

结晶学

课程名称：结晶学

课程类别：专业课

课程性质：必修

学时：48

学分：3

开课学期：5

面向专业：微电子学、电子科学与技术、半导体化学理科试验班

选用教材：结晶学

课件下载：<http://smdl.jlu.edu.cn>~~课程建设

课程简介

《结晶学》是一门关于晶体结构、性质和应用的科学，是从事材料学及相关学科必备的基础知识。本课程是我校电子科学与技术专业、微电子学专业和半导体化学试验班的必修课。追溯这门课程的历史，开设于我院半导体化学专业创办之初，由当年的专业教师根据从事半导体材料研究和生产人员所需自行编写的教材，油印后供内部使用。后来由徐宝琨教授整理编辑，吉林大学出版社正式出版。该教材的特点是在介绍晶体结构的基本概念和性质的基础上，重点研究了晶体的电子学特点及其应用。

课程的主要内容

绪论 晶体学的发展历史

第一部分 结晶学基础

第一章 晶体的特性

实习一：参观吉林大学博物馆

第二章 晶体构造理论

实习二：观察晶体的格子构造

第三章 晶体对称性理论

实习三：观察模型的对称结构

第四章 晶向、晶面等概念

实习四：制作26面体模型

第五章 典型半导体材料及电子材料晶体结构特点及有关性质

第二部分 缺陷理论

第六章 点缺陷

第七章 线缺陷(位错)

第八章 面缺陷

第九章 晶体缺陷及晶体表面的分析技术

授课方式：讲授和实习相结合

讲授和作业相结合

实习要求：周末全天开放

按时提交实习报告

作业要求：每章后的习题

按时交作业

考试要求：平时考核 20%

期末考试 80%

课件PDF版：<http://smdl原因.jlu.edu.cn>- 课程建设

参考书目

- 【1】 秦善， 《晶体学基础》 北京大学出版社
- 【2】 王萍， 《结晶学教程》 国防工业出版社
- 【3】 方奇， 《晶体学原理》 国防工业出版社
- 【4】 陈小明， 《单晶结构分析原理与实践》 科学出版社
- 【5】 钱逸泰， 《结晶化学导论》 科学技术大学出版社
- 【6】 陈继勤， 《晶体缺陷》 浙江大学出版社
- 【7】 廖立兵， 《晶体化学及晶体物理学》 科学出版社

结晶学绪论

晶体学的发展经历了三个阶段

一、感性认识阶段

二、经典的结晶学建立阶段

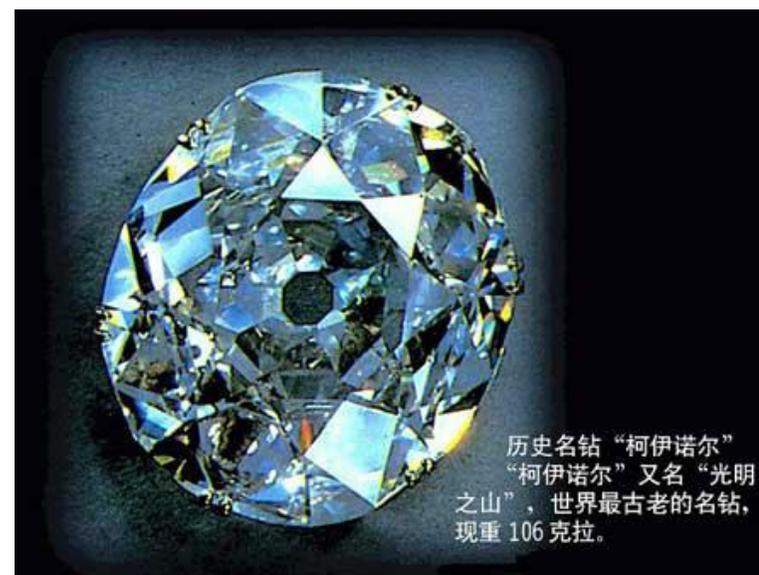
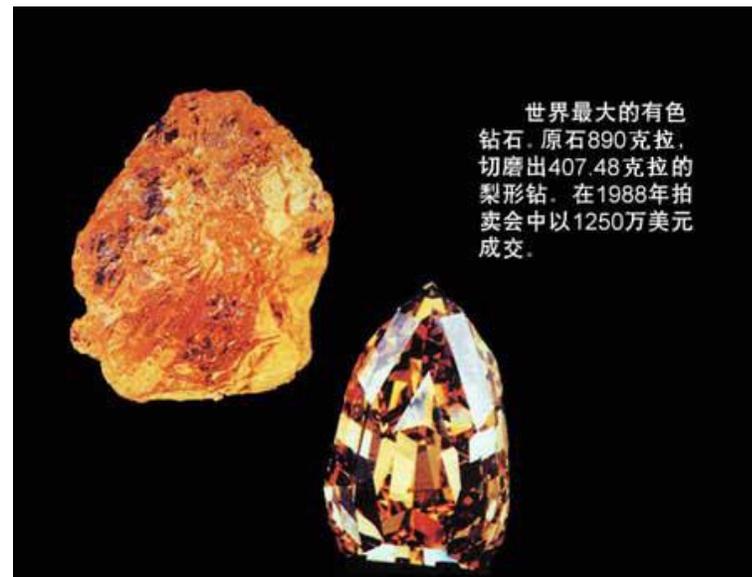
三、现代结晶学的建立阶段

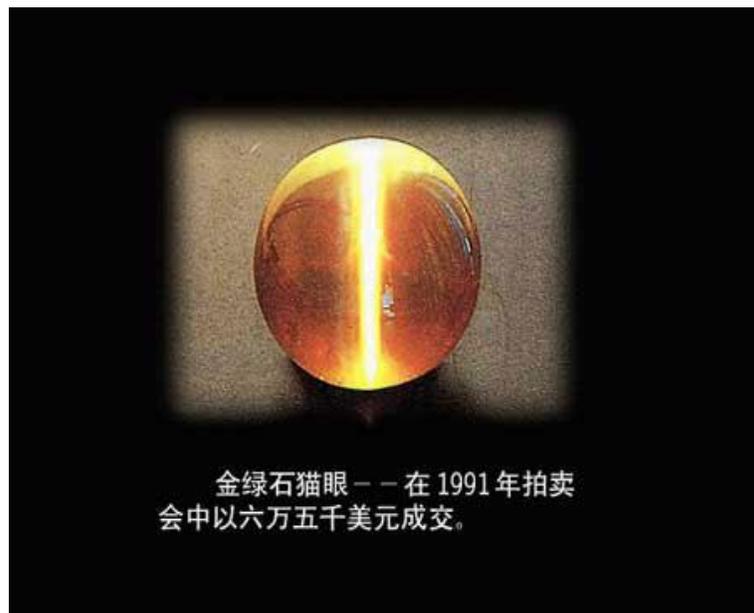
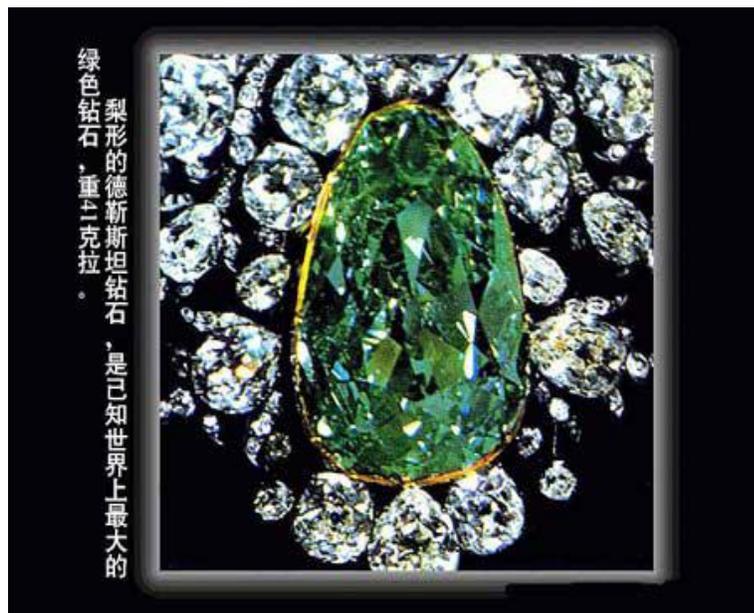
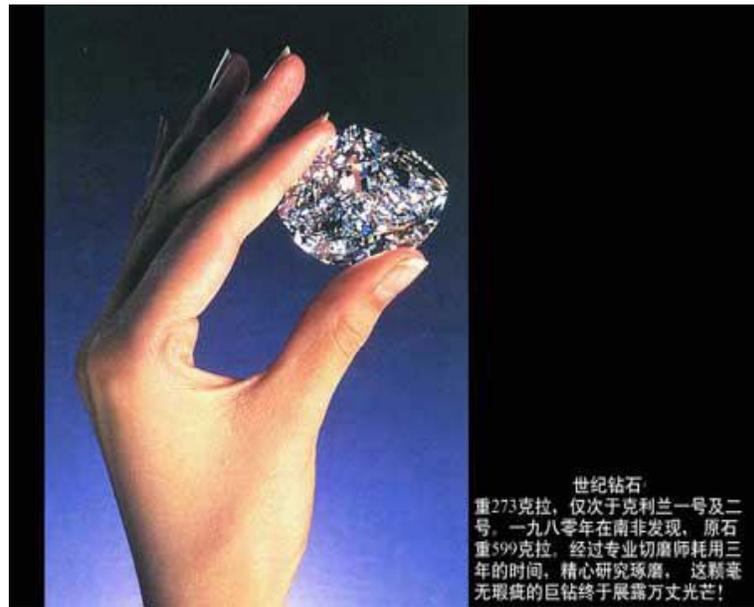
一、感性认识阶段

人类对晶体的认识：宝石、珍品、宠物；

晶体的特点：

色彩夺目、形状规则
吉祥象征、佳品信物
价值连城、无价之宝
许多的历史传说.....

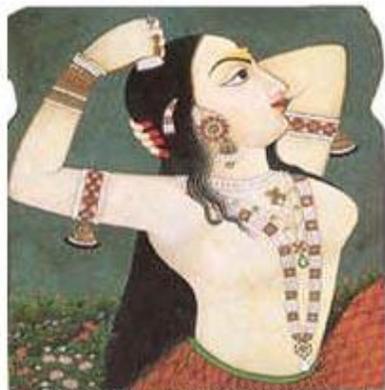




古代珠宝

十八世纪前制作的珠宝已所剩无几，最好的作品当属古埃及，其中大多是黄金上镶嵌着绿松石、青金石和光玉髓之类的宝石。这些珠宝显示出古埃及金匠的精湛工艺：黄金的提纯、退火、焊接，宝石加工可能要使用砂石沙；这门技术古代中国人也通晓。罗马人继续发展出磨光而非镶嵌的工艺。到了黑暗时期，尽管哥特式的风格讲究实用，主要是制扣子和戒指，金匠工艺终究留传了下来。

被绶戴络



历代的文化都将珠宝用于装饰。这幅十八世纪后期纤细画像展示了一位身着华丽的项链、耳环、手镯和口护身符的印度妇女。

人鱼



这件十六世纪典型的垂饰，以一颗珍珠当成躯干，固围用钻石和红宝石镶嵌在黄金底座中。

现代珠宝

十五世纪发现美洲，欧洲的宝石贸易因此得以扩展。到了十六、十七世纪，珠宝商们可使用来自世界各地的宝石。随着富商阶层的出现，更多的人拥有宝石，钻石首先变得时兴起来。到了二十世纪，对买得起的宝石以及价值连城的稀罕宝石需求量不断增大，人们必将继续用更多不同的宝石来制造珠宝。



宝石镶嵌的现代胸针

珠宝已历经多种款式变化，从十六世纪的巴洛克风格和十七世纪的花卉图案，到二十世纪的装饰性艺术以及其他种种。

历史与传说

有关宝石的神话和传说多得不计其数，其中有些是诅咒的宝石，有的则是具有特殊的治病能力，或保护，并为佩带者带来好运。



秘鲁人的神祇

这把十二世纪秘鲁人的匕首用饰有绿松石的黄金制成，刀柄塑成神的形象。



死亡面具

这具饰以绿松石的阿兹台克葬礼面具，可加速进入另一个世界。



姆指防护戒

这枚十七世纪镶着红宝石和祖母绿的戒指，在弓箭手射箭时可保护大姆指。

晶体透视

自希腊和罗马时代，抛光的水晶球就一直被用来预测未来。一块完美无瑕、大得足以磨光的宝石得之不易，因而更添加其神秘色彩。神秘家凝视着水晶球，再解释那迷糊不清的“影像”。



水晶球

诞生石

传统认为，某些宝石与一年中的不同月份有关联，在其“影响”下出生的人物意味着幸运或重要。这或许根源于古代信仰一宝石来自天国。许多文化将宝石与黄道12宫联系在一起，而有些则取一年中的各个月份。诞生石的选择因国家而异，可能取决于宝石是否可得、当地的传统或时尚。佩戴诞生珠宝的风俗始于十八世纪的波兰，此后便传遍整个世界。



黄道12宫

这块水晶被制成五边形的十二面体，每一面都刻有黄道带的一宫。



晶体的治疗功效

相信宝石具有特殊治疗功效的历史非常久远。古代部落中巫医的仪式就是证据。今天使用水晶的医治者认为，每一种宝石都能影响身体某一特殊部位的健康，放置在重要神经点的宝石反射出的光可被人体吸收，并提供治愈的能量。

水晶



水晶外观晶莹剔透受人珍视，常被选作治疗晶体。

水晶垂饰



据信，贴紧肌肤佩戴宝石可起治愈或保护作用。

历代宝石

自古以来，无论何处的人，天生就喜欢美丽而有价值的东西，往往用当地所发现的任何宝石——从贝壳到蓝宝石——来装饰自己。今天，世界上各式各样的宝石，只要买的起便可以得到。现在的宝石产地比以往任何时候都多，新的宝石不断上市，珠宝的设计不断推陈出新，然而宝石固有的魅力——美丽、耐用、稀有——永远不变。



石英颗粒

这条加纳项链中的卵石曾用作货币。

最早的用途

人们最初使用宝石，或许是因为它们即美丽又耐磨。即使在当时，美就没有被忽视。古代文明的确纯粹是为了装饰而琢磨宝石。虽然大部分的图案很原始但有些却非常复杂，表面还图有油彩。宝石一直被作为贵重礼品；由于方便携带且具有内在的价值，使其自然被用作货币。



黑曜岩斧头

黑曜岩为天然火山玻璃，可制成像剃刀一样锋利的工具或武器。



石灰岩中的祖母绿

人们搜寻祖母绿已有几千年的历史，已知最早的开采活动可追溯到公元前 2000年的埃及。

抛光与雕刻

抛光

借助砂砾或磨粉，或与另一种宝石摩擦而在宝石表面产生光泽，称为抛光。深色宝石和半透明或不透明宝石，如蛋白石和绿松石，常采用抛光而非刻面的方法进行加工；有机珍宝也如此处理。它们可能被磨成圆粒或平面的东西以便于镶嵌，或琢成凸面型（即带有光滑的弧形表面），通常其圆拱形顶部高度磨光，底部则平坦。



马达驱动的抛光滚筒



经抛光的卵石

硬度相似的宝石，碎块放入有研磨料和抛光粉的圆筒内滚转，可变成引人注目的卵石



雕刻

雕刻一般是指将大块材料雕琢成装饰品。硬度达到莫氏硬度7的宝石常被古代埃及、巴比伦和中国人用来雕刻。在印度，含有杂质的刚玉（刚玉砂）被用以琢磨和雕刻，现代人则使用手工凿子或车床。常用于雕刻的宝石有蛇纹石、蓝氟石、孔雀石、蓝铜矿、蔷薇辉石以及菱锰矿。

中国的雕刻艺术

中国的宝石雕刻可追溯到新石器时代，当时最珍贵的材料为进口软玉。现在中国人仍在制作如这个宝塔之类的装饰品。

阴刻

阴刻系用锋利的仪器（称为刻刀）在宝石表面上凿出线条、孔眼或凹槽作为装饰。在阴刻作品中，浮雕与凹雕宝石最为常见。浮雕是在平面上雕出图案（常为人像侧面），而将其周围的背景切除。凹雕则是切除主体，而非背景部分，以产生反的图像，粘土和蜡可以此方式制成图章。凹雕宝石尤受古希腊、罗马人青睐，至今仍为收藏者们所珍视。文艺复兴时期阴刻宝石在欧洲盛行一时。英国的伊莉莎白时代浮雕肖像宝石常作为礼品赠予他人，尤其在贵族阶层。长久以来，具夹层的宝石一直被用以浮雕或凹雕，缟玛瑙和红缟玛瑙尤受喜爱。其他适宜阴刻的宝石还有水晶、紫水晶、黄水晶、绿柱石、橄榄石、石榴石、青金石和铁赤矿，以及诸如象牙和煤玉之类的有机珍宝。



黄金雕刻

用于珠宝的黄金和其他贵金属表面可用手工凿刀饰以复杂的图案。

珍珠圆粒



圆粒

珍珠之类的圆形宝石经钻孔后，可用线串成项链。



凸面型

这种简单的切磨可展示不透明和半透明宝石的色彩和光学效果。

凸面形金绿宝石

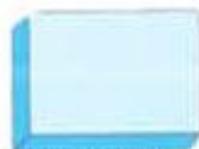


月长石浮雕



雕刻

本书所用的这种浮雕标志，意指雕刻与阴刻两者。



抛光宝石

具有平坦抛光表面的装饰宝石可用作饰物和珠宝。

抛光后的天石石板



现代设计

这件黄水晶棱柱其简洁的建筑线条和精湛的刻工充分展示了现代设计者的才能与技艺。该作品的制作者芒斯特纳采用传统的切磨方式创造出古典而类似雕塑的现代珠宝。芒斯特纳是德国伊达尔·奥伯施泰因的众多艺术家之一，该地与香港是当今公认最重要的宝石琢磨和雕刻中心。

珠宝鉴赏

- 1、珠宝的分类
- 2、珠宝代表的意义
- 2、珠宝的品质
- 3、珠宝的价格依据
- 5、如何选择珠宝

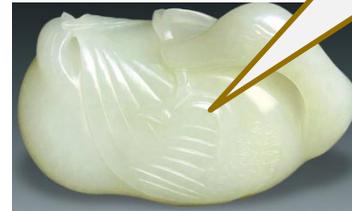
1、珠宝的分类

珠宝可分为**宝石饰品、贵金属饰品、珍珠饰品、半宝石饰品、人造珠宝。**

天然宝石



天然玉石



宝石、玉石
区别？



红宝石：主要成分是氧化铝 (Al_2O_3)，红色来自铬(Cr)，主要为 Cr_2O_3 ，含量一般0.1~3%，最高者达4%。



蓝宝石：主要成分是氧化铝 (Al_2O_3)。蓝色的蓝宝石，是由于其中混有少量钛 (Ti) 和铁 (Fe) 杂质所致。



绿柱石：绿柱石又称为“绿宝石”，是Be-Al 硅酸盐矿物。



玛瑙：主要成分为二氧化硅，由于与水化二氧化硅交替而常重复成层。因其夹杂氧化金属，颜色可从极淡色以至暗色。



翡翠：主要由硬玉或硬玉及钠质（钠铬辉石）、钠钙质辉石（绿辉石）组成。



和田玉：把透闪石成份占98%以上的石头都命名为和田玉。

2、珠宝代表的意义

钻石：钻石恒永久，一颗永流传。坚硬无比的特质，璀璨的光芒，象征坚贞不移与永恒璀璨的爱情。

宝石：宝石普遍是一种富贵的象征，其中蓝宝石象征事业成功；石榴石象征友谊。

黄金：价值永恒，雍容高贵又吉祥如意。

铂金：纯净、稀有、不易变色的特性，是与爱情最吻合的材质。

Au：熔点1064°C/沸点2807°C

Pt：熔点1772°C/沸点3827°C

Ag：熔点961°C/沸点2212°C

3、钻石的品质

钻石是什么？为什么昂贵？它是什么化学成分？什么结构？

Diamond

Rare

Carbon

Diamond Structure

Color (颜色)

Clarity (净度)

4C

Caratage (重量)

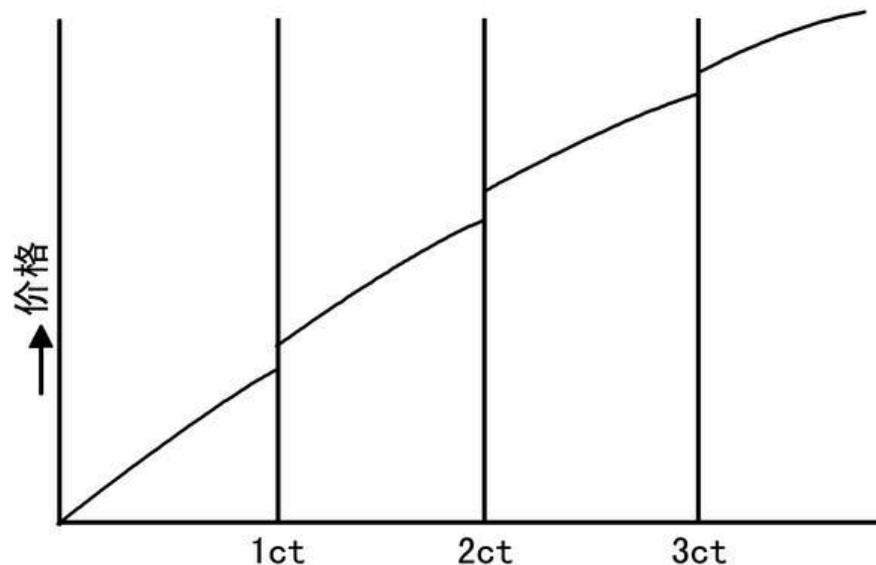
Cut (切工)

➤ 钻石的4C分级标准是国际上通用的钻石质量及价值评价标准

钻石的4C----- Caratage重量

1克拉 = 0.2克

钻石的价值与重量的关系，并不是简单的线性关系，10克拉大钻的价格并不是1克拉钻石价格的10倍，而是指数关系。



钻石的4C----- Color颜色

钻石的颜色分级是指对黄色、褐色系列钻石的分级评价。



钻石的4C----- Clarity净度

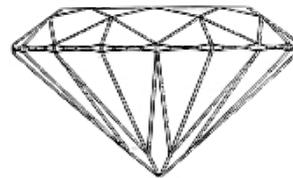
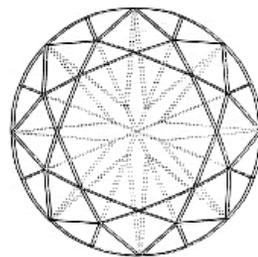
钻石的净度分级就是应用10倍放大镜对钻石的这些内外部特征的数量、大小、位置、颜色进行观察，来划分级别。



钻石的4C----- Cut切工



现代标准
圆钻切工



圆明亮式切工

钻石的4C---- Cut切工

现代成品钻石常见琢型



椭圆形



辐射形



马眼形



心形



祖母绿形



梨形



公主方形



三角形

4、珠宝的价格依据

钻石色泽越浅，越标致；越纯净，就越贵重；切割越精确，越能光泽熠熠。钻石的价格要综合以上四种因素来评估。

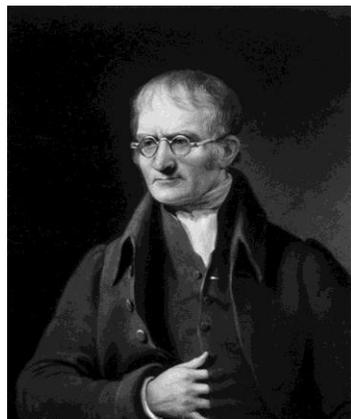
除了参考“4C”标准意外，珠宝的价格也与其稀有程度，市场需求程度，所继承的文化内涵有很大关系。

5、如何选择珠宝

- 1、弄明白是需要钻石，玉石，还是金银。钻石的价格不仅稳定，还有升值的空间。
- 2、"4C"标准要弄清楚。重量、净度、颜色、切工多多去了解，专业的角度去判断。
- 3、选购首饰时还需注意镶石、焊接是否牢固，有无断裂、毛刺、砂眼等。

二、经典的结晶学建立阶段

18世纪末~19世纪初，欧洲科技迅速发展,涌现出一批杰出的科学家和有价值的科学发现：



● 1784年，法国科学家浩仪，
结晶学的奠基人提出：
晶体是由无数微小的平行六面体(称原始单位)并置而成
就是浩仪的晶体结构理论

富拉坎海

● 1842年，德国学者富拉坎海，提出：
空间点阵有15种排列形式



● 1803年，英国学者道尔顿，提出原子学说，认为：构成晶体的最小颗粒是原子、分子
建立了晶体结构的点阵理论

二、经典的结晶学建立阶段



1830年，德国矿物学家赫赛尔，提出：
晶体32种对称类型

1869年，俄国物理学家加格林，提出：
晶体32种对称类型

1848年，法国晶体学家布拉菲推导并确定：
14种空间点阵形式，后称14种布拉菲点阵

1885~1890年，俄国结晶学家费德罗夫提出：
晶体有230种微观对称类型

1891年，德国，熊夫利提出：
晶体的微观对称性有230种

- ◆ 7 个晶系
- ◆ 14 种布喇菲格子
- ◆ 32 种点群
- ◆ 230 种空间群

理论上的推断
缺乏实验验证

手段

经典的结晶学理论在十九世纪末基本建立起来

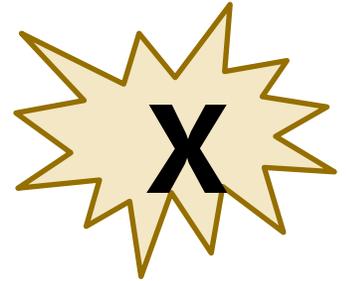
三、现代结晶学的建立阶段—— 劳厄的发现和X射线晶体学的诞生

1、X射线的发现

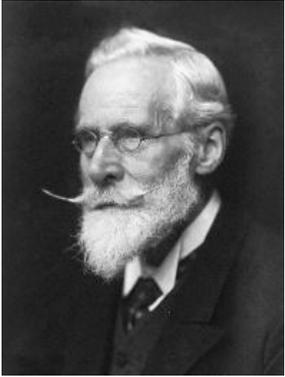
1895年，德国物理学家**伦琴**发现了一种新的射线。射线的实质是什么？

是**电磁波**？还是**粒子流**？

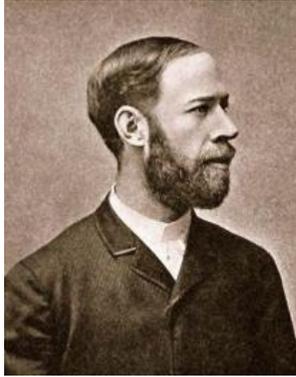
X射线应用于医疗和物质结构的研究，如：x光诊断、x光治疗、x光分析、x光探伤等。x射线的发现揭开了20世纪物理学革命的序幕，标志着科学史上一个新时期的开始。**伦琴也因此**在1901年成为世界上**第一个荣获诺贝尔物理学奖的科学家**。



早期X射线重要的研究者：



威廉·
克鲁克
斯爵士



海因里
希·鲁道
夫·赫兹



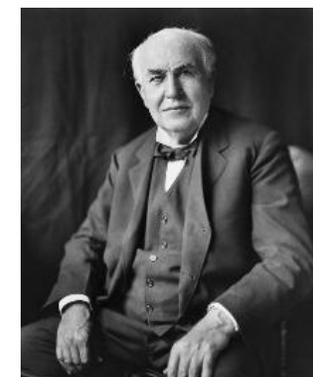
菲利普·
莱纳德



亥姆霍兹



尼古拉·
特斯拉



爱迪生



查尔斯·
巴克拉

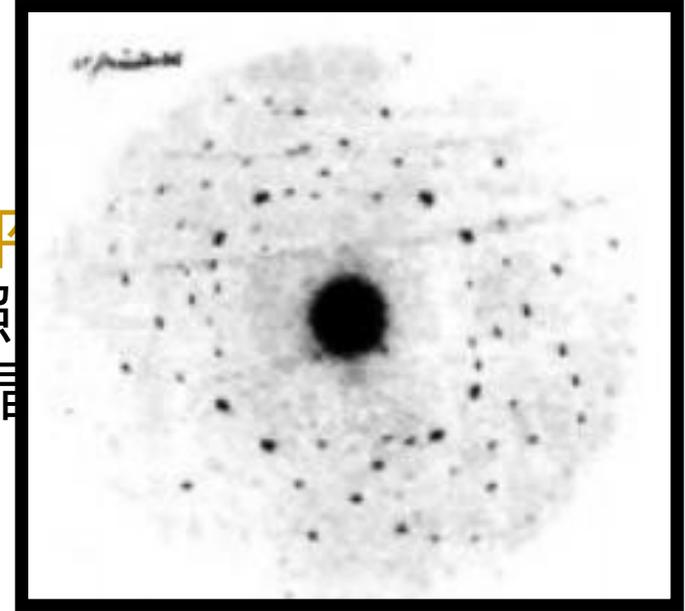
除此之外，还有许多重要的研究者，比如：Ivan Pului教授、约翰·威廉·希托夫、欧根·戈尔德斯坦、马克思·冯·劳厄和威廉·伦琴.....

2、劳厄的晶体衍射实验(1912年)



劳埃：X射线衍射实验

劳埃和他的学生把一个垂直于晶轴切割的平行晶片放在X射线源和照相底片之间，在照相底片上显示出有规则的斑点群，证实了晶体结构的重复周期性。

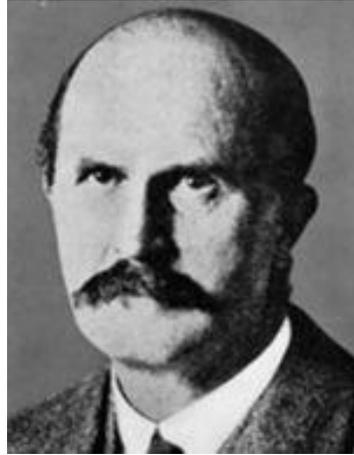


索末菲(德国，孟宪大学)推测劳厄的科学设想。

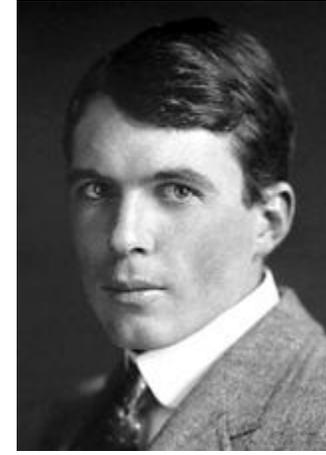
厄瓦耳(晶体光学)、**夫里德里克**和**尼平**(X射线技术)通过协作,1912年从 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体上获得第一张X光射线衍射照片。

这一著名的实验发现同时证明了X射线是一种电磁波和晶体具有格子构造两大科学前沿问题；同时促进建立了两个新学科：X射线晶体和X射线光谱学。

3、布拉格的理论和实验贡献



Leeds 大学的 W.H.Bragg (father)



Cambridge 大学的 W.L.Bragg (son)

法国学者布拉格父子W.H.Bragg和W.L.Bragg在劳厄实验的工作基础上作了许多工作。特别是W.L.Bragg在解释劳厄实验的劳厄方程中，推引出目前X射线理论和实验最常用的**布拉格方程**，并且开始了X射线晶体结构分析方面的工作。

1669, Steno:
面角守恒定律

1809, Weiss:
晶体的对称定律

1784, Hauy:
整数定律

1855, Bravais:
14种布拉维格子

1830, Hessel:
32种对称型 (点群)

1889, 费德洛夫和圣
夫利斯: 230种空间群

1867, 加多林:
32种对称型 (点群)

1909, Laue: X-射
线对晶体的衍射

1895, Rontgen:
X-射线

1956-1960: 在电子显
显微镜下观察到晶体结构
的晶格像

1909之后, Bragg父子:
测定了大量晶体结构

1984, shechtman:
发现准晶体, 由此
“准晶体学”分支
学科形成

陆学善——中国晶体物理学研究和X射线晶体学研究的主要创建人之一



陆学善（1905.9—1981.5），浙江吴兴人，晶体物理学家，中国科学院院士，中国科学院物理研究所研究员、顾问。

陆学善先生主要从事晶体物理学和X射线晶体学的研究与教学工作，是中国晶体物理学研究的主要创始人之一和X射线晶体学研究队伍的主要创建人之一。他筹建了中国科学院物理研究所的晶体学研究室，并在工作中培养了一批晶体学专家。

陆学善早年首创的利用晶体点阵常数测定相图中固溶度线的方法。1937年发表了《Cr-Al系相的X射线研究》及《Cr₂Al和Cr₅Al₈的晶体结构》两篇论文。他对Cr-Al合金系相图的测定以及创立的利用点阵常数法测定相图中固溶线的方法，在晶体学中是个重要的进展。

在北平研究院镭学研究所工作时，陆学善与人合作，以X射线为光源，系统研究了压力的普遍照相效应，提出照相潜象的形变理论。后又研究了背射相机测定点阵间隔时所有可能的系统误差及其校正方法，结果表明校正后的点阵间隔的精确度可达五万分之一，这一精确度在当时已经达到了相当高的水平。

1954年起，陆学善与人合作，对Al-Cu-Ni三元合金系中 τ 相金属结构进行了研究并发表发表《铝、铜、镍三元合金系中 τ 相的晶体结构变迁》论文，二十世纪六十年代前半期和七十年代后半期，陆学善进行并指导了关于Ga二元合金相图和晶体结构的一系列研究，其成果对探索和应用新材料乃至发展国民经济，都具有一定意义。

余瑞璜——世界一流结晶学家、中国科学院院士



余瑞璜（1906.4—1997.5）江西宜黄人，著名物理学家，世界一流结晶学家，我国金属物理学奠基人之一，我校物理学科创始人。

余瑞璜先生主要从事X射线晶体学、金属物理、固体理论等方面的研究，取得卓越成就。20世纪40年代初，创立了X射线晶体结构分析新综合法，被世界誉为国际上一流结晶学家。从50年代后期开始从事固体与分子经验电子理论研究，并取得一系列重要成果。

1925年余瑞璜考入东南大学物理系，1930年他被清华大学聘为物理系助教，他先后研制四象限静电仪和中国第一台盖革计数器。此后，他进行了氩的X射线吸收和散射的研究，这项研究成果发表的论文《关于氩的X光的吸收和散射简报》被诺贝尔物理学奖获得者A. H. 康普顿在《X光的理论与实验》一书中引用。

1942—1943年余瑞璜在英国《自然》杂志上连续发表了4篇论文，其中《结晶分析X光数据的新综合（法）》和《从X光衍射相对强度测定绝对强度》两篇文章引起了国际学术界的高度重视。英国皇家学会会员、国际晶体学杂志总编A. J. C威尔逊在余瑞璜文章的启发下，用CuSO₄做实验，进行了改进，把结果发表在余瑞璜文章之后，这就是后来被广泛引用的“威尔逊法”，其基本思想来自余瑞璜。

1952年，余瑞璜根据国家要在东北建立一所新型综合性大学的需要，来到长春创办东北人民大学物理系。他亲自创建我国第一个金属物理专业。在余瑞璜、朱光亚、吴式枢、霍秉权、郑建宣、苟清泉等教授以及全系师生员工的共同努力下，经过短短的几年吉林大学物理系便跻身于国内大学物理学系的先进行列。

卢嘉锡——世界结构化学和晶体学家



卢嘉锡（1915.10.26—2001.6.4），台湾省台南市人，祖籍福建省永定县，世界结构化学和晶体学家、物理化学家、教育家和科技组织领导者。

卢嘉锡先生工作涉及物理化学、结构化学、核化学和材料科学等多种学科领域。他早年设计的等倾角魏森保单晶X射线衍射照相的Lp因子倒数图，载入国际X射线晶体学手册，称为“卢氏图”。

卢嘉锡证实了英国化学家彭尼和萨塞兰对过氧化氢分子构型所作的理论分析。同时，还用X射线衍射方法测定了二联苯的晶体结构，证实了洛斯罗普根据化学反应所提出的二联苯的分子构型。

1943年，卢先生和多诺休采用电子衍射法测定了硫氮（ S_4N_4 ）、砷硫（ As_4S_4 ）等化合物的晶体结构。他是我国从事电子衍射结构分析的第一人，解决了国际上关于硫氮类化合物结构的长期争论。

卢嘉锡是一位较早应用结构化学理论于新技术晶体材料探索的科学家，他应用了A. M. 布特列罗夫结构理论的思想于非线性光学材料中构效关系的研究，对阴离子基团理论的建立也提出了一系列有益的见解和建议，促进了一系列新型晶体材料的发现。

晶体学的发展经历了三个阶段

一、感性认识阶段

二、经典的结晶学建立阶段

三、现代结晶学的建立阶段