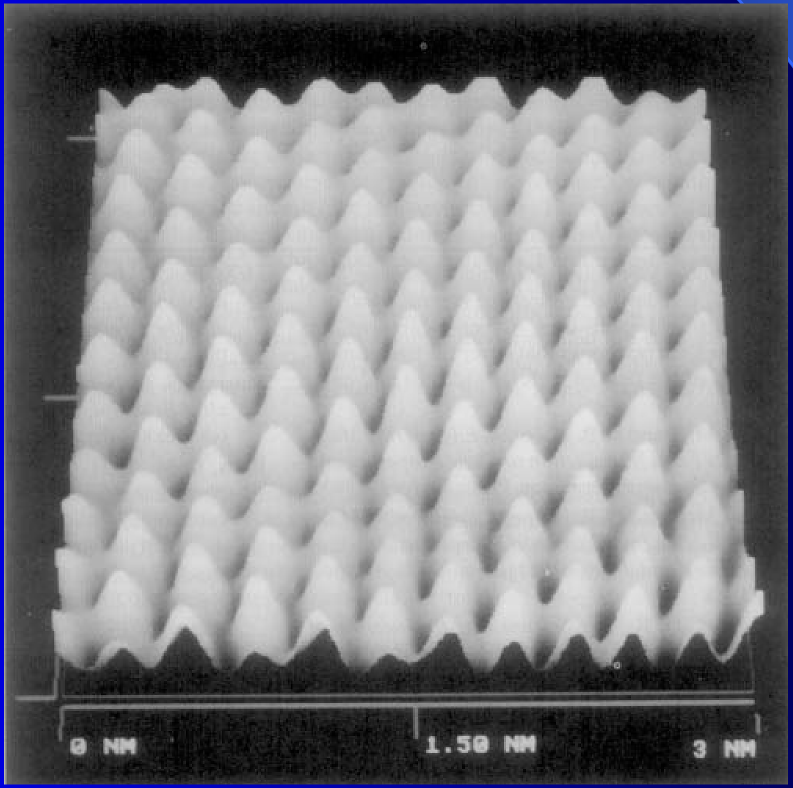
第二章　固体结构（Solid Structure）

物质（substance）
- 气态（gas state）
- 液态（liquid state）
- 固态（solid state）
  - 晶体（crystal）
  - 非晶体（amorphous solid）

金的AFM 照片



- ※ 1晶体学基础
- （Basis Fundamentals of crystallography）

- 晶体结构的基本特征：原子（或分子、离子）在三维空间呈周期性重复排列（periodic repeated array），即存在长程有序（long-range order）
- 性能上两大特点：固定的熔点（melting point），各向异性（anisotropy）

一、晶体的空间点阵（Space lattice）

1.　　空间点阵的概念

将晶体中原子或原子团抽象为纯几何点（阵点 lattice point），
即可得到一个由无数几何点在三维空间排列成规则的阵列
—空间点阵（space lattice）

特征：每个阵点在空间分布必须具有完全相同的周围环境(surrounding)

2.　晶胞（Unite cells）
　代表性的基本单元（最小平行六面体）small repeat entities

选取晶胞的原则：

Ⅰ）选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性；
Ⅱ）平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；
Ⅲ）当平行六面体的棱角存在直角时，直角的数目应最多；
Ⅳ）在满足上条件，晶胞应具有最小的体积。

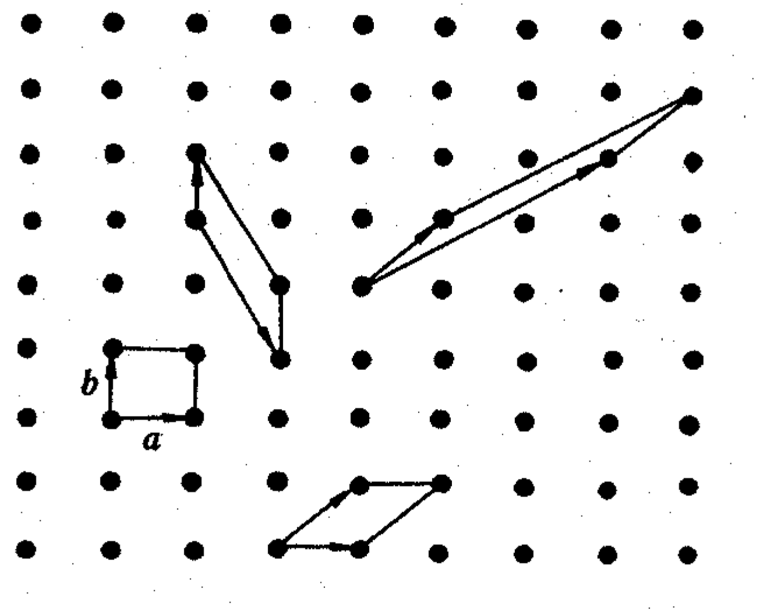


图 2.2　在点阵中选取晶胞

描述晶胞
- a,b,c 棱边长（点阵常数lattice parameter）
- α ,β ,γ 晶轴间的夹角

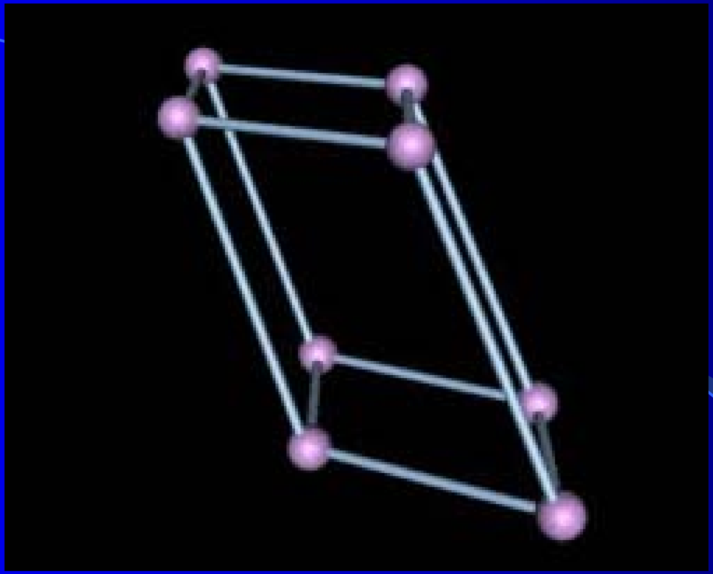
或用点阵矢量 $\bar{a},\bar{b},\bar{c}$

阵点 $\bar{r}_{uvw} = u\bar{a} + v\bar{b} + w\bar{c}$　　体积 $V = \bar{a}\cdot(\bar{b}\times\bar{c})$

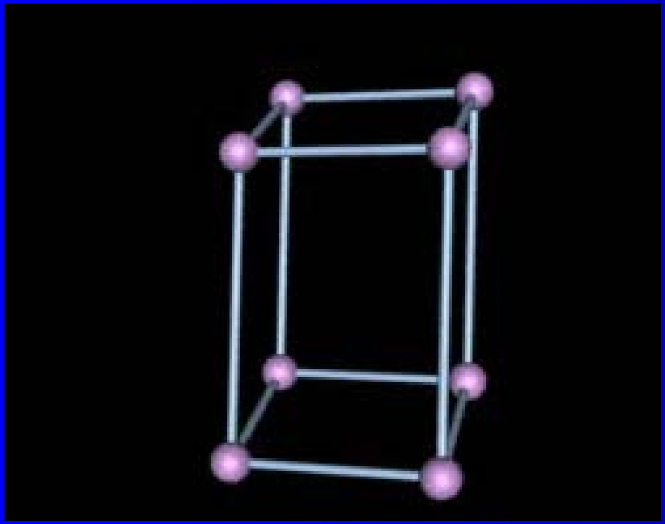
简单晶胞（初级晶胞）：只有在平行六面体每个顶角上有一阵点
复杂晶胞：　除在顶角外，在体心、面心或底心上有阵点

3. 晶系与布拉菲点阵（Crystal System and Bravais Lattice）
七个晶系，14个布拉菲点阵

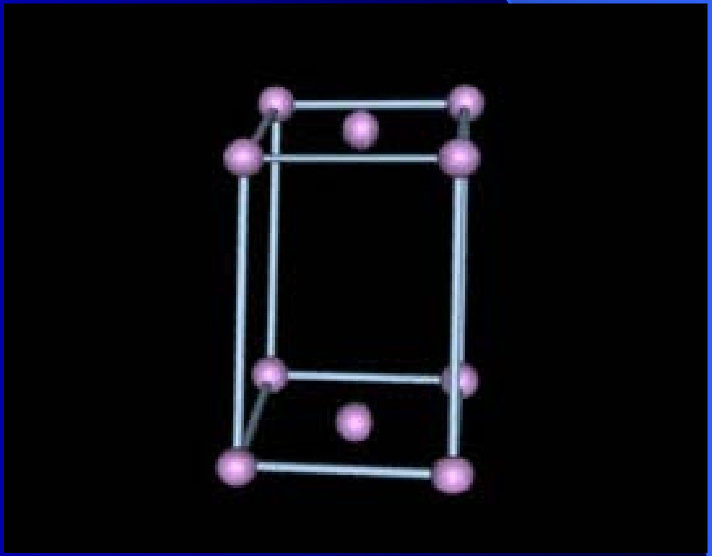
晶系	布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵
三斜Triclinic $a\neq b\neq c$ ， $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	简单三斜	六方 Hexagonal $a_1=a_2=a_3\neq c$， $\alpha=\beta=90^o$ ， $\gamma=120^o$	简单六方
单斜 Monoclinic $a\neq b\neq c$， $\alpha=\gamma=90^o\neq\beta$	简单单斜 底心单斜	菱方 Rhombohedral $a=b=c$， $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^o$	简单菱方
		四方（正方）Tetragonal $a=b\neq c$， $\alpha=\beta=\gamma=90^o$	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



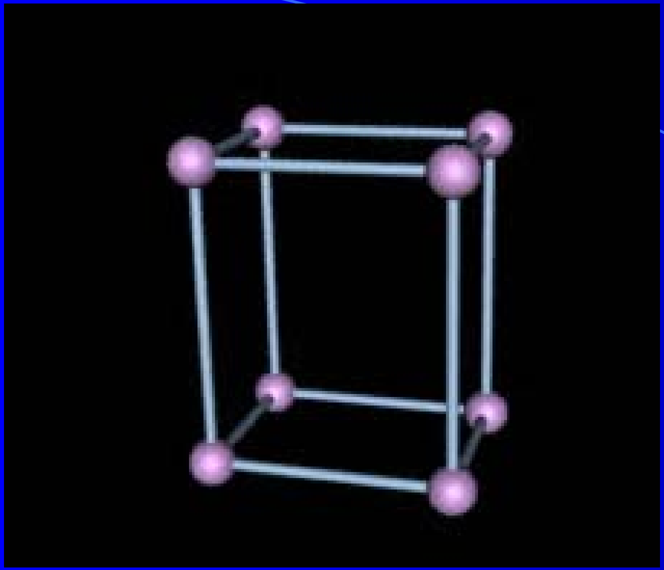
简单三斜



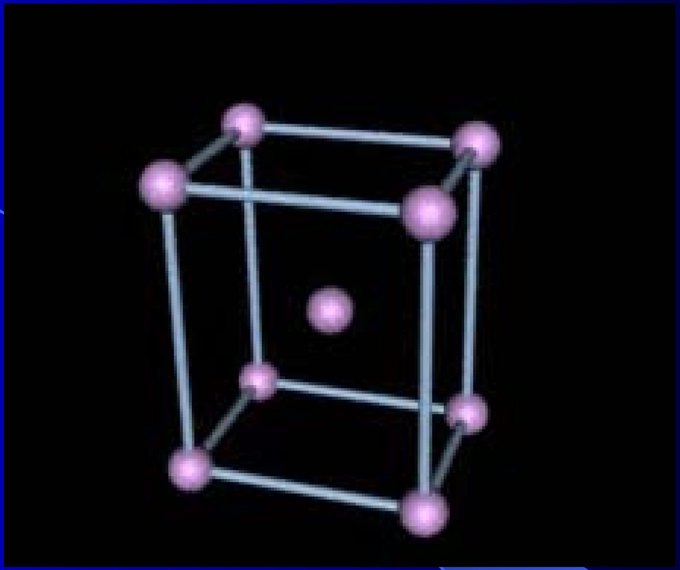
简单单斜



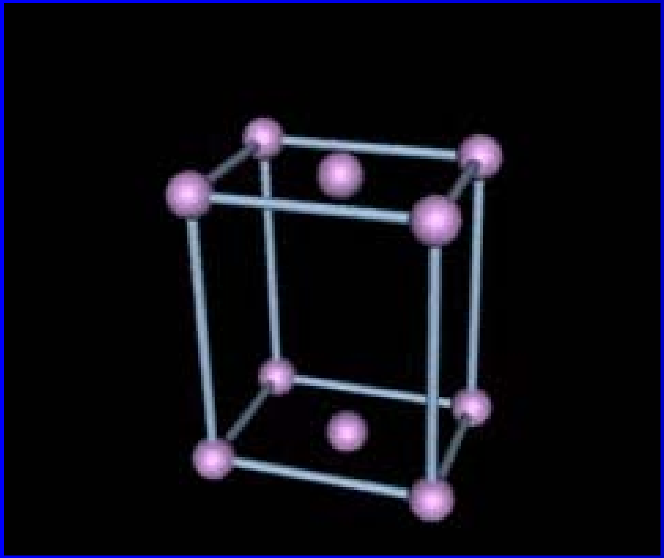
底心单斜



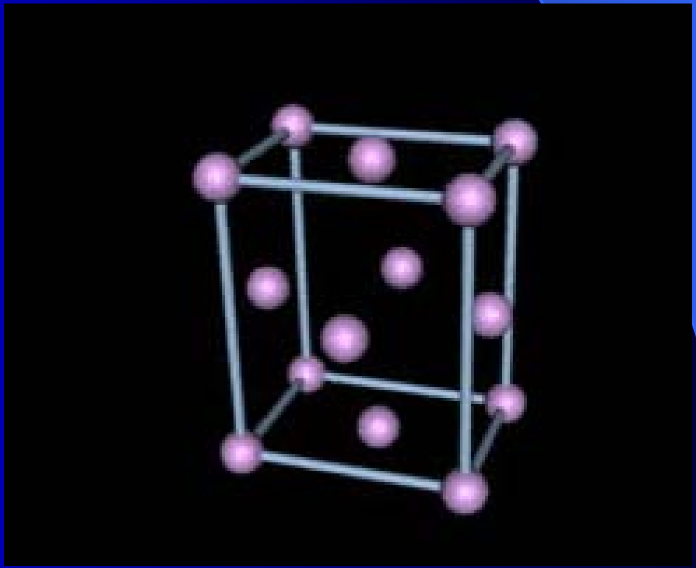
简单正交



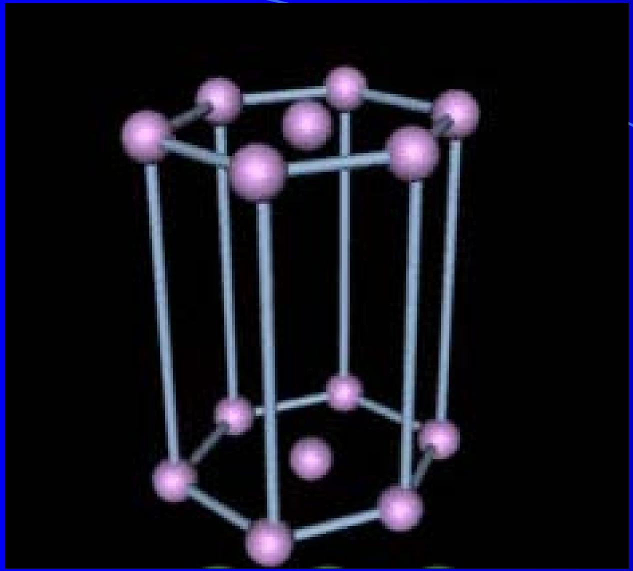
体心正交



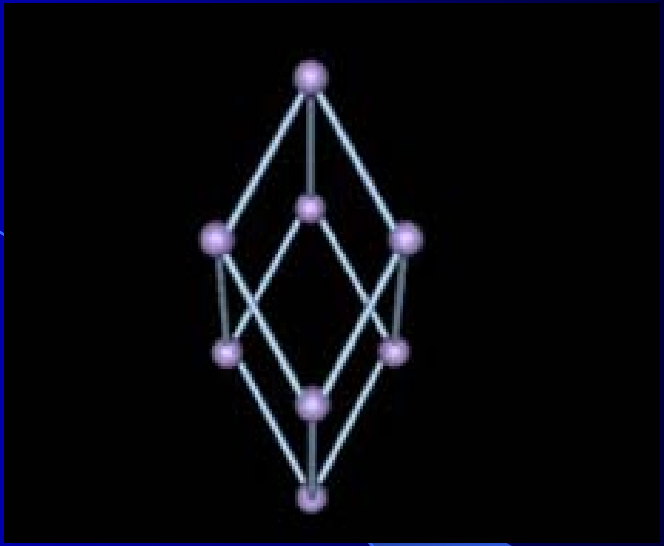
底心正交



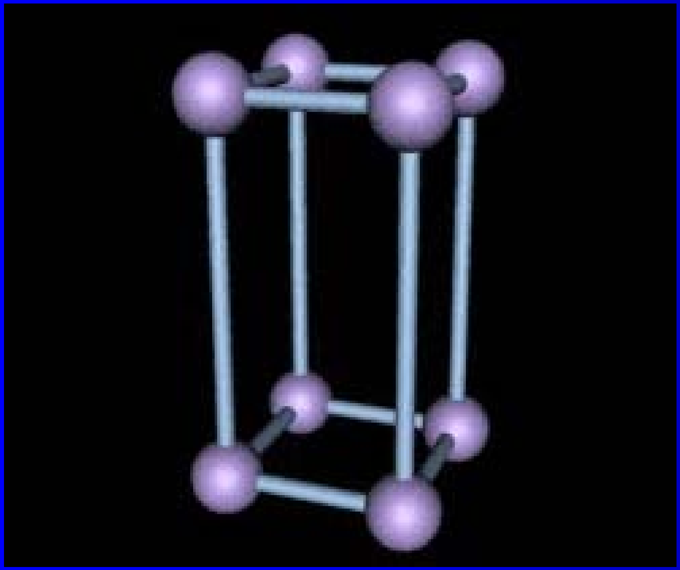
面心正交



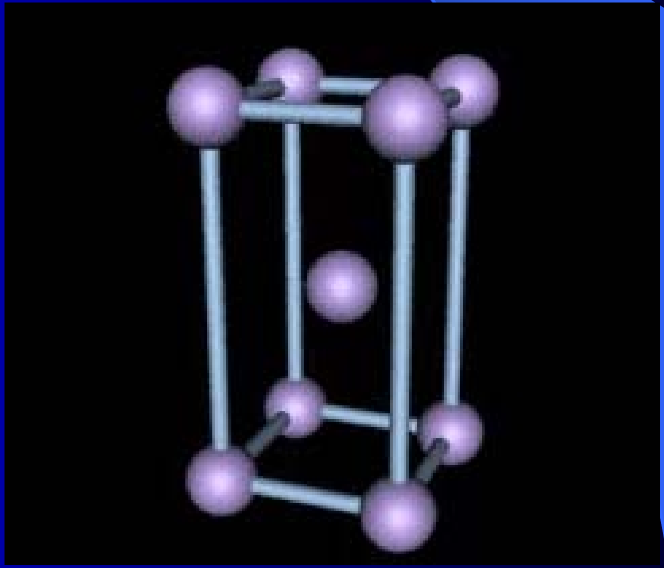
简单六方



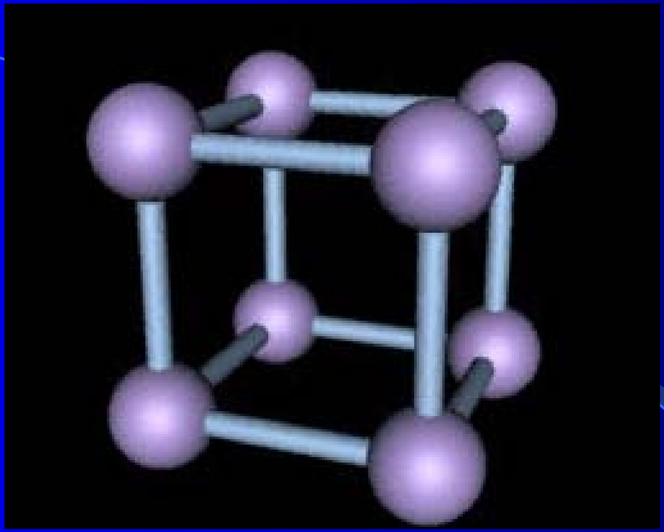
简单菱方



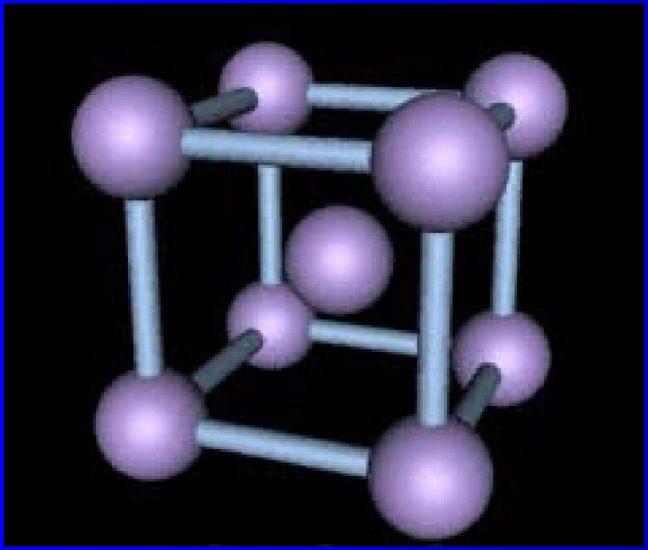
简单四方

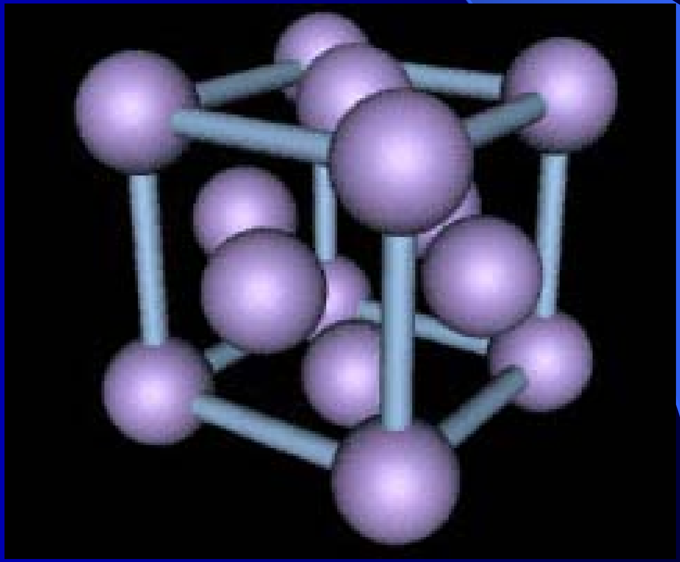


体心四方



简单立方





体心立方

面心立方

4. 晶体结构与空间点阵

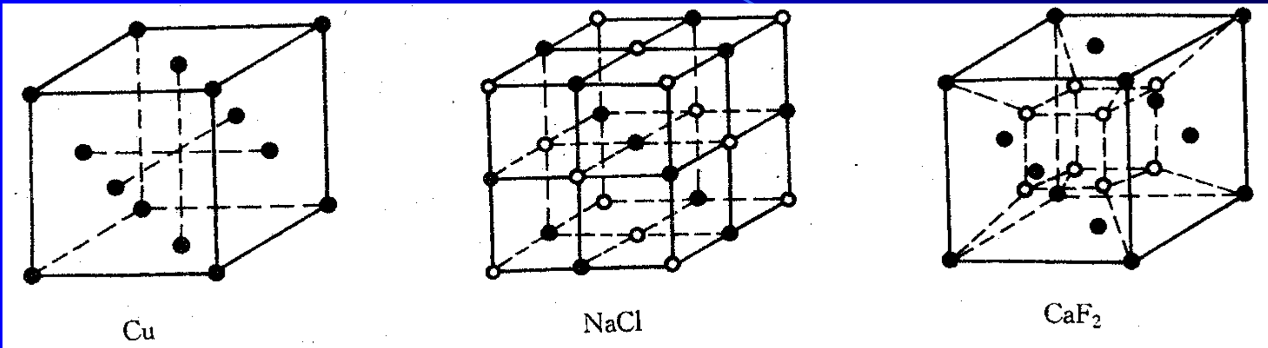


图 2.7 具有相同点阵的晶体结构

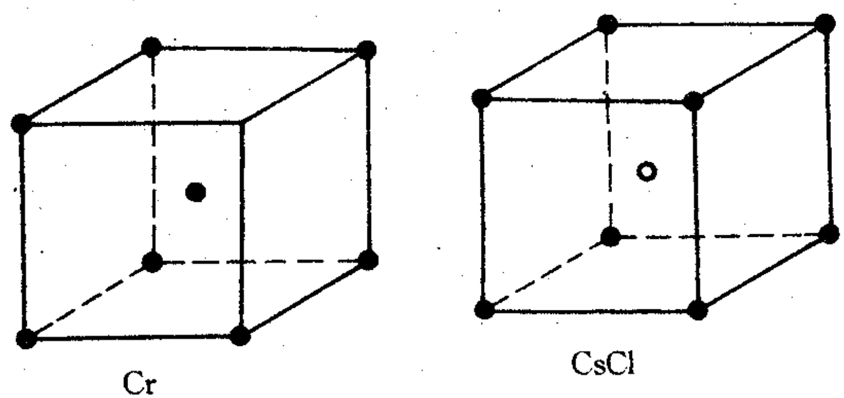


图 2.8 晶体结构相似而点阵不同

二、晶向指数和晶面指数

（Miller Indices of Crystallographic Direction and Planes）

1．阵点坐标 $\overline{op} = x\overline{a} + y\overline{b} + z\overline{c}$

2. 晶向指数（Orientation index）

求法：

1） 确定坐标系

2） 过坐标原点，作直线与待求晶向平行；

3） 在该直线上任取一点，并确定该点的坐标（x，y，z）

4） 将此值化成最小整数u，v，w并加以方括号[u v w]即是。

（代表一组互相平行，方向一致的晶向）

晶向族<u v w>：具有等同性能的晶向归并而成；

(x_1, y_1, z_1)，(x_2, y_2, z_2)二点连线的晶向指数：$[x_2-x_1, y_2-y_1, z_2-z_1]$

*指数看特征，正负看走向

3. 晶面指数（Indices of Crystallographic Plane）

求法：

1）　在所求晶面外取晶胞的某一顶点为原点o，三棱边为三坐标轴x，y，z

2）　以棱边长a为单位，量出待定晶面在三个坐标轴上的截距；

3）　取截距之倒数，并化为最小整数h，k，l并加以圆括号（h k l）即是。

晶面族{h k l}中的晶面数：

a）h k l三个数不等，且都≠0，则此晶面族中有 $3!\times4=24$组，如{1 2 3}

b）h k l有两个数字相等 且都≠0，则有，$\frac{3!}{2!}\times4=12$ 如{1 1 2}

c) h k l三个数相等，则有，$\frac{3!}{3!}\times4=4$组，如{111}

d）h k l 有一个为0，应除以2，则有 $\frac{3!}{2}\times4=12$组，如{1 2 0}

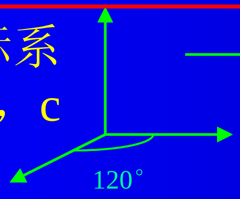
有二个为0，应除以2^2，则有 $\frac{3!}{2!2^2}\times4=3$组，如{1 0 0}

4. 六方晶系指数

（Indices of hexagonal crystal system orhexagonal indices）

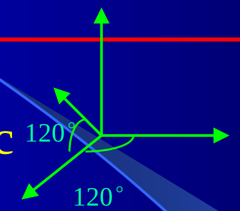
三坐标系

a_1， a_2， c



四轴坐标系

a_1， a_2， a_3， c



（*h k i l*）　　***i*= -(*h*+*k*)**

[u v t w]　　***t*= -(*u*+*v*)**

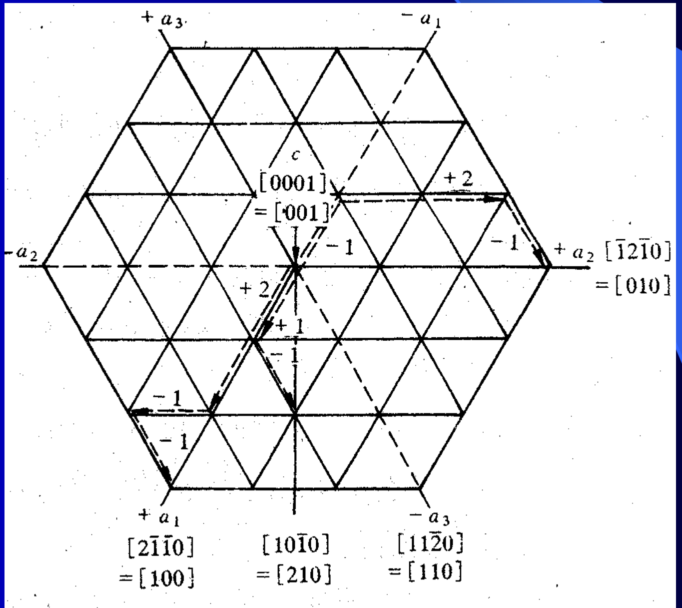


图 2.14　六方晶系晶向指数的表示方法（c 轴与图面垂直）

三指数系统 → 四指数系统

three－index system four－index system

$(h\ k\ l) \rightleftarrows (h\ k\ i\ l)$ $i = -(h+k)$

$[U\ V\ W] \rightleftarrows [u\ v\ t\ w]$

$U = u - t,\ V = v - t,\ W = w$

$$u = \frac{1}{3}[2U - V],\ v = \frac{1}{3}[2V - U],\ t = -(u+v),\ w = W$$

5. 晶带（Crystal zone）

所有相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个“晶带”（crystal zone）

此直线称为晶带轴（crystal zone axis），所有的这些晶面都称为共带面。

晶带轴[u v w]与该晶带的晶面（h k l）之间存在以下关系

$$hu + kv + lw = 0$$ ————晶带定律

凡满足此关系的晶面都属于以[u v w]为晶带轴的晶带

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0$$，则三个晶轴同在一个晶面上

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$，则三个晶面同属一个晶带

6. 晶面间距（Interplanar crystal spacing）

两相邻近平行晶面间的垂直距离—晶面间距，用d_{hkl}表示
从原点作（h k l）晶面的法线，则法线被最近的（h k l）面所交截的距离即是

直角坐标系 $d_{hkl}=\dfrac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2+(\frac{k}{b})^2+(\frac{l}{c})^2}}$

立方晶系 $d_{hkl}=\dfrac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

六方晶系 $d_{hkl}=\dfrac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2})+(\frac{l}{c})^2}}$

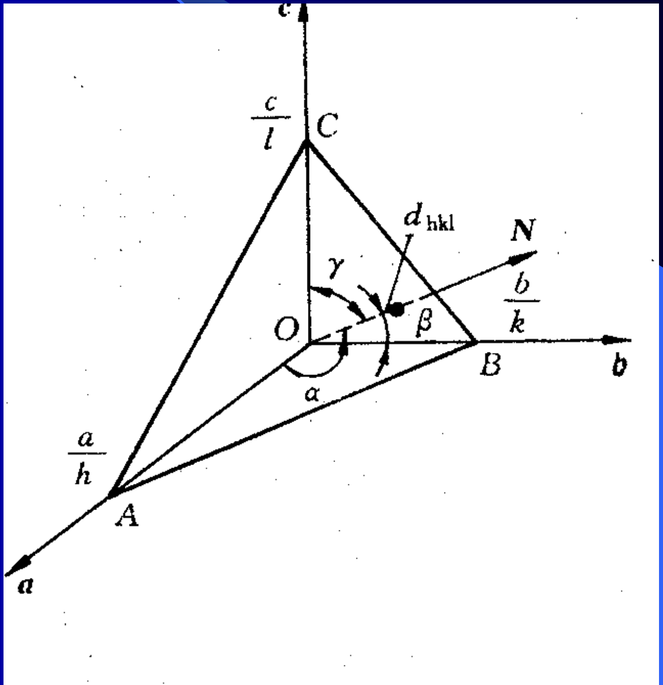


图 2.16 晶面间距公式的推导

上述公式仅适用于简单晶胞，对于复杂晶胞则要考虑附加面的影响

立方晶系：

fcc 当（hkl）不为全奇、偶数时，有附加面：

$$d_{hkl}=\frac{1}{2}\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$ 如{1 0 0}，{1 1 0}

bcc 当h＋k＋l＝奇数时，有附加面：如{1 0 0}，{1 1 1}

六方晶系

当h＋2k＝3n（n＝0,1,2,3,……），l=奇数，有附加面：

$$d_{hkl}=\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)+\left(\frac{l}{c}\right)^2}},$$ 如{0 0 0 1}面

通常低指数的晶面间距较大，而高指数的晶面间距则较小

三、晶体的对称性 crystalline symmetry symmetrization of crystals

对称性——晶体的基本性质

对称元素（symmetry elements）

宏观对称性 元素
- 回转对称轴（n）1，2，3，4，6
- 对称面（m）
- 对称中心（i）
- 回转—反演轴 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

微观对称性 元素
- 滑动面 a，b，c，n，d
- 螺旋轴 2_1；3_1，3_2；4_1，4_3，4_2；6_1，6_5，6_2，6_4，6_3

点群（point group）—晶体中所有点对称元素的集合

根据晶体外形对称性，共有32种点群

空间群（space group）—晶体中原子组合所有可能方式

根据宏观、微观对称元素在三维空间的组合，可能存在230种空间群（分属于32种点群）

四、极射投影 Stereographic projection

极射投影原理（principle）

参考球，极点、极射面、大图、基图

Wulff网（wullf net）经线、　　纬线、2°等分

沿赤道线　沿基圆读数

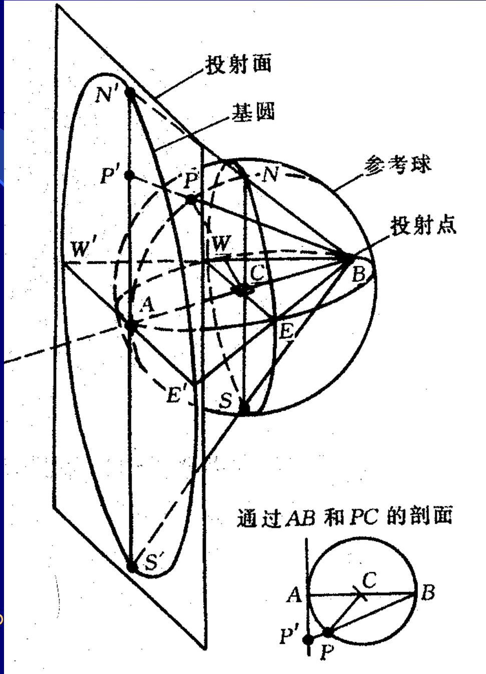


图 2.23　极射投影原理图

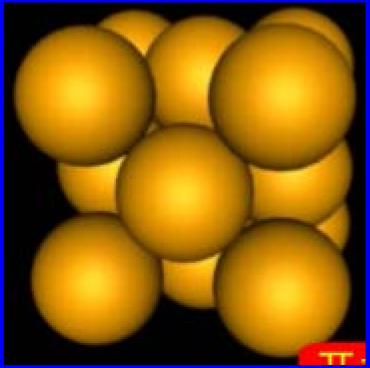
只有两极点位于吴氏经线或赤道上才能正确度量晶面、晶向间夹角

标准投影：以某个晶面//投影面作出极射投影图。（001）

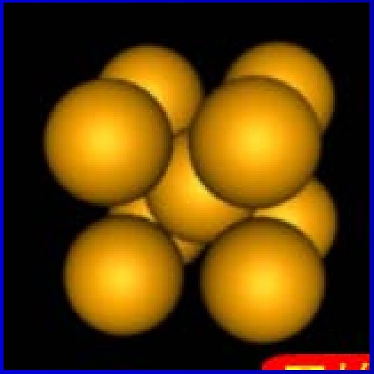
倒易点阵（reciprocal lattice）

※2 金属的晶体结构（Crystal Structure of Metals）

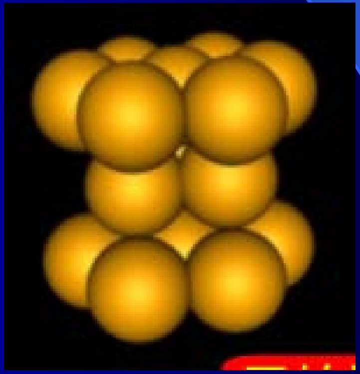
常见金属晶体结构：
- 面心立方结构（A_1）face-centred cubic lattice
- 体心立方结构（A_2）body-centred cubic lattice
- 密排立方结构（A_3）hexagonal close-packed lattice



面心立方点阵



体心立方点阵



密排六方点阵

表2.5三种典型金属结构的晶体学特点

表 2.5　三种典型金属结构的晶体学特点

结构特征		晶体结构类型		
		面心立方(A1)	体心立方(A2)	密排六方(A3)
点阵常数		a	a	a, c $(c/a=1.633)$
原子半径 R		$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2}\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2}{3}+\frac{c^2}{4}}\right)$
晶胞内原子数		4	2	6
配位数		12	8	12
致密度		0.74	0.68	0.74
间隙	四面体间隙 数量 大小	8 $0.225R$	12 $0.291R$	12 $0.225R$
	八面体间隙 数量 大小	4 $0.414R$	6 $0.154R\langle 100\rangle$ $0.633R\langle 110\rangle$	6 $0.414R$

晶胞中的原子数（Number of atoms in unit cell）

$$N=N_i+\frac{N_f}{2}+\frac{N_c}{8}$$

点阵常数（lattice parameter）a，c

原子半径（atomic radius）　R

配位数（coordination number）　N

致密度（Efficiency of space filling）$K=\frac{nv}{V}=\frac{n\frac{4}{3}\pi R^3}{V}$

轴比（axial ratio）　c/a

堆垛（Stacking）

密排结构（close-packed crystal structure）

最密排面(close-packed plane of atoms)

fcc {1 1 1} ABCABCABC……

hcp {0 0 0 1} ABABABAB……

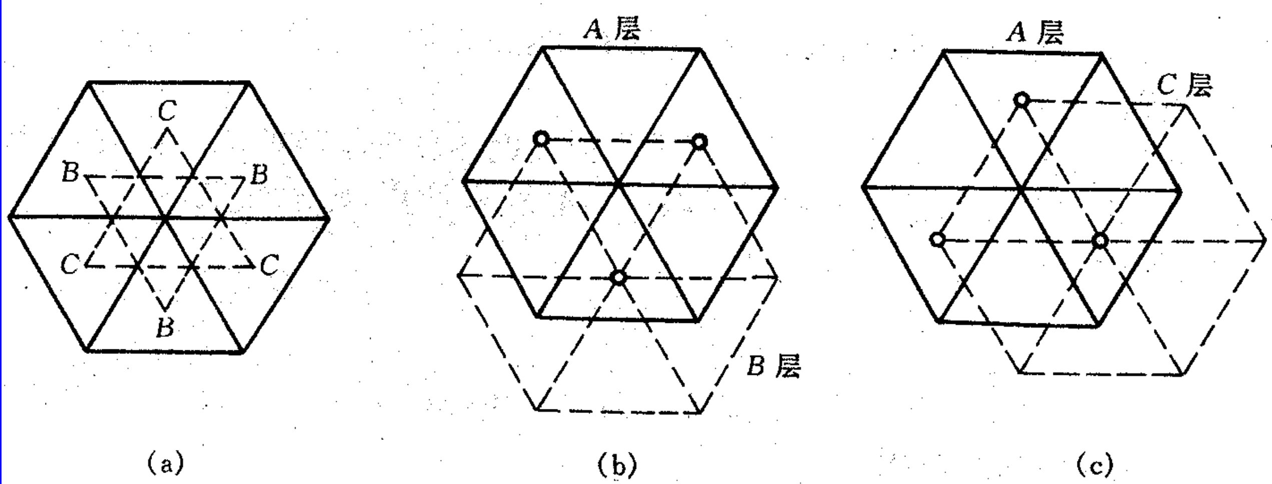


图 2.31 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

间隙（Interstice）

四、八面体间隙 tetrahedral / octahedral interstice

fcc，hcp 间隙为正多面体，且八面体和四面体间隙相互独立

bcc 间隙不是正多面体，四面体间隙包含于八面体间隙之中

多面体分散 $\xrightarrow{\text{溶质}}$ 不对称点阵畸变

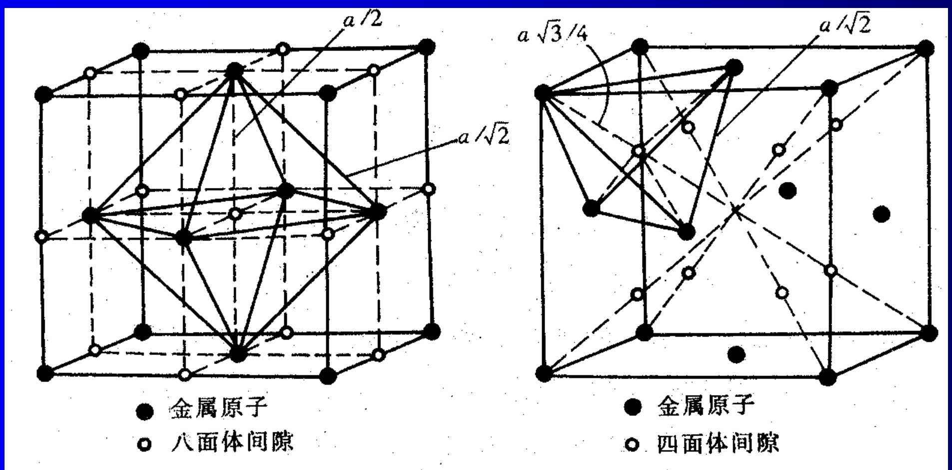


图 2.32 面心立方点阵中的间隙

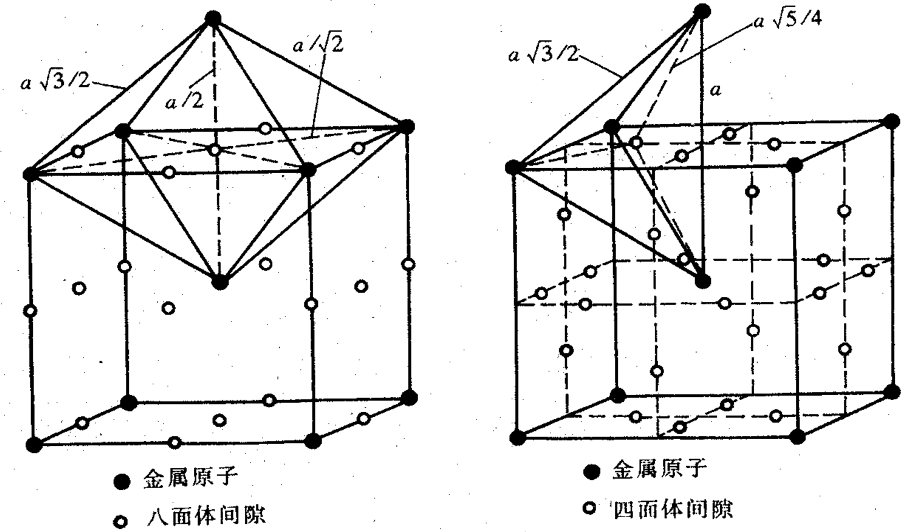


图 2.33　体心立方点阵中的间隙

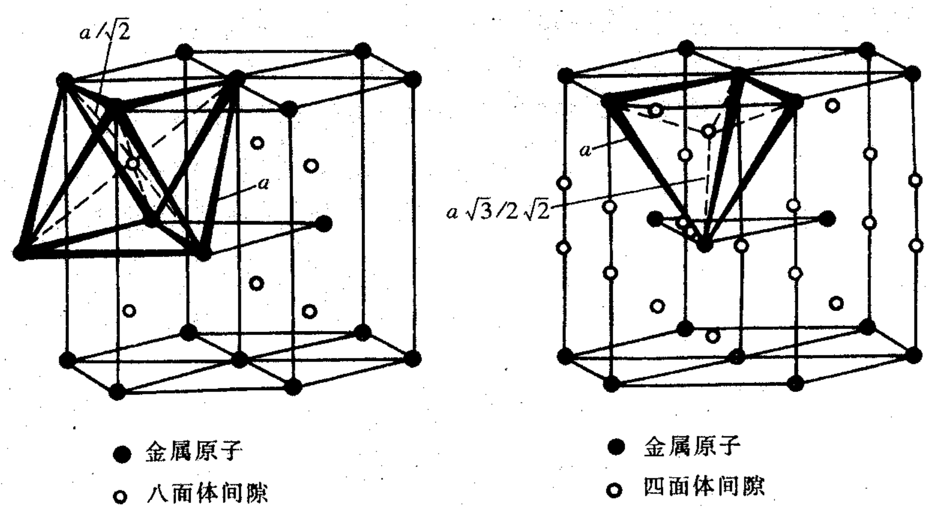


图 2.34　密排六方点阵中的间隙