

第1章

固体晶体结构

本章导读：

理解固态物质中原子在空间的排列是否有序划分为晶体和非晶体，内部原子排列及分布规律决定着材料性能。

掌握晶体中原子空间结构的周期性表达和空间点阵结构，重复单元就是晶胞，按晶胞结构空间对称性的不同分为七大晶系。晶体结构及其取向的数学表达参数有晶面、晶向指数等。理解常见立方结构、六方结构等晶体晶体结构中原子排列的几何特征和表征方法。

了解倒易点阵概念，基于正、倒空间关系和布拉格方程的联系，理解其物理意义。

1.1 晶体结构及其特性

众所周知，材料的化学组成不同，其性能亦不相同。即使是同一化学组成的材料，通过不同方式改变材料的内部组织结构，其性能也会发生很大变化。所以，材料中组成原子的排列和分布规律决定着材料性能，研究材料的内部结构是了解和认识材料的基础。因此，研究材料的内部结构，对于掌握材料的性能变化规律，更好地选择和使用材料具有重要意义。若要了解材料、进一步改善现有材料和发展新材料，从组织结构入手是根本途径。只有在充分了解材料的结构和性能的关系的基础上，才能从内部找到改善和发展新材料的途径。实际应用的材料大部分具有晶体结构，包括常见的金属、陶瓷等结构材料，广泛应用的金属和非金属功能材料，以及迅速发展的半导体信息材料、薄膜材料、纳米材料等。迄今为止，人们对固体的了解大部分是来自对晶体的研究。所以，了解材料的晶体结构和特征是认识材料的物理基础。

1.1.1 晶体的概念

一切固态物质都是由原子(或离子、分子、原子团)构成的。根据组成物质的原子的不同排列方式，固态物质可分为晶体(crystalline)和非晶体(amorphous)。所谓晶体，是指构成物质的原子在空间呈现有规则的周期性重复排列，即空间结构的有序状态；而非晶体中的原子排列是杂乱无序的。晶体内部原子呈周期性规律排列，如天然金刚石、结晶盐、水晶以及多数固态金属。非晶体内部原子无规则排列，如松香、玻璃、沥青等。一般地，晶体往往都

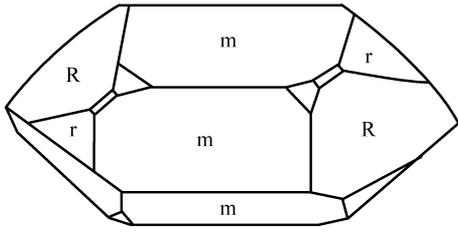


图 1-1 理想石英晶体的颗粒形态

具有规则的外形,如图 1-1 为理想石英晶体的外观形态。当然晶体和非晶体的本质区别并不在于外形,而是主要在于内部原子排列的规律性。由于受到外界条件的限制和干扰,并不是所有晶体都能表现出规则的外形。大量的晶体结构实验研究表明:组成晶体的原子在空间的排列都是周期性的、有规则的,称为长程有序;而非晶体内部的分布则是长程无序的。应当指出,晶体和非晶体在一定条件下可以互相转化。例如,玻璃经高温长时间加热能变为晶态玻璃。

1.1.2 晶体的特性

晶体与非晶体比较,除内部结构上原子的排列是否规则的本质区别之外,它们的主要区别还表现在物理性能上,前者具有方向性,即物理性能的各向异性;后者则是各向同性的,且没有固定的熔点。

晶体存在着一些共同的特征,主要表现在以下几个方面。

1) 固定熔点

晶体具有固定的熔点。当加热晶体到某一特定温度时,晶体开始熔化,且在熔化过程中保持温度不变,直至晶体全部熔化后,温度又开始上升。如硅单晶的熔点是 1420°C 。而玻璃等非晶体在加热过程中,随着温度升高,首先变软,然后逐渐熔化为液体。也就是说,非晶体没有固定的熔点,只是在某一温度范围内发生软化,这个温度范围称为软化区,开始软化的温度叫作软化点。实验表明:晶体的内能小,从晶态转变为非晶态要吸热。即具有相同化学成分的晶体与非晶体相比,在相同的热力学条件下,晶体是稳定的,非晶体是不稳定的,非晶体具有向晶体自发转变的趋势。

2) 各向异性

晶体的物理性质随观测方向而变化的现象称为各向异性。晶体的很多宏观性质表现为各向异性,包括电导率、磁化率、热传导、折射率等物理性质,以及强度、硬度等力学性能。

3) 对称性

晶体的宏观特性在一些特定的方向上可以是异向同性的,这种相同的宏观性能在不同方向上有规律重复出现的现象称为晶体的对称性。晶体的对称性表现在晶体的几何对称性和物理性质两个方面。

4) 晶面角守恒定律

由晶体内在结构所决定的晶体外形仍然存在一些固有特征:组成外形的晶面之间总存在一组特定的夹角,如石英晶体的 m 面与 m 面之间的夹角为 $60^{\circ}0'$, m 面与 R 面之间的夹角为 $38^{\circ}13'$, m 面与 r 面之间的夹角为 $38^{\circ}13'$ 。不同晶体的晶面间都会有一组特征夹角,这一普遍规律称为晶面角守恒定律。当然,由于外界条件和偶然因素,同一类型的晶体的外形可能会有一定差异。

5) 解理性

当晶体受到外力作用破裂时,会沿某一个或几个具有确定方位的晶面劈裂开来,晶体的这一性质称为解理性,这些劈裂面称为解理面。构成晶体外观形状的大尺寸晶面往往就是

解理面,通常这样的晶面上原子排列密度相对较高。

6) 自范性

晶体物质在适当的结晶条件下,能自发地生长为单晶体,发育良好的单晶体均以平面作为它与周围物质的界面,呈现出凸多面体外形。这一特征称为晶体的自范性。

1.2 晶体结构的周期性

晶体基本上是以原子(包括离子、分子及原子团)作为基本组成粒子,而晶体结构中的原子在空间中的排列具有一定的几何规律,所以晶体结构又常称为原子结构。晶体结构中,原子核一般占据固定的位置,并以此固定的位置为平衡点作轻微的振动。进一步考虑组成晶体的原子核外电子运动,即晶体中的电子结构问题,也就是晶体结构中电子的分布与运动规律问题。因为晶体中电子数量庞大,显然这是个比较复杂的问题,必须从全新的角度去理解晶体中的电子运动,这将是第3章所介绍的量子理论的内容。本章只探讨晶体结构中原子排列的基本规律,也就是空间结构的周期性和对称性问题。

1.2.1 空间点阵

为便于理解和描述晶体中原子排列的情况,可以近似地把晶体中的原子看成是固定不动的刚性小球,晶体就是由这些小球按一定规律在空间紧密排列而成,这个假想模型称为刚球模型,如图1-2(a)所示。为了便于分析和描述晶体中原子的不同排列方式,有必要将原子抽象化,即把每个原子看成一个点,称为格点。把这些点用假想线连接起来,构成一个空间格架,各原子“点”就处在格架的各个结点上,这种抽象的、用于描述原子在晶体中排列形式的几何空间构架或空间点阵,称为晶格(crystal lattice),如图1-2(b)所示。

以纯Fe晶体结构为例,所有Fe原子所处的几何和物理环境都相同,如图1-2所示。这样晶体结构中具有相同的几何和物理环境位置的等同点就是格点。晶体结构在空间延展开来,就构成了如图1-2(b)所示的由单质Fe原子构成的格点集合,即 α -铁素体的空间结构形态。图1-2(b)右侧给出了这个空间结构中最小的对称性结构单元,这就是所谓的体心立方点阵。这一结构概括了Fe单质晶体结构中等同点空间排列的几何图形,称为空间点阵。在Fe的晶体结构空间点阵中,每一个格点代表一个Fe原子所处的位置。

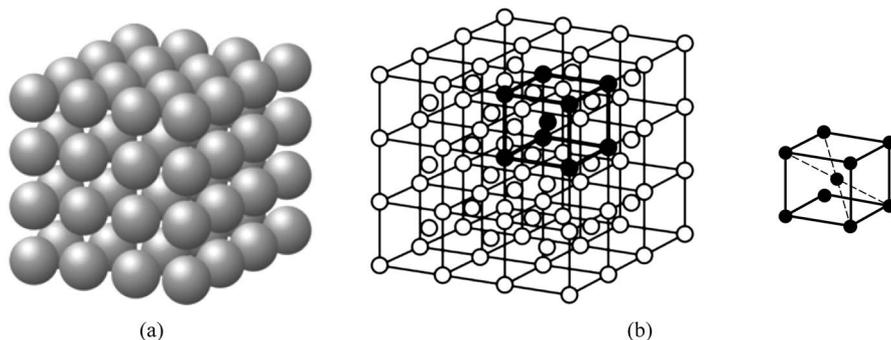


图 1-2 晶格空间结构

空间点阵准确地反映了晶体结构的周期性,空间点阵中结点或格点代表结构中等同的位置。如果晶体是由完全相同的一种原子组成,则格点一般代表原子本身的位置。若晶体是由多种原子组成,则这种由多个原子构成的晶体的基本结构单元称为基元。格点可以代表基元重心,也可以代表基元中的任意原子。

由于晶体中所有的格点完全等价,所以整个晶体的结构可以看作是由格点沿三个不同方向各按一定的周期平移而构成的。一般地,晶体在同一方向上具有相同的周期性,而不同方向上可能具有不同周期。由于格点代表结构中情况相同的位置,因此,任意两个基元中等同位置的原子周围环境是相同的,而多原子组成的基元中各原子周围的情况则是不同的。格点的总体称为布拉维点阵,或布拉维格子(Bravais lattice)。布拉维格子中,每个格点周围环境相同。如果晶体由同一种原子构成,则原子的空间结构与格点所构成的点阵相同,相应的网格就是布拉维格子。

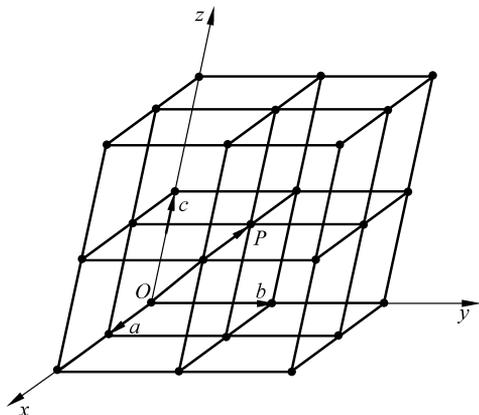


图 1-3 布拉维点阵和晶格矢量

沿三个不同的方向,通过点阵中的格点可以作许多平行的直线和晶面,构成点阵三维网格,如图 1-3 所示。这样包括全部格点的网格称为晶格,而平行的直线和平面分别称为直线族和晶面族,晶格某一方向上相邻两格点之间的距离即该方向的周期。布拉维格子的数学描述就是利用三个不共面的基本矢量 a 、 b 、 c 作为周期所构成的空间网格结构。任意格点位置可以用矢量表示:

$$\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-1)$$

其中, u 、 v 和 w 取整数。

由式(1-1)所确定的、由无穷多个格点在空间中构成的集合定义为一个空间点阵,按照空间点阵概念,晶体内部结构就是由相同的格点在空间规则地作周期性排列所构成的系统。

空间点阵是数学的抽象,或者说是一个几何概念。实际晶体就是由某种原子、分子或基团构成的基本结构单元配置在三维点阵上构成的。构成晶体的基元往往包括两种或两种以上的原子,这种晶格称为复式格子。复式格子的特点是各格点中同一位置原子构成一套布拉维格子,基元中格点相同位置的原子构成的布拉维格子是相同的,只是相对有一定位移。所以复式格子是由若干相同的布拉维格子相对位移套构而成。

1.2.2 晶胞和原胞

为研究晶体中原子有规则排列具有周期性的特点,通常只从晶格中选取一个能够完全反映晶格对称性特征的、最小的几何单元来分析晶体中原子排列的规律,这个最小的对称性几何单元称为晶胞,如图 1-4 所示。

同一个空间点阵选取基本单元的方式可能有多种,为唯一地表征同一种晶体结构中原子排列的特殊对称性和周期性,基本单元格子或晶胞的选取遵循如下准则:

- (1) 所选的基本单元能完全表达整个空间点阵固有的点群对称性;
- (2) 在满足上一条的基础上,所选的基本单元格子的平面角尽可能为直角;

(3) 选取最短的平移矢量构成基本单元,所选的基本单元体积尽量小。

晶胞的原子排列规律可完全反映出晶格中原子的排列情况。整个晶格就是由许多大小和形状完全相同的晶胞在空间重复堆砌而形成,如同一个晶胞被大量复制经空间平移叠加所构成,如图 1-2(b)右图所示的典型体心立方结构晶胞。可见,晶体结构就是由这样的格点构成的对称性晶胞单元在任意方向上重复排列构成。晶体就是内部原子排列具有空间点阵几何形态结构的固体,所有空间点阵结构反映了晶体结构的一个根本特征——周期性。

晶胞是晶体学的概念,是以反映晶体结构对称性的最小单元来定义的。而在固体物理学中有另外一个反映晶体结构周期性单元的概念,称为原胞,是以晶体结构中最小的重复单元来定义的。选取不在同一直线上最近邻的格点构成基本周期结构,一般原胞的基矢量表达为 a_1 、 a_2 、 a_3 ,由基矢量为边构成的平行六面体即最小重复单元。整个晶体可看成由这样的最小单元在空间以 a_1 、 a_2 、 a_3 为周期无限重复排列构成。这样选取的最小的重复单元称为固体物理学原胞或初基原胞,简称原胞。

因原胞的定义不考虑几何对称性,所以晶胞尺寸一般为原胞的整数倍大小。如图 1-4 所示的立方晶系的三种结构,分别为简单立方、体心立方和面心立方结构的晶胞及原胞选取示意图。除了简单立方结构的晶胞和原胞相同,体心立方结构晶胞体积是原胞的两倍,而面心立方结构则是四倍关系。

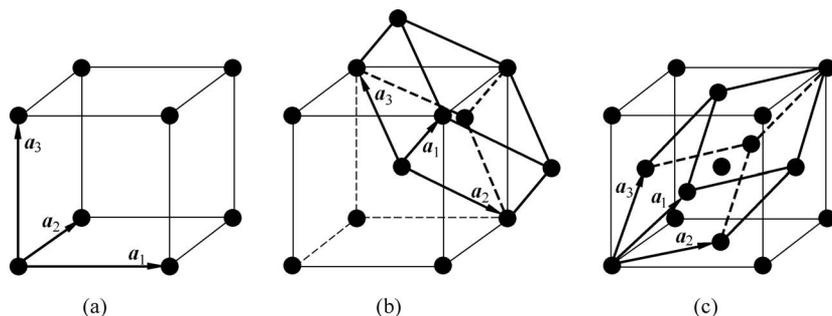


图 1-4 立方晶系的晶胞和原胞

图 1-5 晶胞中各棱边的长度 a 、 b 、 c 称为晶格常数,一般以埃(\AA)或纳米(nm)为单位。在晶体学中,通常以棱边长度 a 、 b 、 c 和棱面夹角 α 、 β 、 γ 表示晶胞的形状和大小。即晶胞参数取为 a 、 b 、 c 及其对应的夹角 α 、 β 、 γ 。其中, b 和 c 的夹角为 α , a 和 c 夹角为 β , a 和 b 夹角为 γ 。

对于由相对复杂的两种或两种以上原子组成的化合物晶体,空间结构要复杂一些。如常见的 NaCl 晶体结构中, Na^+ 上下左右是六个 Cl^- ; 同样, Cl^- 近邻是六个 Na^+ 。所有的 Na^+ 和 Cl^- 所处的几何和物理环境相同,由 Na^+ 构成的空间点阵和由 Cl^- 构成的空间点阵结构相同,都是所谓的面心立方结构,相邻同类离子间的距离为 5.628\AA 。如图 1-6 所示,NaCl 晶体结构就是分别由 Na^+ 和 Cl^- 构成的两个相同面心立方点

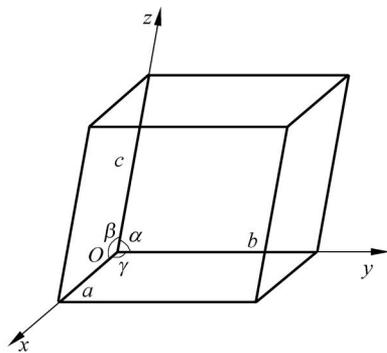


图 1-5 简单的晶胞结构

阵错开 $1/2$ 周期套构而成的复式格子。

重要的半导体材料硅和锗在化学元素周期表中都是第Ⅳ族元素,晶体中的原子靠共价键结合在一起,它们的晶格结构和金刚石一样都属于金刚石型结构。这种结构的特点是每个原子周围都有四个最近邻的原子组成的一个正四面体结构。金刚石型结构的晶体学原胞是立方对称的晶胞。这种晶胞是由两个面心立方晶胞沿立方体的空间对角线相对位移四分之一套构而成,如图 1-7 所示。实验测得硅和锗的晶格常数分别为 5.431\AA 和 5.658\AA 。

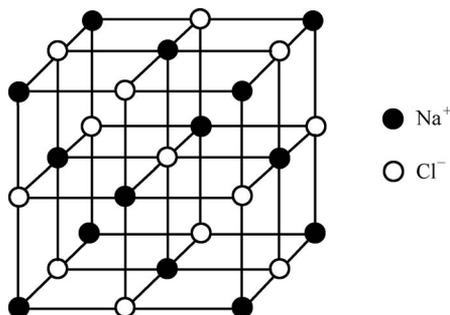


图 1-6 NaCl 晶体结构

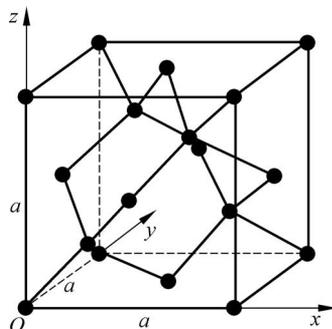


图 1-7 金刚石结构的晶胞示意图

1.3 晶体结构的对称性

晶体是由原子或原子团在三维空间中规则地重复排列构成的固体,或者说晶体结构一般具有一定的空间对称性。按照空间群理论,空间结构对称性的强弱可通过一定的对称操作表达,即空间的对称性是通过线性变换反映的。晶体的对称性是由少数几个对称操作组合而成的,简单的变换操作有转动、中心反演和镜像等。

1.3.1 基本对称操作

在一般的对称操作中,多数空间格点位置产生变动,若操作变换后的晶体结构状态与变换前的状态相同,则称这个操作为对称操作。操作中保持空间中至少一个点不动的对称操作称为点对称操作或基本对称操作,主要有以下几种。

1. n 度旋转对称轴

如果晶体绕某一旋转轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后,仍能与自身重合,则称其为 n 度旋转对称轴。如一个简单的平面正方形绕中心且与之垂直的轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ 后,能够与自身重合,即正方形具有 4 度对称轴。如图 1-8 给出了三种对称轴。由于晶体周期性的限制,可以证明, n 只能取 1、2、3、4 和 6 共五个整数,也就是说晶体不会具有 5 度或 6 度以上的旋转对称轴。也有人观察到一些违反这一基本对称规律的特殊结构晶体,称为准晶。

2. n 度旋转反演轴

中心反演就是取中心为原点,空间某一位置 (x, y, z) 变换为 $(-x, -y, -z)$ 。常用 i

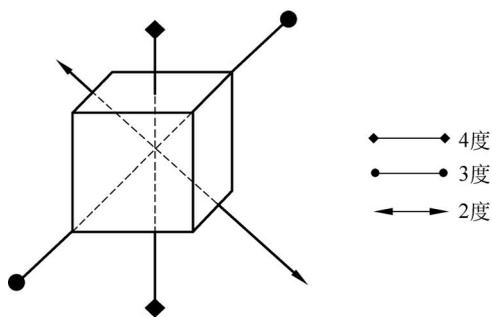
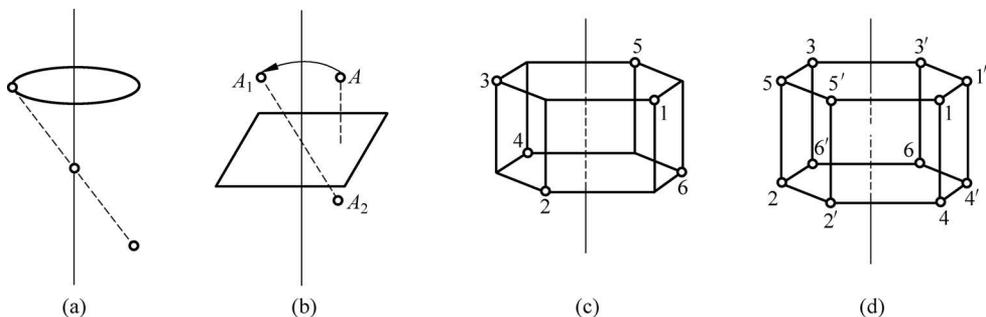


图 1-8 立方体旋转对称轴

表示中心反演操作。晶体绕某一固定轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后,再经过中心反演后晶体能与自身重合,则称该轴为 n 度旋转反演轴,通常以 \bar{n} 来表示,当然这里 n 同样只能取 1、2、3、4、6。具有 n 度旋转反演轴的晶体不一定具有 n 度旋转轴和中心反演的对称操作。如图 1-9 所示, $\bar{1}$ 就是反演中心 i ; $\bar{2}$ 的对称元素是垂直于转轴的对称面,通常又称为镜面反映操作,如图中的 A 和 A_2 表现的对称性,常以 m 或 σ 表示; $\bar{3}$ 的 3 度反演对称性,与 3 度旋转轴加上对称中心的组合总效果相同,不是一种独立的对称操作;同样还有 $\bar{6}$ 也是非独立对称操作,其对称性和 3 度旋转轴加上垂直于该轴的对称面的组合效果相同;而 $\bar{4}$ 是一种独立的对称操作,它不是由其他操作组合得到的。所以,晶体结构的对称操作中共有 8 种独立的基本操作: 1、2、3、4、6、 i 、 m 、 $\bar{4}$ 。

图 1-9 n 度旋转反演对称操作

(a) $\bar{1}=i$; (b) $\bar{2}=m$ 或 σ ; (c) $\bar{3}=3+i$; (d) $\bar{6}=3+m$

如立方体的对称操作:它具有 3 个互相垂直的 4 度旋转轴,4 个 3 度轴(即立方体对角线),6 个 2 度轴(即面对角线),3 个与 4 度轴垂直的对称面,6 个与 2 度轴垂直的对称面,以及 1 个对称中心。

晶体对称性共有 8 种独立的基本操作。晶体的宏观对称性就是由这 8 种基本对称操作及其组合得到的,共有 32 种宏观对称性。空间群理论称之为 32 种点群,每一种点群对应晶体的一种宏观对称性,这在群论中有严格的表述和论证。点群对称性没有考虑平移,如果考虑平移操作,就构成了 230 种空间群,称为微观对称性。

3. 平移对称操作

平移对称操作包括平移距离是格矢的整数倍以及平移距离是格矢的非整数倍两种,前者的平移操作与基本对称操作组合可构成 73 种点式空间群(或称为简单空间群);后者平移与旋转和镜像组合产生两类新的操作,即 n 度螺旋轴和滑移反映面,与基本对称操作组合将得到 157 种非点式空间群。所以,平移操作和基本对称操作组合共有 230 种空间群。每种空间群唯一地对应一种晶体结构。自然界的晶体结构均属于这 230 种空间群中的某一种。测定空间群,推断原子的具体排列方式,是晶体结构分析的主要内容之一。具体的晶体空间对称性有国际通用符号,可参见有关固体物理学内容。

1.3.2 晶系

根据描述晶胞的坐标系的性质,晶体学把 a 、 b 、 c 基矢及其夹角 α 、 β 、 γ 满足相同要求的一种或数种布拉维格子称为一个晶系。空间点阵可归纳为七大晶系,即三斜、单斜、正交、四方(正方)、立方、三角和六角晶系,表 1-1 列出了七大晶系的基本特征。各晶系满足如下条件:

三斜晶系: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 。

单斜晶系: $a \perp b, b \perp c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ 。

正交(斜方)晶系: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

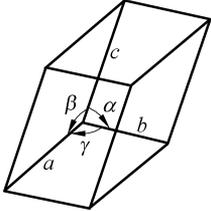
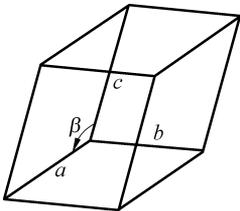
四方晶系: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

立方晶系: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。

三角晶系: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 。

六角晶系: $a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ 。

表 1-1 七大晶系特征和晶胞结构

晶系 (crystal system)	晶轴关系 (axial relationship)	晶面角关系 (inter axial angle)	晶胞结构 (unit cell geometry)
三斜(triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
单斜(monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	

续表

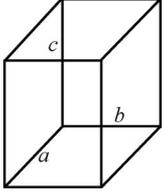
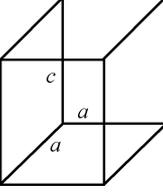
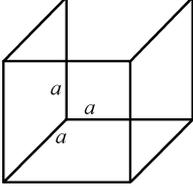
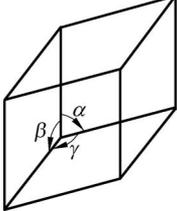
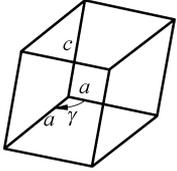
晶系 (crystal system)	晶轴关系 (axial relationship)	晶面角关系 (inter axial angle)	晶胞结构 (unit cell geometry)
正交(orthorhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
四方(tetragonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
立方(cubic)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
三角(rhombohedral)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
六角(hexagonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	

表 1-1 图示给出的是简单晶体结构示意图。考虑到原子可能占据晶胞晶面的情况,同一个晶系可能有多个结构,即每一类晶系又包括一种或数种特征性的布拉维格子。如立方晶系,可分为简单立方结构、面心立方结构和体心立方结构三种布拉维格子。七大晶系共有 14 种布拉维格子。图 1-10 给出 14 种布拉维格子的示意图。

1.3.3 晶列和晶向指数

晶体结构的空点阵是由周期性的点(格点)、线(晶列)、面(晶面)组成的。为了表述不同晶面和晶列的原子排列情况及其在空间的位向,需要确定一种统一的表示方法。通过任意两格点连接的直线,直线上包含无数个相同的格点,此直线称为晶列。通过其他格点可以

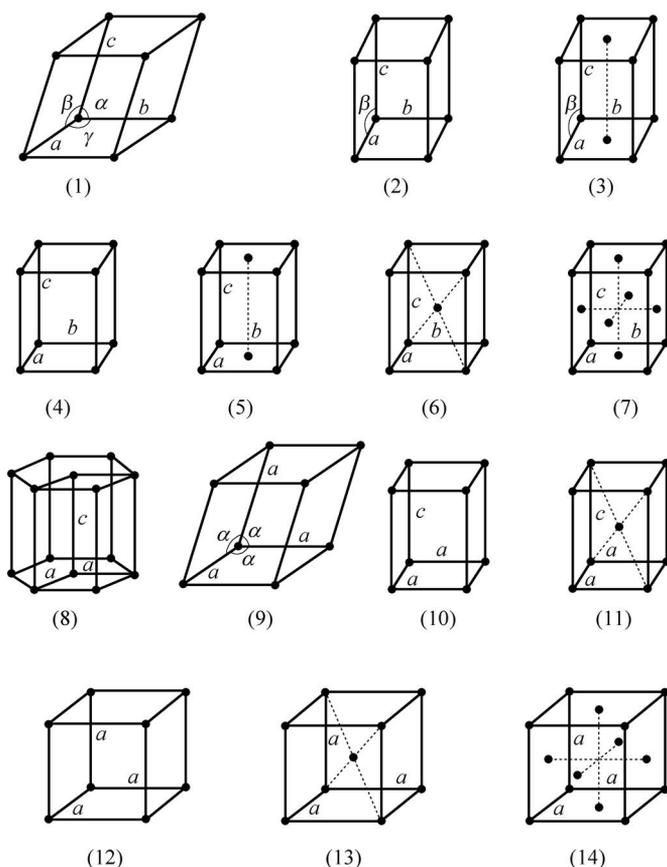


图 1-10 14 种布拉维格子示意图

- (1) 简单三斜；(2) 简单单斜；(3) 底心三斜；(4) 简单正交；(5) 底心正交；(6) 体心正交；(7) 面心正交；
 (8) 六角；(9) 三角；(10) 简单四方；(11) 体心四方；(12) 简单立方；(13) 体心立方；(14) 面心立方

作一组与此晶列平等且周期相同的晶列,这些互相平行的晶列称为晶列族。任意一族晶列包含所有的格点。同一族晶列中的所有晶列都平行,且晶列上的所有格点周期都相同。晶列的取向称为晶向(crystallographic direction),一个晶向代表了晶体中一族晶列的取向。由于晶格周期性,晶列上格点按一定的周期分布,该周期与晶向有关。

在晶胞中,若取某一格点 O 为原点,则任一格点的位矢 \mathbf{r} 可表示为 $\mathbf{r} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$, 这里 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 是晶胞的基矢。整数 u 、 v 、 w 可约化为三个互质的整数用来标识这族晶列方向,称为晶向指数(directional indices),表示为 $[uvw]$ 。

确定晶向指数的步骤如下:

(1) 以晶胞的某一格点为原点,过原点的晶轴为坐标轴,以晶胞的边长作为坐标轴的长度单位;

(2) 过原点作一直线,平行于待定晶向;

(3) 在直线上选取任意一格点,确定该点的三个坐标值;

(4) 将这三个坐标值化为最小整数, u 、 v 、 w 加上方括号, $[uvw]$ 即待定晶向的晶向指数,如果 u 、 v 、 w 中某一数为负值,则将负号记于该数的上方。