。因此结点就不仅在原胞的角上，而且也可以在体心或面心上。

结晶学中，原胞的边在晶轴方向，边长为该方向上的一个周期，代表原胞三个边的矢量称结晶学原胞（晶胞）的基矢。

## 晶格的周期性 基矢

### ■ 三维情况

三维格子的重复单元是平行六面体，最小重复单元的结点只在顶角上。设为  $\mathbf{r}$  重复单元任一处的位矢， $\Gamma$  代表晶格中任一种物理量，则

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

$l_1, l_2, l_3$  为整数， $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  为重复单元的边长矢量

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3 =$  基矢？

$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  表示固体物理学中原胞的基矢

$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  表示结晶学中原胞（晶胞）的基矢

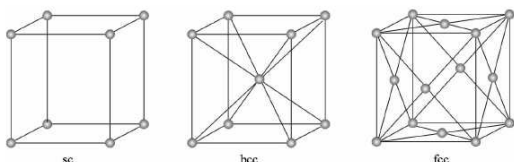
## 晶格的周期性 基矢

- 三维情况下，一般的晶格为三斜晶格，此外有13种为特殊晶格类型。通常按7种习惯采用的晶胞将14种晶格划分为7个晶系：即**三斜、单斜、正交、四角、立方、三角和六角晶系**。

晶系名称	轴矢相对关系	惯用原胞名称	点阵(布拉菲格子)
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜 $P$	
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	简单单斜 $P$ 底心单斜 $C$	
正交晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 $P$ 底心正交 $C$ 体心正交 $I$ 面心正交 $F$	

晶系名称	轴矢相对关系	惯用原胞名称	点阵(布拉菲格子)
三方(三角)晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方 $P$	
四方(四角)晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 $P$ 体心四方 $I$	
六方(六角)晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方 $P$	
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 $P$ 体心立方 $I$ 面心立方 $F$	

## 晶格的周期性 基矢



- 结晶学中属立方晶系的布拉菲原胞有简立方、体心立方和面心立方三种。

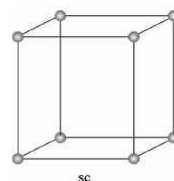
## 晶格的周期性 基矢

- 简立方  
除顶角位置外无其他原子；  
每个原子为8个原胞共有，每个原胞含1个原子；  
原胞的体积是一个原子所“占”有的体积。  
基矢为：

$$\mathbf{a}_1 = i a$$

$$\mathbf{a}_2 = j a$$

$$\mathbf{a}_3 = k a$$



## 晶格的周期性 基矢

### ■ 体心立方

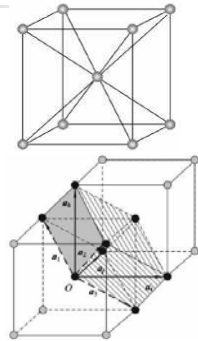
顶角位置和体中心处有原子；  
每个晶胞含2个等同原子；  
基矢为：

$$a_1 = a/2 (-i + j + k)$$

$$a_2 = a/2 (i - j + k)$$

$$a_3 = a/2 (i + j - k)$$

原胞体积  $1/2 a^3$ ，只包含1个原子。



## 晶格的周期性 基矢

### ■ 面心立方

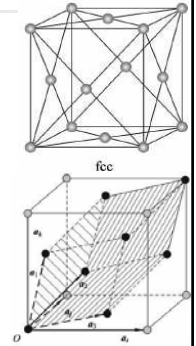
原子在顶角、六个面的面心位置；  
每个晶胞含4个等同原子；  
基矢为：

$$a_1 = a/2 (j + k)$$

$$a_2 = a/2 (k + i)$$

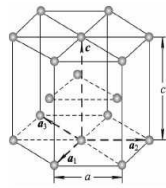
$$a_3 = a/2 (i + j)$$

原胞体积  $1/4 a^3$ ，只包含1个原子。



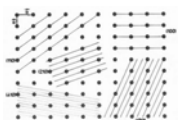
## 晶格的周期性 基矢

### ■ 六角晶系原胞与晶胞

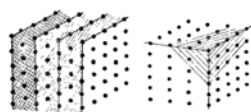
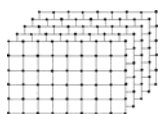


特征参数	简单立方 (sc)	体心立方 (bcc)	面心立方 (fcc)
惯用原胞的体积	$a^3$	$a^3$	$a^3$
单位惯用原胞中的格点数	1	2	4
初基原胞的体积	$a^3$	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
单位体积中的格点数	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
最近邻数	6	8	12
最近邻距离	$a$	$\frac{\sqrt{3}a}{2} = 0.866a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0.707a$
次近邻数	12	6	6
次近邻距离	$\sqrt{2}a$	$a$	$a$
堆积比率*	$\frac{1}{6}\pi = 0.524$	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8} = 0.680$	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6} = 0.740$

## 晶面与密勒指数

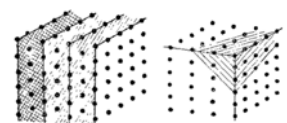
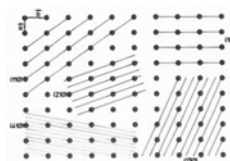


- 对于布拉菲格子，所有格点周围的情况是一样的；通过任何两个格点联一直线，则这一直线上包含无限个相同格点。该直线称为**晶列**。
- 由于所有格点周围的情况都是一样，通过任何其他的格点都有一晶列和原来晶列平行且有相同周期。



## 晶面与密勒指数

- 同一平面内，相邻晶列间的距离相等。
- 过任一格点，可作全同的晶面和一晶面平行，构成一族平行且等距的晶面。
- 同一晶族和晶面互相平行且完全等同，其特点由取向决定，即晶向或晶面取向。



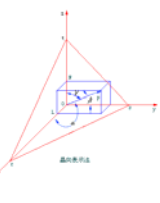
## 晶面与密勒指数

- 只讨论布喇菲格子。注：固体物理学中的原胞是最小的重复单元，格点只在原胞的顶角上。
- 取某一格点 $O$ 为原点， $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 原胞的三个基矢，则晶格中其他任一格点 $A$ 的位矢 $R_i$ 为：

$$R_i = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$

$l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ 为整数，如互质，则直接表征晶列 $OA$ 的方向。

$[l_1 l_2 l_3]$ 为晶列指数



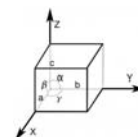
## 晶面与密勒指数

- 晶胞的情况？体积是原胞的简单整数倍。除顶角外，格点也只在体心或面心位置。
- 取某格点 $O$ 为原点， $a$ 、 $b$ 、 $c$ 为三个基矢，则晶格中其他任一格点 $A$ 的位矢为：

$$m' a + n' b + p' c$$

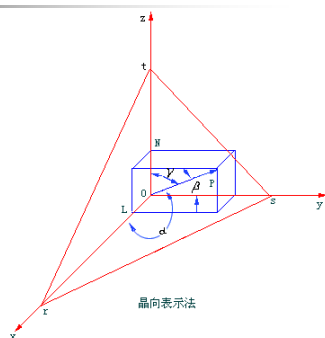
$m'$ 、 $n'$ 、 $p'$ 为有理数，也可取互质整数 $m$ 、 $n$ 、 $p$ ，使得两者比值相等。

$[mnp]$ 为晶面指数。



## 晶面与密勒指数

- 晶面取向的表示：  
法线的方向余弦  
坐标轴上的截距
- 取某格点为原点，原胞的三个基矢 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 为坐标系的三个轴。



## 晶面与密勒指数

- 某族晶面平行且等距，面间距为 $d$ ，法线方向的单位矢量为 $n$ ，则该族晶面中离开原点距离 $\mu d$ 的晶面方程式为

$$x \cdot n = \mu d$$

- 设此晶面与三个坐标轴交点的位矢为：

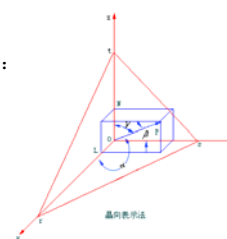
$$r a_1, s a_2, t a_3 \quad \text{则}$$

$$r a_1 \cos(a_1, n) = \mu d$$

$$s a_2 \cos(a_2, n) = \mu d$$

$$t a_3 \cos(a_3, n) = \mu d$$

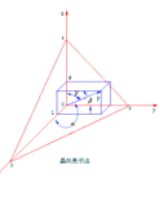
$a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 为三个轴的长度单位



## 晶面与密勒指数

- 得到：  
 $\cos(a_1, n) : \cos(a_2, n) : \cos(a_3, n)$   
 $= 1/r : 1/s : 1/t$

- 晶面的法线方向 $n$ 与三个坐标轴（基矢）夹角的余弦之比等于晶面在三个轴上的截距的倒数之比。



## 晶面与密勒指数

- 设 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 的末端上的格点分别在离原点距离为 $h_1 d$ 、 $h_2 d$ 、 $h_3 d$ 的晶面上，则对此三个晶面有：

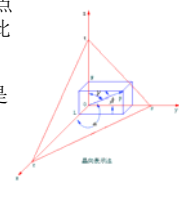
$$a_1 \cdot n = h_1 d \quad a_2 \cdot n = h_2 d \quad a_3 \cdot n = h_3 d \quad \text{于是}$$

$$a_1 \cos(a_1, n) = h_1 d$$

$$a_2 \cos(a_2, n) = h_2 d$$

$$a_3 \cos(a_3, n) = h_3 d \quad \text{得到}$$

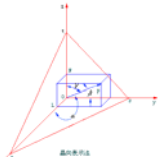
$$\cos(a_1, n) : \cos(a_2, n) : \cos(a_3, n) = h_1 : h_2 : h_3$$



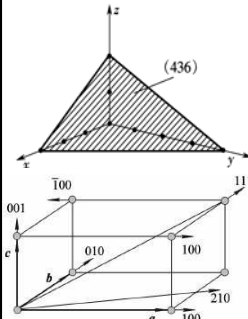


## 晶面与密勒指数

- 晶面族的法线与三个基矢的夹角余弦之比等于三个整数之比。 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 必是一组有理数。阿羽依有理指数定律。
- 可用此互质的整数 $h_1$ 、 $h_2$ 、 $h_3$ 表示晶面的法线方向，即面指数 $(h_1 h_2 h_3)$ 。——**即晶面在坐标轴（基矢）上截距的倒数比简约成的互质的整数比。**
- 晶胞的情况：基矢 $a$ 、 $b$ 、 $c$ ，以该坐标系表征晶面取向的互质整数称晶面族的密勒指数 $(h k l)$ 。



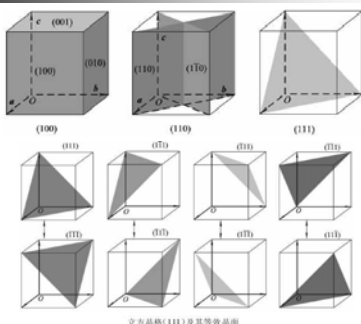
## 晶面与密勒指数



- 截距为 $3a$ 、 $4b$ 、 $2c$ ，倒数为 $1/3$ 、 $1/4$ 、 $1/2$ ，密勒指数为 $(436)$

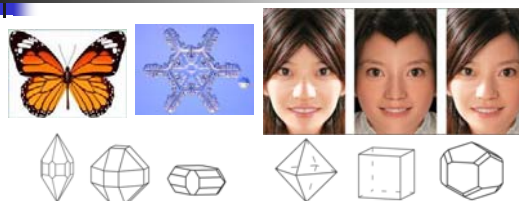
- Notice: 平行坐标轴的情况（截距 $\infty$ ）

## 晶面与密勒指数



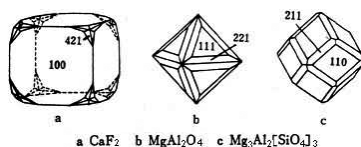
立方晶胞(111)及其等效晶面

## 晶体的对称操作



- 很早就有猜测晶体外形的对称性是晶体内在结构规律性的反映。
- 通过测角和投影，归纳成32种典型的对称类型。

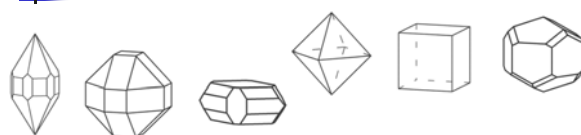
## 晶体的对称操作



a  $\text{CaF}_2$  b  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  c  $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$

- 1891年费多洛夫、熊夫利和巴罗独立地发表了完备的空间群理论，形成关于晶体几何结构的理论。
- 为x射线衍射所证实。

## 晶体的对称操作



- 由于晶格周期性的限制，晶体具有有限个数的对称类型。
- 不包括平移，32种宏观对称类型，称为点群。
- 包括平移，230种微观对称类型，称为空间群。

## 晶体的对称操作

- 线性变换（晶体中任何两点的距离，在操作前后应保持不变，即线性变换。）
- 采用直角坐标系（不影响结果），设经过某个操作，将晶格中任一点 $\mathbf{x}$ 变为 $\mathbf{x}'$ ，该操作可表示为线性变换：

$$\mathbf{x}'_j = \sum a_{jk} \mathbf{x}_k \quad (j, k = 1, 2, 3)$$

其中  $\mathbf{x} = i x_1 + j x_2 + k x_3$   
 $\mathbf{x}' = i x'_1 + j x'_2 + k x'_3$

## 晶体的对称操作

- $\mathbf{x}_j$ 、 $\mathbf{x}_k$  可认为是同一点在两个坐标系中的坐标，即  
 $\mathbf{x} = i x_1 + j x_2 + k x_3 = i' x'_1 + j' x'_2 + k' x'_3$   
 于是： $\mathbf{x}'_j = l_j x_1 + m_j x_2 + n_j x_3$   
 其中  $l_j$ 、 $m_j$ 、 $n_j$  是  $i'_j$  在原坐标系中的方向余弦。

线性变换的系数  $a_{ij}$  等即为方向余弦

## 晶体的对称操作

- 采用矩阵表示： $\mathbf{x}' = A \mathbf{x}$

其中

$$\mathbf{x}' = \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

- 操作前后要求两点距离保持不变，这要求  
 $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = x_1'^2 + x_2'^2 + x_3'^2$   
 即  $\tilde{\mathbf{x}}' \mathbf{x}' = (\tilde{A} \mathbf{x}) A \mathbf{x} = \tilde{\mathbf{x}} \tilde{A} A \mathbf{x} = \tilde{\mathbf{x}} \mathbf{x}$
- 因此： $\tilde{A} A = I$

## 晶体的对称操作

- $I$  是单位矩阵

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

- 即  $\tilde{A} = A^{-1}$

$A$  为正交矩阵  $\sum \tilde{a}_{ij} a_{jk} = \delta_{ik} \quad \delta_{ik} = 1 (i=k), 0 (i \neq k)$

- 同时，对于直角坐标系  
 $l_i l_j + m_i m_j - n_i n_j = 0$   
 此处  $\sum a_{ij} a_{jk} = \delta_{ik}$

## 晶体的对称操作

- 由式  $\tilde{A} A = I$  可得  $|\tilde{A}| |A| = 1$  但  $|\tilde{A}| = |A|$
- 因此  $|A|^2 = 1$ ,  $|A| = \pm 1$

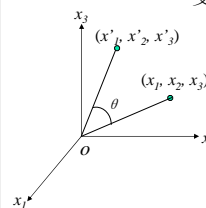
## 晶体的对称操作

- 转动：绕  $x_1$  轴转动  $\theta$  角

变换关系为： $x'_1 = x_1$

$$x'_2 = x_2 \cos \theta - x_3 \sin \theta$$

$$x'_3 = x_2 \sin \theta + x_3 \cos \theta$$



$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

$$|A| = 1$$

## 晶体的对称操作

### ■ 中心反映

经原点为中心的反映,  $(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (-x_1, -x_2, -x_3)$

$$\text{即 } x_1' = -x_1$$

$$x_2' = -x_2$$

$$x_3' = -x_3$$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$|A| = -1$$

## 晶体的对称操作

### ■ 镜象

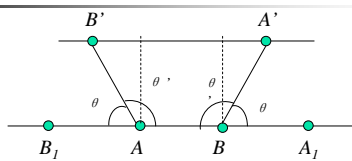
以  $x_3 = 0$  面为晶面的镜象对称操作,

$$(x_1, x_2, x_3) \rightarrow (x_1, x_2, -x_3)$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$|A| = -1$$

## 晶体的对称操作



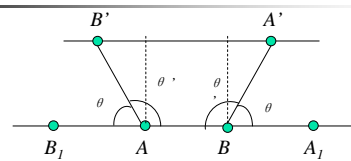
### ■ 基本的对称操作

(1)  $0 \leq \theta \leq \pi/2$

过A的u轴顺时针转  $\theta$  角,  $B_I \rightarrow B'$

过B的u轴逆时针转  $\theta$  角,  $A_I \rightarrow A'$

## 晶体的对称操作



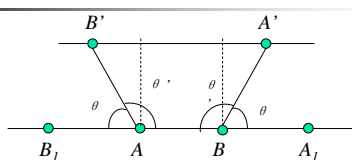
■ 经转动要使晶体自身重合, 则  $A'$ 、 $B'$  必为格点,  $A'B' \parallel AB$ , 且长度为等于  $AB$  的整数倍:

$$A'B' = AB (1 + 2 \cos \theta)$$

$$\cos \theta = 0, 1/2, 1$$

$$\theta = \pi/2, \pi/3, 0$$

## 晶体的对称操作



■ (2)  $\theta' \geq \pi/2$

同理得到:

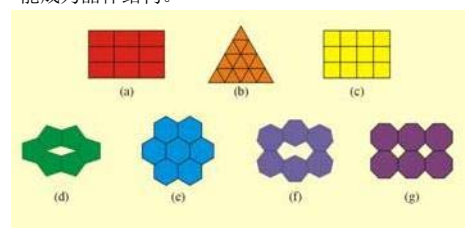
$$A'B' = AB [1 + 2 \cos (\pi - \theta')] = AB (1 - 2 \cos \theta)$$

$$\theta = \pi/2, 2/3 \pi, \pi$$

因此,  $\theta$  可写成  $2\pi/n$ ,  $n$  只能取 2、3、4、6

## 晶体的对称操作

■ 垂直五次及高于六次的对称轴的平面结构不能构成面网, 且不能毫无间隙地铺满整个空间, 即不能成为晶体结构。

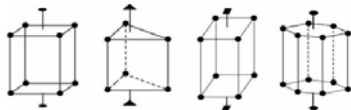


## 晶体的对称操作

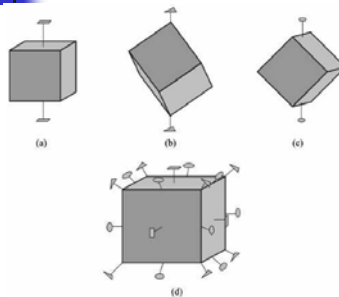
### (a) $n$ 度旋转对称轴

晶体绕某一固定轴u旋转  $\theta = 2\pi/n$  能自身重合, 则称u为 $n$ 度(或 $n$ 次)旋转对称轴。

$n = 1, 2, 3, 4, 6$ ; "晶体"不能有5度或6度以上的转轴。



## 晶体的对称操作



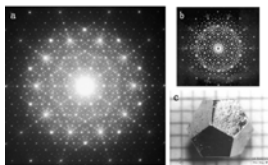
立方晶格的旋转轴

## 晶体的对称操作

### 准周期晶体

在准晶发现以前, 平移周期对称被当作晶体在正空间中的一个本质的特点, 晶体学中的点群和空间群就是以晶体的平移对称为基础推导出来的。

准晶可以具有一般晶体禁止出现的5、8、10和12次旋转对称, 但非公度周期平移对称才是其本质特点。



a. 二维Al-Ni-Co十次准晶的电子衍射花样;  
b. 三维准晶沿5次对称轴电子衍射花样;  
c. 三维准晶的外形。

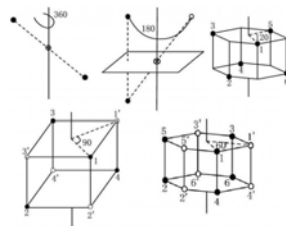
## 晶体的对称操作

### (b) $n$ 度旋转-反演轴

绕某一固定轴u旋转  $\theta = 2\pi/n$  后, 再经中心反演, 晶体能重合, 称u为 $n$ 度旋转反演轴。

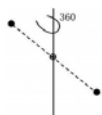
$n = 1, 2, 3, 4, 6$ ; 晶体不能有5度或6度以上的转轴。

表示为  $\bar{1} \quad \bar{2} \quad \bar{3} \quad \bar{4} \quad \bar{6}$

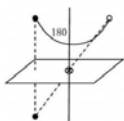


## 晶体的对称操作

- $\bar{1}$  中心反映,  $i, \bar{1} = i$



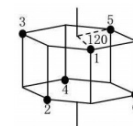
- $\bar{2}$  对称面,  $m, \bar{2} = m$



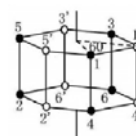
## 晶体的对称操作

- $\bar{3} = 3 + i$

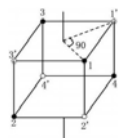
- (120°旋转) → 5(中心反演) → 2
- (120°旋转) → 6(中心反演) → 3
- (120°旋转) → 1(中心反演) → 4



- $\bar{6} = 3 + m$

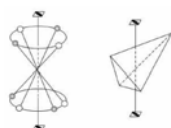
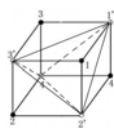
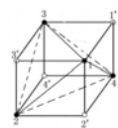


## 晶体的对称操作



4

- 1 (90°旋转)→1' (中心反演)→2
- 2 (90°旋转)→2' (中心反演)→3
- 3 (90°旋转)→3' (中心反演)→4
- 4 (90°旋转)→4' (中心反演)→1



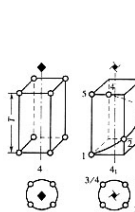
晶族	晶系	对称特点	对称型	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
低级晶族	三斜	无 $L^2$ , 无 $P$	1. $L^1$	$C_1$	1	单面
			2. $C_2$	$C_2 = S_2$	2	平行双面
			3. $L^2$	$C_2 = C_2$	2	轴双面
			4. $P$	$C_2 = C_2$	2	点状四面
中级晶族	四方	$L^2$ 或 $P$ 多于 1 个	5. $L^2 PC$	$C_{4h}$	2/m	斜方柱
			6. $L^2$	$C_{4v}$	4	四方四面体
			7. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
			8. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	9. $L^4$	$C_4$	4	四方单轴
			10. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方单轴
			11. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方单轴
			12. $L^4 PC$	$C_{4h}$	$4/mmm(2/m, 2, 2)$	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	13. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			14. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			15. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			16. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	17. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			18. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			19. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			20. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	21. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			22. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			23. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			24. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	25. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			26. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			27. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			28. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体

- 晶体的宏观对称性中有以下8种基本操作：1, 2, 3, 4, 6,  $i$ ,  $m$ , 4
- 基本操作组合后，得到32种宏观对称类型(点群，不包含平移)。

晶族	晶系	对称特点	对称型	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
低级晶族	三斜	无 $L^2$ , 无 $P$	1. $L^1$	$C_1$	1	单面
			2. $C_2$	$C_2 = S_2$	2	平行双面
			3. $L^2$	$C_2 = C_2$	2	轴双面
			4. $P$	$C_2 = C_2$	2	点状四面
中级晶族	四方	$L^2$ 或 $P$ 多于 1 个	5. $L^2 PC$	$C_{4h}$	2/m	斜方柱
			6. $L^2$	$C_{4v}$	4	四方四面体
			7. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
			8. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	9. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			10. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			11. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			12. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	13. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			14. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			15. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			16. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	17. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			18. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			19. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			20. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	21. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			22. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			23. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			24. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	25. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			26. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			27. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			28. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体

晶族	晶系	对称特点	对称型	对称型符号		晶类名称
				圣弗利斯符号	国际符号	
低级晶族	三斜	无 $L^2$ , 无 $P$	1. $L^1$	$C_1$	1	单面
			2. $C_2$	$C_2 = S_2$	2	平行双面
			3. $L^2$	$C_2 = C_2$	2	轴双面
			4. $P$	$C_2 = C_2$	2	点状四面
中级晶族	四方	$L^2$ 或 $P$ 多于 1 个	5. $L^2 PC$	$C_{4h}$	2/m	斜方柱
			6. $L^2$	$C_{4v}$	4	四方四面体
			7. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
			8. $L^2 PC$	$C_{4h}$	$mm(2/m, 2, 2)$	四方单轴
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	9. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			10. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			11. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			12. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	13. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			14. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			15. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			16. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	17. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			18. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			19. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			20. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	21. $L^4$	$C_4$	4	四方四面体
			22. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			23. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			24. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
高级晶族	立方	有 3 个 $L^2$ 或 $L^4$	25. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			26. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			27. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体
			28. $L^4 PC$	$C_{4h}$	4/m	四方四面体

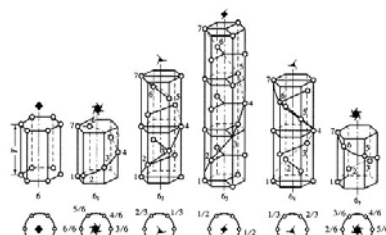
## 晶体的对称操作（包含平移）



- (c)  $n$ 度螺旋轴
- $n$ 度螺旋轴 $u$ 为绕轴 $u$ 每旋转 $2\pi/n$ 后，再沿该轴的方向平移 $T/n$ 的 $l$ 倍，则晶体中的原子和相同的原子重合（ $l < n$ ， $T$ 为沿 $u$ 轴方向的周期矢量）

4度螺旋轴

## 晶体的对称操作（包含平移）



6度螺旋轴

对称元素	符号	图示	
		垂直于控制面	平行于控制面
旋转轴	$2, 3$ $4, 6$		
反轴	$\bar{1}, \bar{2}$		
	$\bar{3}, \bar{4}$		
	$\bar{6}$		
螺旋轴	$2_1$		
	$3_1, 3_2$		
	$4_1, 4_2, 4_3$		
	$6_1, 6_2$		
	$6_3, 6_4, 6_5$		
反应面	$\sigma$		
轴滑移面	$a, b$		
	$c$		
对角滑移面	$n$		
螺旋滑面	$d$		

- $n$

- 

- 

-

## 点 群

### 母群-子群关系:

点群4{ $4^1, 4^2, 4^3, 4^4=1$ }, 其中 $4^2=2^1$ ,  $4^4=2^2=1$ ,  
所以点群4里面包含点群2{ $2^1, 2^2=1$ }

点群4{ $(\bar{4})^1, (\bar{4})^2, (\bar{4})^3, (\bar{4})^4=1$ }, 其中 $(\bar{4})^2=2^1$ ,  
 $(\bar{4})^4=2^2=1$ , 所以点群4里面包含点群2{ $2^1, 2^2=1$ }

## 点 群

- 受晶体点阵结构制约, 出现在晶体几何外形的对称元素只能是有限的几种, 即对称轴 $L^n$ ( $n=1, 2, 3, 4, 6$ )、对称面( $P$ )、对称中心( $i$ )和反演轴( $L_i^n$ )等。
- 可单独或组合而共存于一个晶体几何外形中, 对称元素相互组合时, 至少相交于一点。
- 组合的数目是一定的, 就对称性而言, 只有32种点群, 每种晶体的几何外形的对称性必定属于这32种点群中的一种。

## 对称要素的组合

- 对称面 —  $P$  操作为反映。
- 对称轴 —  $L^n$  操作为旋转。
- 对称中心 —  $C$  操作为反演。
- 旋转反演轴 —  $L_i^n$  操作为旋转+反演。  
 $L_i^1 = C, L_i^2 = P, L_i^3 = L^3 + C, L_i^6 = L^3 + P$

- ◆ 对称要素组合(共存)必须遵循对称要素的组合定理;
- ◆ 不符合对称要素组合定理的共存形式就不可能存在。

## 对称要素的组合定理

### 定理1:

如有一个二次轴 $L^2$ 垂直 $n$ 次轴 $L^n$ , 则

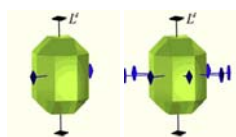
- ① 必有 $n$ 个 $L^2$ 垂直 $L^n$
- ② 相邻两个 $L^2$ 的夹角为 $L^n$ 的基转角的一半。

$L^n \times L^2 \perp \rightarrow L^n n L^2$  ( $L^2$ 与 $L^2$ 的夹角是 $L^n$ 基转角的一半)

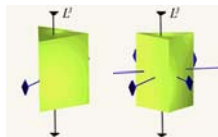
逆定理:  $L^2$ 与 $L^2$ 相交, 在其交点且垂直两 $L^2$ 会产生 $L^n$ , 其基转角是两 $L^2$ 夹角的两倍。并导出 $n$ 个在垂直 $L^n$ 平面内的 $L^2$ 。

## 对称要素的组合定理

$$L^4 \times L^2 \perp \rightarrow L^4 4L^2$$



$$L^3 \times L^2 \perp \rightarrow L^3 3L^2$$



## 对称要素的组合定理

### 定理2:

如有一个对称面 $P$ 垂直于偶次对称轴 $L^n$ (偶), 则在其交点存在对称中心 $C$ 。

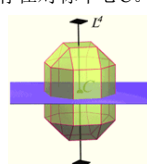
$$L^n \times P \perp \rightarrow L^n P \perp C \quad (n \text{ 为偶数})$$

$$\text{逆定理: } L^n \times C \rightarrow L^n P \perp C \quad (n \text{ 为偶数})$$

$$P \times C \rightarrow L^2 P \perp C$$

$L^2$ 、 $P$ 、 $C$ 中任两个可以产生第三者。

因为偶次轴包含 $L^2$ 。



如有一个对称面 $P$ 垂直于偶次对称轴 $L^n$ (偶), 则在其交点存在对称中心 $C$ 。

## 对称要素的组合定理

### ■ 定理3:

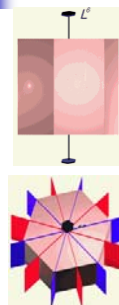
如果有一个对称面 $P$ 包含对称轴 $L^n$ , 则

- ① 必有 $n$ 个 $P$ 包含 $L^n$
- ② 相邻两个 $P$ 的夹角为 $L^n$ 的基转角的一半。

$L^n \times P_{//} \rightarrow L^n n P_{//}$  ( $P$ 与 $L^n$ 夹角为 $L^n$ 基转角的一半);

逆定理: 两个 $P$ 相交, 其交线必为一 $L^n$ , 其基转角为 $P$ 夹角的两倍, 并导出 $n$ 个包含 $L^n$ 的 $P$ 。(定理3与定理1对应)

## 对称要素的组合定理



$$L^6 \times P_{//} \rightarrow L^6 6 P_{//}$$

## 对称要素的组合定理

### ■ 定理4:

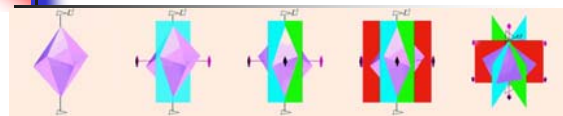
如果一个二次轴 $L^2$ 垂直于旋转反演轴 $L_i^n$ , 或者有一个对称面 $P$ 包含 $L_i^n$

- ①  $n$ 为奇数时必有 $n$ 个 $L^2$ 垂直 $L_i^n$ 和 $n$ 个 $P$ 包含 $L_i^n$
- ②  $n$ 为偶数时必有 $n/2$ 个 $L^2$ 垂直 $L_i^n$ 和 $n/2$ 个 $P$ 包含 $L_i^n$ 。

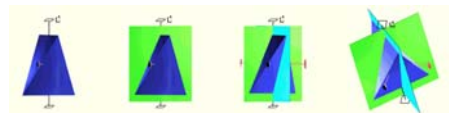
$$L_i^n \times P_{//} = L_i^n \times L^2_{\perp} \rightarrow L_i^n n / 2 L^2_{\perp} n / 2 P_{//} \quad (n \text{ 为偶数})$$

$$\rightarrow L_i^n n L^2_{\perp} n P_{//} \quad (n \text{ 为奇数})$$

## 对称要素的组合定理



$$L_i^3 \times L^2_{\perp} \rightarrow L_i^3 3 L^2_{\perp} 3 P_{//}$$



$$L_i^4 \times P_{//}$$

## 32个对称型（点群）及推导

- 例1. 如晶体有一个 $L^3$ , 同时又有有一个 $L^2$ 垂直于该 $L^3$ , 则根据组合定律1 ( $L^n \times L^2_{\perp} \rightarrow L^n n L^2$ ), 形成了 $L^3 3 L^2$ 对称型 (石英)

## 32个对称型（点群）及推导

- 例2. 如晶体中有一个 $L^4$ , 同时又有有一个 $L^2$ 和一个对称面垂直于它, 则

$$L^4 \times L^2_{\perp} \rightarrow L^4 4 L^2 \quad (\text{组合定律1})$$

$$L^4 \times P_{\perp} \rightarrow L^4 4 P \quad (\text{组合定律2})$$

同时垂直 $L^4$ 的 $L^2$ 与 $P$ 肯定是包含关系, 所以:

$$L^2 \times P_{//} \rightarrow L^2 2 P \quad (\text{组合定律3})$$

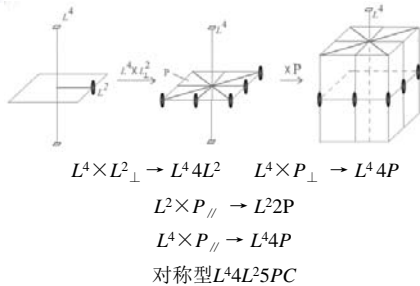
这两个 $P$ 中, 有一个是垂直 $L^4$ 包含 $L^2$ , 而另一个是包含 $L^4$ 垂直 $L^2$ , 这个包含 $L^4$ 的 $P$ 则会与 $L^4$ 组合:

$$L^4 \times P_{//} \rightarrow L^4 4 P$$

最后产生对称型 $L^4 4 L^2 5 PC$  (金红石)



## 32个对称型（点群）及推导



## 32个对称型（点群）及推导

- A类对称型（高次轴不多于一个）{B类（高次轴多于一个）对称型5个}

(1) 对称轴  $L^n$  单独存在，可能的对称型为：

$L^1$ ;  $L^2$ ;  $L^3$ ;  $L^4$ ;  $L^6$ 。

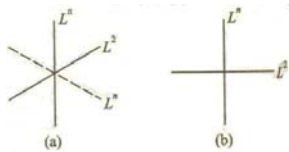
(2) 对称轴与对称面的组合。

只考虑  $L^n$  与垂直它的  $L^2$  的组合。

根据要素组合定理  $L^n \times L^2 \rightarrow L^n n L^2$ ，可能的对称型为：

$(L^1 L^2 = L^2)$ ;  $L^2 2L^2 = 3L^2$ ;  $L^3 3L^2$ ;  $L^4 4L^2$ ;  $L^6 6L^2$

## 32个对称型（点群）及推导



- 如果  $L^2$  与  $L^n$  斜交有可能出现多于一个的高次轴，这时就不属于A类对称型。

## 32个对称型（点群）及推导

(3) 对称轴  $L^n$  与垂直它的对称面  $P$  的组合。

根据组合定理  $L^n(\text{偶次}) \times P_{\perp} \rightarrow L^n(\text{偶次}) P C$ ，则可能的对称型为：

$(L^1 P = P)$ ;  $L^2 PC$ ;  $(L^3 P = L_i^6)$ ;  $L^4 PC$ ;  $L^6 PC$

(4) 对称轴  $L^n$  与包含它的对称面的组合。

根据组合定理  $L^n \times P_{\parallel} \rightarrow L^n n P$ ，可能的对称型为：

$(L^1 P = P)$ ;  $L^2 2P$ ;  $L^3 3P$ ;  $L^4 4P$ ;  $L^6 6P$

## 32个对称型（点群）及推导

(5) 对称轴  $L^n$  与垂直它的对称面以及包含它的对称面的组合。

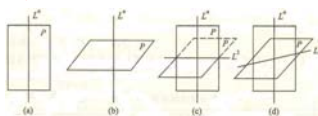
垂直  $L^n$  的  $P$  与包含  $L^n$  的  $P$  的交线必为垂直  $L^n$  的  $L^2$ ，

即  $L^n \times P_{\perp} \times P_{\parallel} = L^n \times P_{\perp} \times P_{\parallel} \times L^2 = L^n n L^2 (n+1) P (C)$

(C 只有在有偶次轴垂直  $P$  的情况下产生)，可能的对称型为：

$(L^1 L^2 2P = L^2 2P)$ ;  $L^2 2L^2 3PC = 3L^2 3PC$ ;

$(L^3 3L^2 4P = L_i^6 3L^2 3P)$ ;  $L^4 4L^2 5PC$ ;  $L^6 6L^2 7PC$



## 32个对称型（点群）及推导

(6) 旋转反演轴单独存在，可能的对称型为：

$L_i^1 = C$ ;  $L_i^2 = P$ ;  $L_i^3 = L^3 C$ ;  $L_i^4$ ;  $L_i^6 = L^3 P$

(7) 旋转反演轴  $L_i^n$  与垂直它的  $L^2$  (或包含它的  $P$ ) 的组合。

根据组合规律

当  $n$  为奇数时  $L_i^n n L^2 n P$ ，可能的对称型为：

$(L_i^1 L^2 P = L^2 PC)$ ;  $L_i^3 3L^2 3P = L^3 3L^2 3PC$

当  $n$  为偶数时  $L_i^n (n/2) L^2 (n/2) P$ ，可能的对称型为：

$(L_i^2 L^2 P = L^2 2P)$ ;  $L_i^4 2L^2 2P$ ;  $L_i^6 3L^2 3P = L^3 3L^2 4P$

## 32个对称型（点群）及推导

- 如此推导出对称型共有27个，和B类5个共有32种对称型。

$L^n$	$L^n nL^2$	$L^n P(C)$	$L^n nP$	$L^n nL^2 (n+1)P(C)$	$L_i^n$	$L_i^n nL^2 nP$
$L^1$					$L_i^1 = C$	
$L^2$	$3L^2$	$L^2 PC$	$L^2 2P$	$3L^2 3PC$	$L_i^2 = P$	
$L^3$	$L^3 3L^2$		$L^3 3P$		$L_i^3 = L^3 C$	$L^3 3L^2 3PC$
$L^4$	$L^4 4L^2$	$L^4 PC$	$L^4 4P$	$L^4 4L^2 5PC$	$L_i^4$	$L_i^4 2L^2 2P$
$L^6$	$L^6 6L^2$	$L^6 PC$	$L^6 6P$	$L^6 6L^2 7PC$	$L_i^6$	$L_i^6 3L^2 3P = L^3$
					$= L^3 P$	$3L^2 4P$

- 32个晶体学点群

晶系	Shortfile符号	国际符号
三斜	$C_1$	1
	$C_2$	2
单斜	$C_2$	2
	$C_{2h}$	2/m
正交	$C_{2v}$	m m 2
	$D_2$	2 2 2
	$D_{2h}$	m m m
四方	$C_4$	4
	$C_2$	2
	$C_{4h}$	4/m
	$C_{2v}$	4 m m
	$D_{2d}$	2 2 2
	$D_{4h}$	4 2 2
三方	$C_3$	3
	$C_2$	2
	$C_{3v}$	3 2
	$D_{3d}$	3 m
六方	$C_6$	6
	$C_3$	3
	$C_2$	2
	$C_{6h}$	6/m
	$C_{3v}$	6 m m
	$D_{3h}$	6 2 2
立方	$D_{2d}$	2 2 2
	$D_{3h}$	6/m m m
	$T$	2 3
	$T_h$	m 3
	$O$	4 3 2
	$O_h$	m 3 m

## 晶系 布拉菲原胞

- 熊夫利符号：

$C_j$  j次旋转轴(j=1,2,3,4,6)

$S_j$  j次旋转反演轴(j=1,2,3,4,6)

$D_j$  j个垂直于主旋转轴的2次旋转轴(j=1,2,3,4,6)

$C_i \equiv S_1$  反演中心

$C_s \equiv S_2$  对称面(镜面)

T 四个3次轴、三个2次轴,按四面体型排布

O 四个3次轴、三个4次轴,按八面体型排布

## 晶系 布拉菲原胞

- 熊夫利符号：

为表明对称面相对于旋转轴的位置，附加指标为

$h$  (水平) 表示垂直于旋转轴

$v$  (垂直) 表示平行于旋转轴

$d$  (对角) 表示平行于主旋转轴且平分2次轴之间的夹角

## 晶系 布拉菲原胞

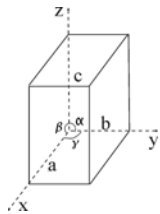
- $C_n$ :  $n=1,2,3,4,6$  即  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$ ; 五个点群;
- $C_{nv}$ :  $C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$ ; 四个点群;
- $C_{nh}$ :  $C_{1h} \equiv C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$ ; 五个点群;
- $S_n$ :  $S_3$ 与  $C_{3h}$  等同, 不重复计算, 只有  $S_2 \equiv i, S_4, S_6$ , 三个点群;
- $D_n$ :  $D_2, D_3, D_4, D_6$ ; 四个点群;
- $D_{nh}$ :  $D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$ ; 四个点群;
- $D_{nd}$ : 该类点群含有平分面  $\sigma_d$ , 使映转轴次数要扩大一倍, 故只有  $D_{2d}, D_{3d}$

以上共27个点群, 还有5个高阶群: T、 $T_d$ 、 $T_h$ 、O、 $O_h$ 。

## 晶系 布拉菲原胞

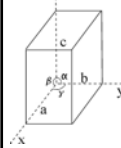
- 结晶学中所选布拉菲原胞反映晶格的周期性+晶体的对称性, 并非一定为最小重复单元, 结点可以在顶角、体心或面心上。
- 晶胞的基矢沿对称轴或在对称面的法向, 构成晶体坐标系。
- 基矢晶向 = 坐标轴的晶向, 称为**晶轴**。晶轴上的周期就是基矢的大小, 称为**晶格常数**。

## 晶系 布拉菲原胞



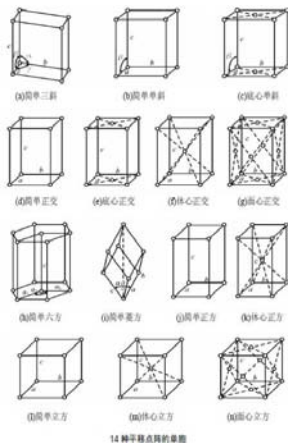
- 结晶学中基矢 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 一般情况下构成斜坐标系，夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 。
- 能划分出描述晶体结构基元排列的周期性、且能适应阵点的对称性的平行六面体单位，**是有限的**。

## 晶系 布拉菲原胞



- 布拉菲规定了选取平行六面体的三原则：

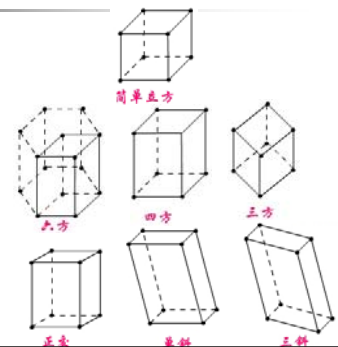
- (1) 所选取的平行六面体能反映空间点阵的点群与平移群。
- (2) 满足(1)的条件下，应使所选平行六面体的棱与棱之间的角度关系尽可能等于直角。
- (3) 满足(1)、(2)条件下，所选取的平行六面体单位体积应为最小。



- 14种布拉菲格子对应14种平移群
- 前述7种点阵类型共含有14种不同型式，根据阵点在平行六面体单位中分布和位置不同，可分为4种情况：

## 晶系 布拉菲原胞

- (1) 初基点阵( $P$ )  
阵点只在顶点位置  
1个阵点。

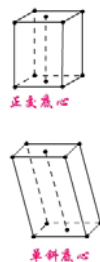


## 晶系 布拉菲原胞

- (2) 底心点阵( $C$ )

阵点在顶点位置和一对面心的位置。  
2个阵点。

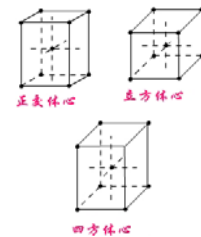
$B$ 、 $A$



## 晶系 布拉菲原胞

- (3) 体心点阵( $I$ )

阵点在顶点位置和体中心的位置。  
2个阵点。



## 晶系 布拉菲原胞

### (4)面心点阵(F)

阵点在顶点位置和每个面中心的位置。

4个阵点。

底心点阵、体心点阵和面心点阵为非初基点阵。



正交面心



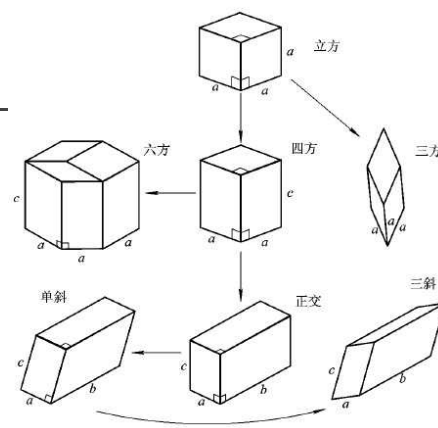
立方面心

- 据此，在空间点阵中划分平行六面体单位的类型只有7种，且这七种类型与七个晶系相对应，每一种平行六面体单位的对称性等于对应晶系中最高对称类型。

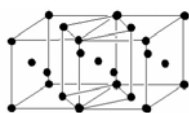
晶系名称	轴长和轴角关系	阵点位置	晶胞(初基原胞)
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	阵点 P	
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	阵点 P 阵点 C	
正交晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	阵点 P 阵点 C 阵点 F 阵点 I	
三方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	阵点 P	
四方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	阵点 P 阵点 C	
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	阵点 P 阵点 C 阵点 F 阵点 I	

## 晶系 布拉菲原胞

晶系	特征	布拉菲原胞	点阵(国际符号)
三斜	$a \neq b \neq c$	简单三斜(无轴角)	$1$
Triclinic	$a \neq b \neq c$		无对称轴无对称面
单斜	$a \neq b \neq c$	简单单斜, 底心单斜	$2, m, 2/m$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		一个二次旋转轴, 一个对称面
正交	$a \neq b \neq c$	简单正交, 底心正交	$222, mmm, 2, mmm$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		三个互相垂直的二次旋转轴
三方	$a = b = c$	三方	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}2/m$
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$		一个三次旋转轴
四方	$a = b \neq c$	简单四方, 体心四方	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}m2, 4/mmm$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		一个四次旋转轴
六方	$a = b \neq c$	简单六方	$6, \bar{6}, 6/m, 622, 6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$		一个六次旋转轴
立方	$a = b = c$	简单立方, 体心立方	$23, m\bar{3}, 432, \bar{4}3m, m\bar{3}m$
Cubic	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	面心立方	四个三次旋转轴

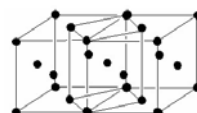


## 晶系 布拉菲原胞



- (1)平行六面体所附加的阵点，只能在面中心或体中心，否则破坏点阵的周期性。
- (2)某些点阵型式不可能出现在某些晶系中，否则破坏该晶系点阵的对称性。如立方晶系中，不可能存在着立方底心点阵。

## 晶系 布拉菲原胞



- (3)如所选平行六面体不是最小，则会出现重复。  
如：正方晶系中的正方底心点阵C可转换到正方初基点阵P。  
正方面心点阵F可转换为正方体心点阵I。因此，在正方晶系中只存在P点阵与I点阵两种型式。

正方初基点阵P是完全符合选点阵的三条原则，但在正方体心点阵I中，所选取的最小体积不是P单位，而是一个带有体心阵点的复单位，这是因为在正方体心点阵I中，选取初基点阵P单位不是一个正方体单位的缘故。因此，在正方晶系中，正方P与正方I是不同的两种点阵单位的型式。

## 晶系 布拉菲原胞

### ■ 晶体结构符号

- $P$  初基点阵
- $I$  体心点阵
- $F$  面心点阵
- $C$  底心点阵 心在 $a_1$ 、 $a_2$ 晶轴所形成的底面
- $B$  心在 $a_3$ 、 $a_1$ 晶轴所形成的底面
- $A$  心在 $a_2$ 、 $a_3$ 晶轴所形成的底面
- $R$  三角格子

## 晶系 布拉菲原胞

- 国际符号：以不超过三个几何上的从优方向来描述晶体的对称类型，这些方向或平行于对称轴或垂直于对称面。

晶系	特征	对称轴/面	点阵符号/国际符号
三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	一个2次轴	$L$
单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	一个2次轴	$2$
正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	三个2次轴	$222$
四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	四个2次轴	$4$
六方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	六个2次轴	$6$
立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	四个3次轴，六个2次轴	$432$

## 晶系 布拉菲原胞

### ■ 空间群符号

首先写出平移系的符号( $P, I, F, C, B, A, R$ )，接着写出对称素(按照晶体类型的顺序)。

- $X$  X次旋转轴
- $\bar{X}$  X次旋转反演轴
- $m (\equiv \bar{2})$  镜面
- $I$  反演中心
- $X/m$   $X/m$ 垂直于镜面的X次旋转轴
- $Xm$  平行于镜面的X次旋转轴

## 晶系 布拉菲原胞

- $X_2$  垂直于一个或多个2次轴的X次主旋转轴
- $\bar{X}_2$  垂直于一个或多个2次轴的X次反轴
- $\bar{X}m$  平行于镜面的X次反轴
- $X/mm$   $X/mm$ 垂直于一个镜面但平行于其他反映面的X次旋转轴

### ■ 低级晶族 (无高次轴)

#### 三斜晶系 (无对称轴和对称面)

$$a \neq b \neq c \neq 90^\circ \quad a \neq b \neq c$$

#### 单斜晶系 (或有2度轴、或有对称面)

取 $b$ 沿2度轴或对称面法线方向

$$a = \gamma = 90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ \quad c < a$$

#### 正交(斜方)晶系

有互相垂直的对称方向

$$a = \gamma = \beta = 90^\circ \quad c < a < b$$

晶系	晶系	对称特点	对称型(点群)	国际符号
三斜晶系	无 $L$ 或 $P$	$1C_2$	$C_2$	$1$
单斜晶系	$L^2$ 或 $P$ 多于1个	$2C_2$	$C_2$	$2$
正交晶系	$L^2$ 或 $P$ 多于1个	$2C_2$	$C_2$	$222$

### ■ 中级晶族 (只有一个高次轴)

#### 正方(四方、四角)晶系

一个4度轴，取为 $c$ 轴

$$a = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = b$$

#### 三方晶系

$$a = \beta = \gamma \neq 90^\circ \quad a = b = c$$

#### 六方晶系

一个6度轴，取为 $c$ 轴，垂直于 $c$ 轴区两相交 $120^\circ$ 的，水平轴为 $a$ 、 $b$ 轴；有2度轴的， $a$ 、 $b$ 分别垂直于该轴；有铅垂对称面的， $a$ 、 $b$ 分别垂直于该面。

$$a = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ \quad a = b$$

常取三个互为 $120^\circ$ 的水平轴，4指数

晶系	晶系	对称特点	对称型(点群)	国际符号
四方晶系	有1个 $L^4$ 或 $L^2$	$4C_2$	$C_4$	$4$
三方晶系	有1个 $L^3$ 或 $L^2$	$3C_2$	$C_3$	$3$
六方晶系	有1个 $L^6$ 或 $L^2$	$6C_2$	$C_6$	$6$

## 晶系 布拉菲原胞

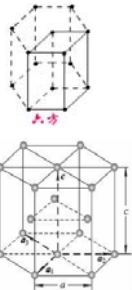
### ■ 六方晶系

六方晶系的某些不平行的晶面族和晶向（如棱柱的6个外表面），其对称性和物理特性等效。

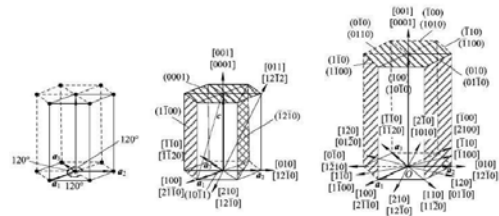
三指数的(100)和(110)

引入4指数常取三个互为120°的水平轴 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ ， $c$ 轴不变。

$$a_3 = -(a_1 + a_2)$$



## 晶系 布拉菲原胞



三指数: (100) (010) ( $\bar{1}10$ ) ( $\bar{1}00$ ) ( $0\bar{1}0$ ) ( $1\bar{1}0$ )  
四指数: (10 $\bar{1}0$ ) (01 $\bar{1}0$ ) ( $\bar{1}100$ ) ( $\bar{1}010$ ) (0110) (1 $\bar{1}00$ )

## 晶系 布拉菲原胞

### ■ 指数不唯一?

$a_1$ 指标[1000]还是[2 $\bar{1}\bar{1}0$ ]?

■ 等价性条件: 晶向指标[uvw], 则

$$u + v + t = 0$$

■  $a_1$ 指标[2 $\bar{1}\bar{1}0$ ]

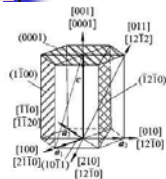
■ 三指数[UVW] → 四指数[uvw $\bar{t}$ ] ?

$$u a_1 + v a_2 + t a_3 + w c = U a_1 + V a_2 + W c$$

又有  $a_3 = -(a_1 + a_2)$  和  $u + v + t = 0$  所以

$$u = 1/3 (-U + 2V); \quad v = 1/3 (2U - V);$$

$$w = W; \quad t = -1/3 (U + V)$$



## 晶系 布拉菲原胞

### ■ 高级晶族（有数个高次轴）

#### 立方晶系

晶轴沿一个4度轴或沿2度轴

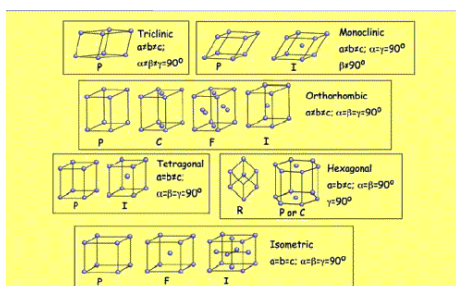
$$a = \beta = \gamma = 90^\circ \quad a = b = c$$



简单立方

晶族	晶系	对称特点	对称型 (点群)	国际符号
高级晶族 有数个高次轴	等轴晶系	有4个 $L^2$	$23.3L^24L^3$	23
			$29.3L^24L^3PC$	$m\bar{3}(\frac{2}{3})$
			$30.3L^24L^36P$	$\bar{4}3m$
			$31.3L^24L^36C^2$	432
			$32.3L^24L^36C^2PC$	$m\bar{3}m(\frac{4}{3}, \frac{2}{3})$

## 晶系 布拉菲原胞



## 密堆积结构 配位数

- 为达到结合能最低，粒子在晶体中尽可能采取密集的堆积方式。
- 一个粒子的周围最近邻的粒子数，可被用来描述粒子排列的紧密程度，称配位数。
- 如果晶体由一种粒子构成，小球的密堆积（离子键和金属键的晶体适用）。（两种或三种粒子构成？）密堆积对应的配位数称最大配位数。

## 密堆积结构 配位数

- 一维密堆积

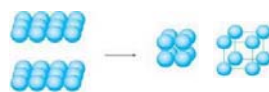


- 二维非密堆积（配位数4）

- 二维密堆积（配位数6）

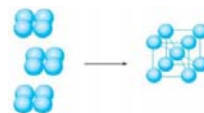


## 密堆积结构 配位数



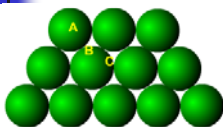
- 三维堆积（非密堆积）
- 简单立方堆积（金属钋）

- 三维堆积（非密堆积）
- 体心立方堆积（碱金属）

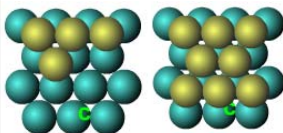


## 密堆积结构 配位数

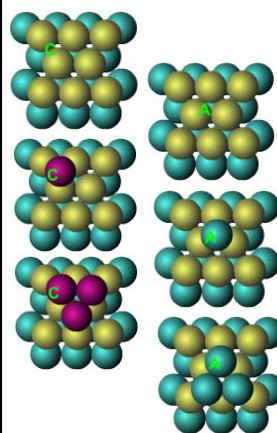
- 三维密堆积



第1层堆积：形成两种三角形空隙B位、C位（第1层球所在位置标注为A）；



第2层堆积：只能在B位或C位堆积，不能同时在这两种位置上堆积，即形成AB或AC，AB与AC是等效的（AB旋转180°，与AC完全相同）；



- 三维密堆积

第3层堆积：可能与第1层所处的位置完全相同，即形成ABCA堆积形式，也可能与第1层、第2层不同位置，形成ABC堆积形式；

第4层、第5层.....堆积：只能在A、B、C位置上任选一种，不可能超出这3种位置，并且不能与最临近的一层相同。

## 密堆积结构 配位数

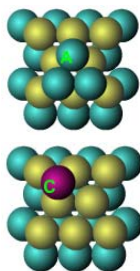
- 最紧密堆积的基本形式只有两种：

ABABABAB.....

ABCABCABC....

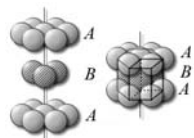
- ABACBCACB....., 可认为是两种基本形式的组合。

- ABCCABBA.....不可能，非密堆。

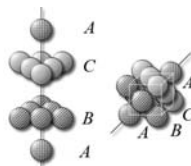


## 密堆积结构 配位数

- 堆积结构的对称性



ABAB...层的垂直方向为6度反轴，形成结构为六方原始格子，因此也称六方最紧密堆积；



ABCA...层的垂直方向为3度反轴，形成结构为立方面心格子，因此也称立方最紧密堆积。

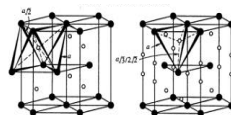


## 密堆积结构 配位数

堆积方式	晶格类型	配位数	空间利用率%
简单立方堆积	简单立方	6	52
体心立方堆积	体心立方	8	68
面心立方密堆积	面心立方	12	74
六方密堆积	六方	12	74

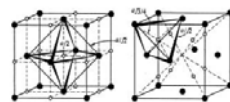
## 密堆积结构 配位数

### 堆积结构中的空隙：



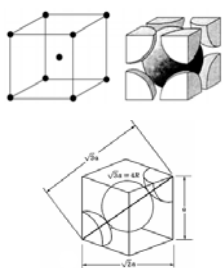
等大球最紧密堆积结构中只形成两种空隙：四面体和八面体空隙。

空隙的分布与数量：一个球周围分布8个四面体空隙和6个八面体空隙。



六方最紧密堆积中，同种空隙上下相对，中央存在一个水平对称面；立方最紧密堆积中，同种空隙上下错开，中央不存在一个水平对称面。

## 密堆积结构 配位数

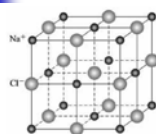


### ■ CsCl型

球半径  $R$   
立方体的边长  $a = 2R$   
空间对角线  $2 \times 3^{1/2} R$   
若小球恰与大球相切，小球直径为  $2 \times 3^{1/2} R - 2R$

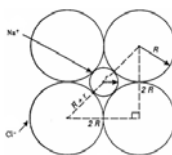
即小球的半径为  $r = 0.73 R$

## 密堆积结构 配位数



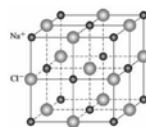
### ■ NaCl型

球半径  $R$   
 $r = 0.41 R$



离子半径比值 $R_+/R_-$	配位数	配位多面体的形状
0.000 - 0.155	2	哑铃状
0.155 - 0.225	3	三角形
0.225 - 0.414	4	四面体
0.414 - 0.732	6	八面体
0.732 - 1	8	立方体
1	12	立方体八面体

## 典型晶体结构



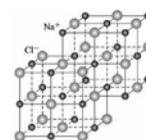
### ■ NaCl结构

复式格子， $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 均构成面心立方

基元可看成有相距立方晶胞体对角线的一半的一对 $\text{Na}^+$ 和 $\text{Cl}^-$ 构成，即包含位于

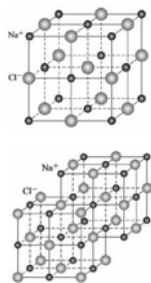
$\text{Na}^+ (0, 0, 0)$

$\text{Cl}^- (1/2, 1/2, 1/2)$





## 典型晶体结构



晶胞中共含4个NaCl单元，位置为

Na:  $(0,0,0)$ ;  
 $(1/2,1/2,0)$ ;  
 $(1/2,0,1/2)$ ;  
 $(0,1/2,1/2)$

Cl:  $(1/2,1/2,1/2)$ ;  
 $(0,0,1/2)$ ;  
 $(0,1/2,0)$ ;  
 $(1/2,0,0)$

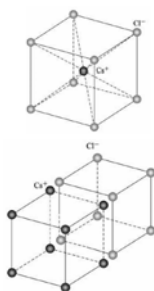
配位数为6



## 典型晶体结构

晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$
LiF	4.02	LiCl	5.13	LiBr	5.50
LiI	6.00	NaF	4.62	NaCl	5.64
NaBr	5.97	NaI	6.47	KF	5.35
KCl	6.29	KBr	6.60	KI	7.07
RbF	5.64	RbCl	6.58	RbBr	6.85
RbI	7.34	CsF	6.01	AgF	4.92
AgCl	5.55	AgBr	5.77	MgO	4.21
MgS	5.20	MgSe	5.45	CaO	4.81
CaS	5.69	CaSe	5.91	CaTe	6.84
SnO	6.16	SnS	6.12	SeSe	6.00
SnTe	6.00	BaO	6.62	BaS	6.39
BaSe	5.60	BaTe	6.99		

## 典型晶体结构



### ■ CsCl结构

Cs<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>均构成简立方

简立方布拉菲格子+CsCl分子单元，  
单元内：

Cs<sup>+</sup>  $(0, 0, 0)$

Cl<sup>-</sup>  $(1/2, 1/2, 1/2)$

配位数为8

## 典型晶体结构

晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$
CsCl	4.12	CsBr	4.29	CsI	4.57
TlCl	3.84	TlBr	3.97	TlI	4.20

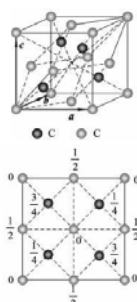
## 典型晶体结构

### ■ 金刚石结构

面心立方内有四个原子位于体对角线的  $1/4$  处，晶胞含8个原子。

复式格子，两个面心立方布喇菲晶胞沿空间对角线位移  $1/4$  的长度套构而成。

原胞的取法同面心立方布喇菲晶胞，原胞包含两个不等同碳原子，位于  $(0,0,0)$  和  $(1/4,1/4,1/4)$



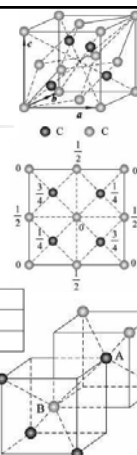
## 典型晶体结构

### ■ 金刚石结构

结构中包含两种不等同原子：面心和顶角A，体对角线B，价键的取向不同。

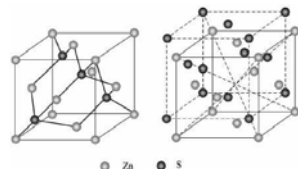
配位数为4

晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$
C(金刚石)	3.56	Si	5.43
Sn	6.46	Ge	5.65



## 典型晶体结构

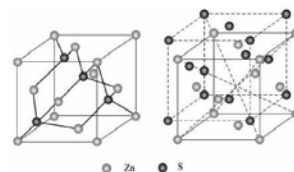
- 闪锌矿结构（立方 $\text{ZnS}$ ， $\alpha\text{-ZnS}$ ）  
金刚石结构中面心和顶角A、体对角线B两类原子，是元素Zn和S。  
布拉菲格子为面心立方，基元包含Zn和S各一个。



## 典型晶体结构

- 闪锌矿结构（立方 $\text{ZnS}$ ， $\alpha\text{-ZnS}$ ）  
Zinc Blende  
每个晶胞含4个Zn-S基元  
配位数为4

所有Zn和所有S各形成面心立方，整个结构可看成沿体对角线的套构。



## 典型晶体结构

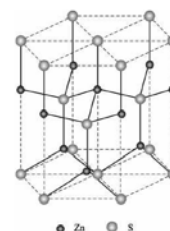
晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$	晶体	晶格常数 $a/\text{\AA}$
CuF	4.26	CuCl	5.41	CuBr	5.69
BeS	4.86	BeSe	5.13	BeTe	6.09
ZnS	5.7	ZnSe	5.67	ZnTe	6.09
CdS	5.82	CdTe	6.48	GaP	5.45
GaAs	5.65	GaSb	6.12	InP	5.87
InAs	6.04	SiC	4.35	CBN	3.62

## 典型晶体结构

- 纤维锌矿结构（六方 $\text{ZnS}$ ， $\beta\text{-ZnS}$ ） Wurtzite

S原子位于一个六方密堆晶胞的各格点上，Zn均存在于由4个S原子所形成的四面体内部的晶格位置。）

可看成两个六方密堆套构而成。

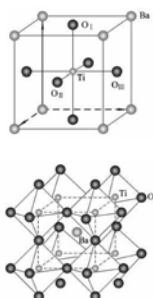


## 典型晶体结构

- 钙钛矿结构（ $\text{CaTiO}_3$ ） Perovskite  
介电晶体 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$ 等均属于钙钛矿结构。

立方体顶角Ba，体心Ti，面心为三组O（ $\text{O}_I$ 、 $\text{O}_{II}$ 、 $\text{O}_{III}$ ），三组O周围情况各不相同。

整个晶格由Ba、Ti和 $\text{O}_I$ 、 $\text{O}_{II}$ 、 $\text{O}_{III}$ 各自组成的简立方布拉菲格子（5个）套构而成。

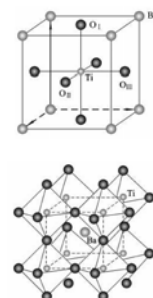


## 典型晶体结构

- 钙钛矿结构（ $\text{CaTiO}_3$ ） Perovskite

布拉菲格子为简立方，原胞和晶胞一样

将 $\text{O}_I$ 、 $\text{O}_{II}$ 、 $\text{O}_{III}$ 连接构成氧八面体，Ti处于氧八面体中心，Ba处于氧八面体的间隙内。



## 晶体缺陷

- 缺陷的类型：点缺陷，线缺陷，其他类型
- 点缺陷（空位、填隙原子、杂质原子）  
局部晶体结构周期性的破坏，其尺度为晶格常数量级。
- a. 空位（lattice vacancy）与填隙基质原子（interstitial position）：  
空位：肖特基缺陷(Schottky defect)  
弗伦克尔缺陷(Frenkel defect)

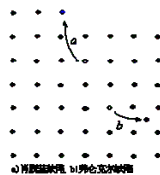
## 晶体缺陷

- 肖特基缺陷(Schottky defect)  
晶体的内部只有空位，这样的热缺陷叫**肖特基缺陷**。原子脱离格点后，到晶体表面上正常的位置。一定的温度下，晶体内部的空位和表面上的原子处于平衡。
- 弗伦克尔缺陷(Frenkel defect)  
原子脱离格点形成填隙原子，称**弗伦克尔缺陷**。空位和填隙原子的数目相等，在一定的温度下，弗伦克尔缺陷的产生和复合的过程相平衡。



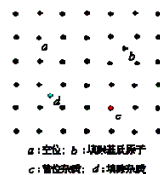
## 晶体缺陷

- 构成填隙原子时须挤入晶格的间隙位，所需能量比造成空位的能量大些。
- 所以对于大多数的情形，特别是在温度不太高时，肖特基缺陷存在的可能性要比弗伦克尔缺陷的可能性大得多。



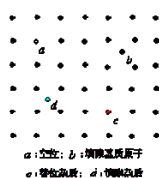
## 晶体缺陷

- 填隙基质原子（interstitial position）：  
晶体表面上的原子跑到晶体内部的间隙位置，这时晶体内部只有填隙原子。在一定温度下，这些填隙原子和晶体表面上的原子处于平衡状态。



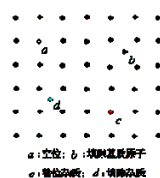
## 晶体缺陷

- b. 填隙杂质原子（interstitial position）  
当杂质原子比晶体本身的原子小时，外来原子可能存在于间隙位置。如掺碳钢有很高的强度。



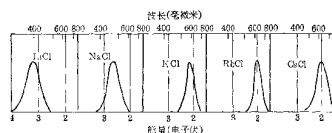
## 晶体缺陷

- c. 替位式杂质原子（离子）：  
为改善晶体性能，晶体掺杂，形成替位式杂质(substitutional impurity)。  
如在 $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 铁电陶瓷中掺La, Nd, Bi等“软铁”添加剂原子占据Pb位，能提高该铁电材料的介电常数，降低该材料的机械品质因数；  
当添加Fe, Co, Mn等“硬性”添加剂原子占据Zr或Ti的格点，能显著提高该铁电材料的机械品质因数。



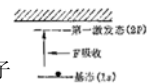
## 晶体缺陷

- d. 色心 (colour centre): 能吸收光的点缺陷称为色心。  
完美的(离子)晶体——无色透明  
色心使晶体呈现一定颜色。  
**F心** (离子晶体中负离子空位束缚一个电子的组合)



## 晶体缺陷

- 碱金属卤化物晶体在碱金属蒸汽气氛下加热后急冷, 在高温下出现空位与填隙原子。  
LiF → 粉红  
NaCl → 淡黄  
KCl → 紫色
- 晶格中出现负离子空位, 俘获碱金属原子上的e并束缚, 形成类氢原子结构, 电子能态近似采用类氢模型处理。
- 若放在卤素元素蒸汽内, 则形成V中心, 产生V带。

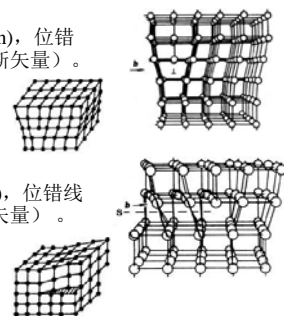


## 晶体缺陷

- 线缺陷 (dislocation)  
周期性的破坏局域在线附近, 一般指位错。
- 位错理论在1930年代提出是为解释金属的范性形变, 其后才逐渐发现它影响晶体的力学、电学、光学等方面的性能, 并直接关系到晶体的生长过程。
- 刃形位错, 螺旋位错, 混合位错

## 晶体缺陷

- 刃形位错 (edge dislocation), 位错线垂直于滑移方向 (伯格斯矢量)。  
正、负型
- 螺旋位错 (screw dislocation), 位错线平行于滑移方向 (伯格斯矢量)。  
左旋、右旋



## 晶体缺陷

- 伯格斯矢量的确定

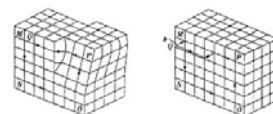
从实际晶体中任意一个原子M出发, 环绕位错作一闭合回路MNO PQ, 回路的每一步都连接相邻的原子;

同样的方法在完整晶体中作相同的回路, 这时它的终点Q和起点M不能重合, 故需自终点Q到起点M引一矢量QM使回路闭合, 这矢量就是此位错的布氏矢量。



## 晶体缺陷

- 伯格斯矢量的确定  
从实际晶体中, 闭合回路MNO PQ;  
同样的方法在完整晶体中作相同的回路。



## 晶体缺陷

- 位错性质：位错线不能终止于晶体内部，只能终止于晶体表面。晶体内部的位错环是由一对反向的刃形位错及一对反向的螺旋位错组成。

(1) 当位错线的运动方向与布氏矢量相平行时，称为位错的**滑移**；

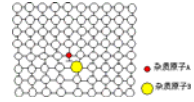
当位错线的运动方向与布氏矢量相垂直时，称为位错的**攀移**。位错线通过滑移和攀移可产生或消灭空位；

## 晶体缺陷

### (2) 位错与杂质原子：位错的钉扎

半径小的杂质原子处于刃上向或半径大的杂质原子处于刃下方时，可缓解晶格应力，降低晶格自由能。

使位错线与杂质这一组态得到稳定，位错线被杂质原子所钉扎（当位错线运动为主时），或者杂质原子趋于处在位错线附近（当杂质的运动为主时），杂质容易沿位错线扩散。



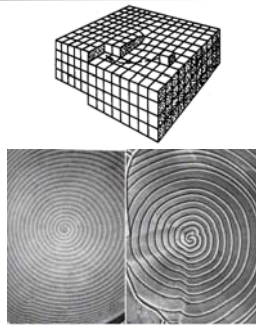
## 晶体缺陷

位错与晶体生长：晶体生长的螺旋位错机制，生长方向与螺旋位错线的方向平行。

位错的观察：刻蚀法，位错线附近的自由能高，易被刻蚀，可从光学显微镜或TEM观察。

位错密度： $\rho = S / V$

位错线总长度/晶体体积；一般有  $10^2 \sim 10^{12} / \text{cm}^2$ 。



## 晶体缺陷

### ■ 面缺陷

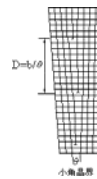
a. 小角晶界 (small angle boundary):

可看作由一排刃形位错构成。

b. 堆垛层错 (stacking fault):

如fcc结构，沿[111]方向的晶面排列为：ABCABCABCBCABC中缺少了一层A面。

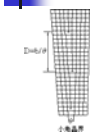
c. 晶界 (grain boundary)；包括扭转晶界、孪晶界、非共格晶界等。



## 晶体缺陷

### ■ 晶界的形成及作用

- 固态相变中，晶核先在晶界处形成长大。当晶体生长，相界面与另一晶体的相界面相遇，又形成新的稳定晶界。
- 晶界对位错，磁畴壁 (domain wall)，铁电畴壁等有钉扎作用。
- 由于晶界处能量及应力高，裂纹 (cracks) 常从晶界处开始，然后扩大，最后产生断裂。
- 杂质容易在晶界处扩散。



$\text{Ni}_{100}\text{Al}_{100}$  500ppm B 的小角晶界 (倾斜  $7^\circ$ ) 的环状暗像。  
晶界处为Ni富集区域，其宽度约为一个原子。  
[D.A. Muller, M.J. Mills, Materials Science and Engineering, A260 (1999) 12-28]

## 晶体缺陷

### ■ 热缺陷数目的统计平衡

三点近似条件：

- 晶体中仅存在某一种缺陷；无位错等其他缺陷。
- 独立近似：忽略粒子或缺陷之间的相互作用。如空位之间无影响，空位与晶格的作用可归到空位的内能  $E_v$  中。在空位浓度较低和温度不高时，( $n \ll N$ ) 近似成立。
- 空位不影响晶格原有的振动态（并不总是成立，空位的存在使周围原子的振动频率改变）。

## 晶体缺陷

- 完整排列情况下，内能  $U_0$   
 $U = U_0 + n E_v$  (设空位少，分开、独立，无相互作用)  
 $S = k_b \ln W$  (W为可能的状态数)  
 $W = (N + n)! / N! n!$  (所有原子或空位为全同粒子)  
 自由能  $F = U - TS$   
 当  $x \gg 1$ ,  $\ln x! = x \ln x - x$ ,  $\frac{d}{dx} \ln x! = \ln x$   $N$  足够大  

$$F = U_0 + n E_v - k_b T \ln \frac{(N + n)!}{N! n!}$$

由  $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0$

## 晶体缺陷

由  $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = 0$  可得到

$$n \approx N e^{-E_v / k_b T}$$

即服从波尔兹曼统计分布，一般  $E_v \approx 1$  eV 量级

$T = 900$  K,  $n/N \approx 2.7 \times 10^{-6}$

$T = 2100$  K,  $n/N \approx 10^{-3}$

同理可处理单独考虑填隙原子时。

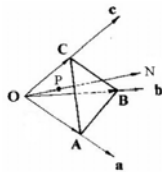
空位与填隙原子不断产生和复合，系统处于热平衡。

## 倒易空间

- 倒格子与晶格的几何关系

自原点  $O$  引镜面族  $ABC$  的法线  $ON$ ，在法线上截取  $OP = \rho$ ，使  $\rho d = 2\pi$ ； $d$  为  $ABC$  的面间距。

对每个面族如此操作，并以  $OP$  为该方向的周期，平移  $P$ ，得到新的点阵即倒格子。



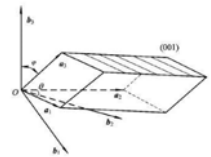
## 倒易空间

- 倒格子基矢的确定

如正格子基矢  $a_1, a_2, a_3$ ，其坐标面  $a_1 a_2, a_2 a_3, a_3 a_1$  各有其对应的晶面族，且其晶面间距为  $d_3, d_1, d_2$ 。

作  $OP \perp a_1 a_2$  面， $OP$  上取  $OP = b_3$ ，使  $b_3 = 2\pi / d_3$ ，同样做出  $b_1, b_2$ 。

$b_1, b_2, b_3$  即为倒格子基矢。



## 倒易空间

- 倒格子基矢与正格子基矢的关系

底面  $a_1 a_2$ ，高为面间距  $d_3$ ，原胞体积

$$\Omega = d_3 \cdot (a_1 a_2 \sin \theta) = d_3 \cdot |a_1 \times a_2|$$

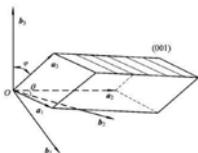
$$b_3 = 2\pi / d_3 = 2\pi |a_1 \times a_2| / \Omega$$

又  $b_3$  方向与  $a_1 \times a_2$  一致，即

$$b_3 = 2\pi [a_1 \times a_2] / \Omega \quad \text{同样}$$

$$b_2 = 2\pi [a_3 \times a_1] / \Omega$$

$$b_1 = 2\pi [a_2 \times a_3] / \Omega$$



## 倒易空间

- 倒格子基矢

晶体中任一处  $r$  的物理量  $\Gamma(r)$  的周期性：

$$\Gamma(r + R_l) = \Gamma(r)$$

其中  $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$  为正空间平移矢

将  $\Gamma(r)$  展开为傅立叶级数

$$\Gamma(r) = \sum_h \Gamma(K_h) e^{i K_h \cdot r}$$

$h$  代表三个整数  $(h_1, h_2, h_3)$ ， $\sum_h$  代表对  $h_1, h_2, h_3$  依次求和

$$\Gamma(r + R_l) = \sum_h \Gamma(K_h) e^{i K_h \cdot r} \bullet e^{i K_h \cdot R_l}$$

比较以上两式可见： $e^{i K_h \cdot R_l} = 1$ ，即

$$K_h \cdot R_l = 2\pi \mu \quad (\mu \text{ 为整数})$$

## 倒易空间

$\mathbf{R}_l$ 为正格矢,  $\mathbf{K}_h$ 称为倒格矢。

设倒格子基矢为 $\mathbf{b}_1$ 、 $\mathbf{b}_2$ 、 $\mathbf{b}_3$ , 则

$$\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

显然, 当倒格子基矢 $\mathbf{b}_j$ 和正格子基矢 $\mathbf{a}_i$ 符合

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j &= 2\pi \delta_{ij} = 2\pi \quad (i=j) \\ &= 0 \quad (i \neq j) \end{aligned}$$

时, 式 $\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi \mu$ 得到满足。

所以式 $\Gamma(\mathbf{r}) = \sum_h \Gamma(\mathbf{K}_h) e^{i\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{r}}$ 表示

同一物理量在正格子的表述和在倒格子中的表述之间遵守付里叶变换关系。

## 倒易空间

倒格子基矢的正式定义:

正格子基矢为 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ , 倒格子基矢定义为

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / \Omega$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] / \Omega$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] / \Omega$$

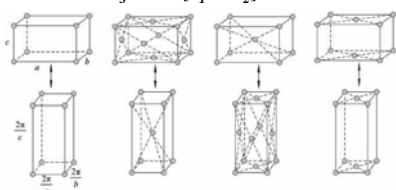
倒格子线度量纲为 $\text{m}^{-1}$

## 倒易空间

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] / \Omega$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] / \Omega$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2] / \Omega$$



4种正交晶格的正格子和倒格子

## 倒易空间

### ■ 倒格子与正格子之间的关系

(1)除 $(2\pi)^3$ 因子外, 正格子原胞体积 $\Omega$ 和倒格子原胞体积 $\Omega^*$ 互为倒数

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

应用  $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$  则

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

所以

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

## 倒易空间

(2) 正格子中晶面族 $(hkl)$ 和倒格矢

$$\mathbf{K}_h = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3 \text{ 正交}$$

$ABC$ 为最靠近原点的 $(hkl)$ 面, 与三个轴的截距为 $a_1/h$ 、 $a_2/k$ 和 $a_3/l$

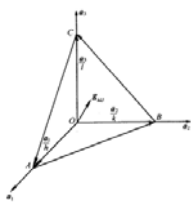
$$\mathbf{a}_1 / h + \mathbf{AB} = \mathbf{a}_2 / k$$

$$\mathbf{AB} = \mathbf{a}_2 / k - \mathbf{a}_1 / h$$

在相应倒易点阵中作 $\mathbf{K}_h = h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3$

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_h \cdot \mathbf{AB} &= (h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{b}_2^* + l \mathbf{c}_3^*) \cdot (\mathbf{a}_2 / k - \mathbf{a}_1 / h) \\ &= 1 - 1 = 0 \end{aligned}$$

所以 $\mathbf{K}_h$ 必垂直于 $(hkl)$ 面



## 倒易空间

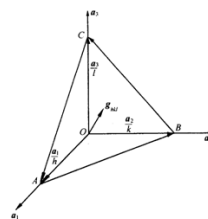
(3) 倒格矢 $\mathbf{K}_h$ 长度正比于晶面族 $(hkl)$ 面间距的倒数。

令单位矢量 $\mathbf{n}$ 垂直于 $(hkl)$ , 则 $\mathbf{a}_1/h$ 在 $\mathbf{n}$ 方向上的投影必等于 $d_{hkl}$ , 所以

$$d_{hkl} = \mathbf{a}_1 / h \cdot \mathbf{n}$$

而  $\mathbf{n} = \mathbf{K}_h / |\mathbf{K}_h|$

$$\begin{aligned} \text{所以 } d_{hkl} &= \mathbf{a}_1 / h \cdot \mathbf{K}_h / |\mathbf{K}_h| \\ &= \mathbf{a}_1 / h \cdot (h \mathbf{b}_1 + k \mathbf{b}_2 + l \mathbf{b}_3) / |\mathbf{K}_h| \\ &= 2\pi / |\mathbf{K}_h| \end{aligned}$$



## 倒 易 空 间

因此可将晶面族( $hkl$ )中离原点距离为  $\mu d_{hkl}$  的晶面方程式写为:

$$\mathbf{x} \cdot \mathbf{K}_h / |\mathbf{K}_h| = \mu d_{hkl}$$

$\mathbf{x}$  为该晶面上任意点的位矢。

对于该晶面上的各点，其位矢为:

$$\mathbf{R}_l = h \mathbf{a}_1 + k \mathbf{a}_2 + l \mathbf{a}_3$$

可得  $\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{K}_h = 2\pi \mu$  ( $\mu = 0, \pm 1, \pm 2$ )

因此，正格矢和倒格矢恒满足上式。

