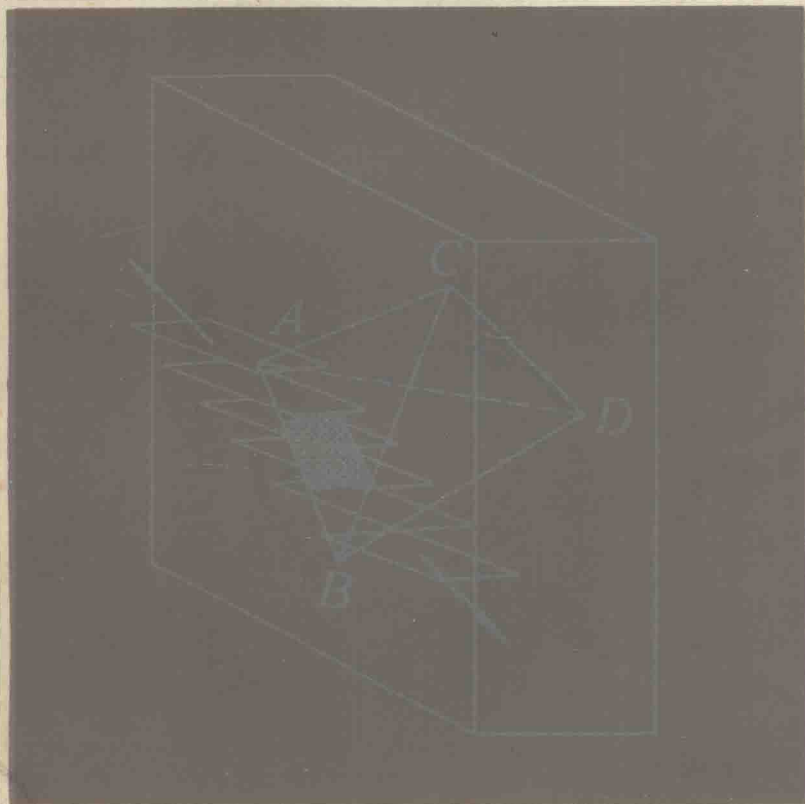


实验物理学丛书

X射线衍衬貌相学

许顺生 冯 端 主编



科学出版社

实验物理学丛书

X射线衍衬貌相学

许顺生 冯 端 主编

科 学 出 版 社

1987

内 容 简 介

本书首先简要叙述 X 射线的动力学衍射理论及衍衬成象理论, 然后着重阐明各种 X 射线单晶衍射貌相、双晶衍射以及干涉仪的原理和实验方法, 并介绍上述这些理论和方法在近完整半导体单晶材料和器件及其它一些晶体的研究和分析、检验等方面的应用. 本书内容有助于读者了解近完整晶体中的 X 射线衍射原理和晶体生长机制, 掌握观察和分析晶体中缺陷的方法, 了解质量检测 and 控制的途径.

本书可供从事晶体学、晶体生长、晶体缺陷、X 射线衍射、固体物理和材料科学等方面的科技人员, 高等院校有关专业师生和研究生参考.

实验物理学丛书

X 射线衍衬貌相学

许顺生 冯 端 主编

责任编辑 陈菊华

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 3 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1987 年 3 月第一次印刷 印张: 11 7/8

插页: 附 2

精 1—1,100

平 1—1,400

字数: 307,000

统一书号: 13031·3429

本社书号: 4194·13—3

定价: 布面精装 4.45 元
平 装 3.35 元

科技新书目: 137-精 22 平 23

序 言

实验是物理学发展的基础，又是检验物理理论的唯一标准。回顾物理学发展的历史，正是实验技术的发展，推动着整个物理学向前发展。因此，实验是物理学和一切科学技术发展的基础。

为了适应我国科技事业发展的需要，强调实验物理学的重要性，并总结我国物理学工作者在实验工作中的创新和实践经验，我们特编辑出版《实验物理学丛书》。

本丛书的编辑方针是：1. 密切联系当前科研、教学、生产的实际需要，介绍各种物理实验的基本原理、技术、设备及其在各方面的应用。2. 反映国内外最新的实验水平和发展动向，并注意实用性。3. 以科技工作者和高等院校师生为对象，坚持理论联系实际，贯彻百家争鸣的方针，力求使丛书具有我国的特色和风格。

我国科技事业的发展已进入一个新的时期，实现科学技术现代化是我国广大科技工作者肩负的光荣而艰巨的任务。我们诚恳地希望广大物理学工作者发挥为社会主义事业著述的积极性，不断总结实践经验，总结研究成果，积极支持丛书的出版工作，共同为出好该丛书而努力。

《实验物理学丛书》编委会

《实验物理学丛书》编委会

主 编	钱临照					
副主编	王淦昌	王大珩	柯 俊	洪朝生	管惟炎	
编 委	王之江	王业宁	王守觉	王华馥	王祝翔	许顺生
	华中一	苟清泉	何寿安	吴自勤	张志三	汤定元
	杨 楨	杨顺华	项志遴	姜承烈	徐其昌	徐叙瑭
	章 综	郭可信	龚祖同	黄兰友	梅镇岳	程晓伍
	薛鸣球	魏荣爵	王昌泰			

前 言

如果利用 X 射线衍射方法,拍摄一块厚度很大、点阵完整性极高的晶体的透射象(衍射斑点),则象中衬度(强度主要来自异常透射)应是均匀一致的,看不到宏观的衬度变化。但在实际晶体中往往存在一些局部的缺陷,如位错、层错、电、磁畴界,亚晶界,杂质的分凝、沉淀、偏析以及长程应力场等,导致点阵畸变,在相应于缺陷周围的应力场区域内,发生衍射强度的增强和减弱,甚至不产生衍射,造成象中相应部位的消光衬度或取向衬度。即使在通常所说的完整晶体(严格地说是近完整晶体)中,缺陷的密度很低,应力场作用不明显,但它们一般也不具有充分厚的条件,在这类晶体中向一定方向传播的一些 X 射线波到达出光面处也可能由于动力学干涉效应而产生一些衍衬干涉条纹,这些条纹和缺陷象一起叠加在均匀的动力学背底上,构成了特征的衍衬貌相。根据貌相图中象的衬度变化情况和规律,可以探明晶体的完整程度,测定缺陷的种类、分布、组态、密度以及应变矢量和其向指等等,进而能够了解天然及人工晶体的生长规律,研究缺陷的成因、增殖、运动、交互作用,以及控制和消除的途径。有关科技工作者在系统探讨和发展这方面的原理、方法及应用的基础上,逐渐建立了 X 射线衍射学中一门新的分支学科和技术——X 射线衍衬貌相学,简称为 X 射线貌相学或 X 射线貌相术。

X 射线貌相学从开始发展到现在已有半个世纪的历史了。1931 年 Berg 用单色辐射拍摄岩盐解理面经过解理及形变后的表面反射衍射象,在象中显示出与滑移相对应的条纹,但这一方法在当时并没有得到重视。直到 1943 年 Barrett 对它进行了改进,采用了由线焦点发出的单色辐射以及尽量短的试样与照相底板距离、长的焦点至试样距离,较低原子序靶子(如 Cr, Fe, Co 或 Cu

靶)的特征辐射,良好的晶体表面以及细乳胶颗粒的照相底板等实验条件,获得了更佳的效果,能够明显地看到象中的许多衍衬细节,才受到了较为广泛的注意.这一经过改进的反射貌相方法称为 Berg-Barrett 方法,简称为 B-B 法.

与 B-B 法效果类似但发展稍晚的还有下列一些方法,其所用辐射及衍射几何如下:(1) Guinier-Tennevin 方法——用点或线焦点发出的发散白辐射束和透射衍射几何;(2) Schulz 方法——用点焦点发出的发散白辐射束和反射衍射几何;(3) Weissmann 方法——用发散的单色辐射束和反射几何;(4) Barth-Hosemann 方法——用线焦点发出的单色平行辐射束及透射几何.这些方法都有助于了解晶体中的亚结构情况.

1944 年 Ramachandran 利用多色辐射进行透射貌相观测,他以解理的金剛石片作为试样,观察到消光衬度,注意到它与晶体的完整性有关.他所采用的光源—试样距离和试样—底片距离之比为 12:1.他并且调整了晶片及底片的位置,给出畸变不大的图象.根据他的装置尺寸可以估算其分辨率约为 $25\mu\text{m}$.在衍射几何的确定和选择近完整单晶作为试样等方面,都为尔后的 X 射线貌相学研究作出了良好的开端.

上述各种方法虽然能够给出晶体生长过程及经过解理、加工、形变等操作后晶体试样中缺陷的某些信息,但显示微观缺陷的细节仍不够清晰.加以当时除去少数天然晶体完整性较高外,人工培育的近完整晶体很少,晶体中缺陷的密度太高,单个缺陷难以在象中分辨,因此这些方法仍然没有得到足够的重视和发展.

五十年代后期以来,由于半导体、激光、红外、磁泡等科学技术的兴起,高质量的近完整晶体大量地制备出来.同时,已知晶体中的一些缺陷会严重地影响由这些晶体材料制成的元、器件的电学、光学和磁学等性能,需要加以观测控制,因此能够观察晶体中各种缺陷而又不破坏试样的 X 射线貌相方法的发展也获得了新的动力.1958 年左右,Lang 和 Borrmann 分别发展了投影貌相术和异常透射貌相术;Bonse 与 Kappler 继 Bond 与 Andrus 之后重新

发展了双晶衍射仪方法; Newkirk 也将 B-B 法在技术上进一步加以完善,使之能够观察到单个位错。上述几种方法一起,形成了近代 X 射线貌相学中的主要实验技术体系。1965 年 Bonse 与 Hart 又发明了 X 射线干涉仪,用以观察晶体的水纹干涉条纹和拍摄水纹貌相。六十年代以来,X 射线衍衬貌相学的原理、方法、设备和应用等方面均得到高速发展,使这门学科和技术日臻完善。

研究探测近完整晶体中的缺陷,进而控制和提高晶体生长和加工质量的实验方法,除去 X 射线貌相术外,还有金相腐蚀坑法,偏光、干涉显微镜方法;红外缀饰法,扫描及透射电子显微镜方法等。这些方法有的主要观察在晶体表面存在及露头的缺陷,有的只能观察对于可见光或红外线透明晶体中的某些缺陷,有的则需要破坏试样,使之不能重用,有的一次只能观察到晶体中很小部位,难以给出样品完整性的全貌,因此它们的应用都受到了一定的限制。与之相反,X 射线貌相方法是完全非破坏和无污染的,能够使用生产中的较大晶片一次拍摄其全部貌相图象,同时显示视场范围内晶体表面及体内的全部缺陷。经过 X 射线辐照后的晶片并无损伤,仍可继续进行下一道工序,并随着生产工艺的进行,重复原位观察。所得貌相图象能够给出有关晶体完整性的大量信息,因而成为研究近完整晶体中缺陷的一种很有效的手段。X 射线貌相方法虽然还存在分辨率较差,放大倍数有限,拍摄时间较长等不足之处,但目前已有适当方法克服。同时由于近年来强辐射源和高效能探测器的利用,已能进行试样的实时、动态观察。在有必要时也可以和其它一些方法联合使用,给出更好的效果。

X 射线衍射象中衬度的来源需要运用动力学及运动学两种衍射理论进行解释,运动学衍射理论已为一般 X 射线衍射工作者所熟悉,但动力学衍射理论则目前尚不普及,因此本书第一章首先简要叙述 X 射线衍射的动力学理论,接着第二章叙述晶体的衍衬成象理论,着重于动力学衍衬成象的理论分析。第三至五章分别介绍各种 X 射线单晶貌相实验技术,以及对微小应变极其灵敏的双晶衍射仪方法和干涉仪方法。第六章给出貌相图中各种缺陷

象的分析,以实际工作中较常见的运动学象分析为主。第七、八两章则分别比较详细地叙述X射线衍衬貌相方法在半导体晶体和器件以及在其它许多晶体方面的应用。每章之后给出有关的参考文献。书末附有对这门学科有用的几个附录,可供参考。

本书各章撰写人如下:

第一章 冯端(南京大学),梁静国、孙长德(北京大学)。

第二章 周衡南、冯端(南京大学)。

第三章 郭常霖(中国科学院上海硅酸盐研究所)。

第四章 许顺生、徐景阳(中国科学院上海冶金研究所)。

第五章 许顺生(中国科学院上海冶金研究所)。

第六章 姜小龙、杨传铮(中国科学院上海冶金研究所)。

第七章 杨传铮、徐景阳(中国科学院上海冶金研究所)。

第八章 崔树范、吴乾章(中国科学院物理研究所)。

有关单位中的一些同志提供了他们还没有发表的貌相照片,丰富了本书的内容,特此致谢。

许顺生 冯 端

1982年5月于上海

目 录

第一章 X射线衍射的动力学理论	1
§ 1.1 引言.....	1
§ 1.2 晶体中的波动方程.....	3
§ 1.3 波动方程的平面波解.....	5
§ 1.4 双光束近似与色散面.....	7
§ 1.5 双光束的波场.....	10
§ 1.6 吸收, Borrmann 效应与坡印廷矢量	17
§ 1.7 动力学衍射的普遍理论——高木方程组.....	21
§ 1.8 用 Riemann 函数求解满足高木方程的波场	26
§ 1.9 射线光学理论.....	30
§ 1.10 量子理论	34
参考文献.....	35
第二章 X射线衍衬成象理论	37
§ 2.1 电子射线与X射线衍衬象的对比.....	37
§ 2.2 完整晶体的衍衬成象分析.....	42
§ 2.3 晶体中层错的X射线衍衬象分析.....	55
§ 2.4 其它面缺陷的X射线衍衬象分析.....	63
§ 2.5 晶体具有等应变梯度时的衍衬象分析.....	71
§ 2.6 晶体中位错的X射线衍衬象分析.....	79
参考文献.....	92
附录A 布喇格情况下的衍射振幅与强度分布的推导...	93
附录B 多色辐射的X射线积分强度表达式.....	97
附录C 在有 USG 晶体中位移场二次式中 A 、 B 、 C 的 形式.....	99
附录D 关于合流超几何函数及其渐近表达式.....	100

第三章 X 射线衍衬貌相学的实验技术	103
§ 3.1 X 射线貌相术的衍射几何和分类.....	103
§ 3.2 X 射线衍衬貌相学的主要实验方法.....	104
§ 3.3 衍衬象的分辨率问题.....	129
§ 3.4 X 射线貌相术的各种改进型式.....	133
§ 3.5 实验技术.....	151
参考文献.....	155
第四章 X 射线双晶衍射仪	158
§ 4.1 X 射线双晶衍射仪的几何原理.....	158
§ 4.2 双晶衍射仪的反射能力和反射系数.....	163
§ 4.3 完整晶体和不完整晶体的积分反射.....	166
§ 4.4 双晶反射及摆动曲线的半峰宽.....	168
§ 4.5 晶体中动力学波场的示证.....	173
§ 4.6 双晶衍射仪的构造及调试.....	176
§ 4.7 双晶貌相术.....	179
§ 4.8 晶体中应变及弯曲的双晶衍射仪测量方法.....	182
§ 4.9 点阵常数精确测定的双晶衍射仪方法.....	194
参考文献.....	198
第五章 X 射线干涉仪	200
§ 5.1 X 射线干涉仪的原理.....	200
§ 5.2 X 射线干涉仪的型式.....	203
§ 5.3 X 射线三晶干涉仪中波场的传播.....	206
§ 5.4 X 射线干涉仪的应用.....	209
参考文献.....	212
第六章 貌相图中缺陷象的分析	214
§ 6.1 引言.....	214
§ 6.2 点缺陷——微缺陷.....	216
§ 6.3 线缺陷——位错.....	217
§ 6.4 面缺陷——二维缺陷.....	233
§ 6.5 体缺陷——三维缺陷.....	248

参考文献	253
第七章 在半导体晶体和器件工艺中的应用	255
§ 7.1 引言	255
§ 7.2 近完整半导体单晶生长过程的观察与分析	256
§ 7.3 无位错单晶中的微缺陷	261
§ 7.4 硅单晶中的氢致缺陷	267
§ 7.5 杂质的沉淀和偏析	270
§ 7.6 在晶片切磨抛工艺中的应用	275
§ 7.7 晶片弯曲度的测量	277
§ 7.8 器件工艺诱发缺陷的观察和器件质量的控制	281
§ 7.9 在外延工艺中的应用	286
§ 7.10 扩散的双晶摆动曲线研究	290
§ 7.11 多晶隔离的检查	295
§ 7.12 晶片表面薄膜引起的应变	296
§ 7.13 离子注入的研究	298
参考文献	304
第八章 在其它晶体研究中的应用	307
§ 8.1 引言	307
§ 8.2 氟化锂 (LiF) 光学晶体	307
§ 8.3 铁硅合金 (Fe-Si) 及其它金属晶体	308
§ 8.4 铌酸锂 (LiNbO_3) 和其它氧化物铁电体单晶	312
§ 8.5 钆镓石榴石 (GGG) 基片及其外延薄膜	316
§ 8.6 钇铝石榴石 (YAG) 晶体	319
§ 8.7 磷酸二氢钾 (KDP) 和 D-KDP 晶体	321
§ 8.8 水晶(α -石英)和 α - 碘酸锂 ($\alpha\text{-LiIO}_3$) 晶体	327
§ 8.9 钇铁石榴石 (YIG), 铽铁石榴石 (TbIG) 和 其 它熔盐法生长的晶体	339
§ 8.10 金刚石	342
§ 8.11 有机晶体	347
参考文献	349

附录(一)	常见的人工晶体和天然晶体的质量吸收系数和临界穿透行程.....	352
附录(二)	几种常用晶体的布喇格角 θ_B (度).....	355
附录(三)	核乳胶底板的处理方法.....	361
索 引		362

第一章 X 射线衍射的动力学理论

§ 1.1 引言

在劳厄, Friedrich 与 Knipping 于1912年发现晶体的X射线衍射现象之际, 劳厄就提出了一种简单的衍射理论来进行解释. 随后这种理论就称为运动学(或几何)衍射理论.

运动学衍射理论的特征在于只考虑每一原子与入射光束的交互作用. 完全忽略了晶体中其他原子集体散射效应引起的波场所造成的影响. 换言之, 它忽略了入射光束与诸衍射光束之间可能存在的复杂的交互作用. 这种理论的弱点是非常明显的, 它缺乏自治性, 也破坏了能量守恒定律: 这体现在当入射光束穿过晶体时, 尽管它在途径上已产生了衍射光, 但在理论上仍然认为入射光束的强度保持不变. 虽则如此, 由于通常实验条件下小晶体所产生的衍射光束强度甚小, 入射光束和衍射光束之间的交互作用很弱, 运动学理论还基本有效, 仍然被广泛应用, 特别是在X射线结构分析这一学科领域中. 一般的X射线晶体学或固体物理学教科书中所叙述的衍射理论, 多半属于运动学理论的范畴. 这里我们假定读者已经熟悉有关运动学衍射理论的基本内容.

运动学衍射理论的不足之处首先为理论物理学家所洞察, 早在1914年 Darwin 就首次提出了形式最简单的X射线动力学衍射理论^[1]. 他采用了物理光学的处理方法, 将产生布喇格反射的原子层划分为菲涅耳 (Fresnel) 带, 以求出入射光与反射光的位相关系, 然后考虑逐层原子的透射光束与反射光束之间相互消长应满足自治的条件, 从而求出了振幅的递推公式 (recurrence formula) 和晶体反射的摆动曲线 (rocking curve). 并在进一步的工作中探讨了动力学理论算出的积分强度和当时的实验数据存在显著分歧

的根源,指出了实际晶体的不完整性. Ewald 于 1916—1917 年间发表了一系列的论文^[2], 从更加微观的角度来发展动力学衍射理论: 他将晶体视为排列整齐的偶极子列阵, 在外加电磁波作用之下, 偶极子的振动被激发形成偶极子波, 这种偶极子波又进一步激发电磁波. 偶极子波与电磁波之间存在动力学交互作用应该满足自洽的条件. Ewald 的理论思想深刻, 内容丰富, 提出了一系列的重要概念和预言了许多重要现象, 全面奠定了动力学衍射理论的基础. 他阐明了入射波在晶体中的色散效应, 对于多光束条件下的衍射问题进行了一般性讨论, 着重处理了双光束条件下的衍射, 包括布喇格情况与劳厄情况, 对称反射与非对称反射; 首次引入了色散面 (dispersion surface) 的图象, 并发现了入射光束与衍射光束之间存在摆动式的能量交换, 命名为摆动解 (pendellösung), 这就预示了衍射干涉条纹 (pendellösung fringe) 的存在; 在他的理论中也蕴含了吸收晶体中可能存在异常透射效应. 但 Ewald 的理论深奥费解, 虽然获得物理学界的认可, 人们一直没有给予足够的重视. 在 1927 年电子衍射现象被发现以后, Bethe 随即提出了形式简明而内容完整的电子衍射的动力学理论^[3]. 到 1931 年劳厄也将 X 射线动力学衍射理论表示为类似的便于理解的形式^[4]: 即电磁波在电子密度作三维周期性分布的介质中的传播问题, 需要满足麦克斯韦方程组和具体的边界条件. 劳厄的理论就成为 X 射线动力学理论最通行的表述方式. 随后, 劳厄^[5], Zachariasen^[6] 和 James^[7] 又作了系统的总结和推广.

关于 X 射线动力学衍射现象的实验研究是起步较迟的. 关键性的实验是 Borrmann 于 1941 年发现了异常透射现象^[8]. 五十年代中, 高度完整的人造晶体 (锗、硅等) 的问世和 X 射线照相技术的发展, 对于动力学衍射现象的实验和理论研究起了很大的推动作用. 1959 年 Kato (加藤) 和 Lang 在实验中发现了 X 射线衍射干涉条纹, 但式样上和平面波理论所预言的不相同, 导致了加藤发展球面波衍射理论来解释^[10]. 到六十年代, 由于诠释晶体缺陷衍射象的实际需要, 使畸变晶体的动力学衍射理论得到了发展, 值得注

意的是 Darwin 的理论方法又得到了复兴,在电子衍射理论中,Howie-Whelan 的常微分方程组实质上是 Darwin 的递推公式在劳厄情况的变型^[11],它和畸变晶体的柱体近似相结合,基本上解决了晶体缺陷在双光束条件下的成象问题.高木于 1962 年提出了形式上与之有些相似的偏微分方程组^[12],可以处理有畸变的晶体和任意形状波阵面的人射光束的衍射问题.基于高木方程的理论称为动力学衍射的普遍理论,在 X 射线衍射象的诠释中也发挥了相当重要的作用.

上述的各种理论,本质上都是和光学中的波动光学相对应的,构成了动力学衍射理论的主流.1961 年 Penning 与 Polder 类比于几何光学的程函 (eikonal) 理论,提出了处理轻微畸变晶体衍射问题的射线光学理论^[13],这是 X 射线动力学理论的几何光学近似.近年来,栗山应用了量子场论的方法,发展了 X 射线动力学衍射的量子理论^[14],将波动理论和射线理论都归结为特定条件下的近似.虽则量子理论在实践中的意义究竟如何,尚待分晓,但总不失为理论发展的一个新动向.本章以讨论波动理论为主,重点介绍劳厄表述和高木的普遍理论,但也对射线理论和量子理论给予概括性的介绍.

关于 X 射线动力学衍射理论,James^[15], Batterman 与 Cole^[16], Authier^[17], Инденбом 与 Чуховский^[18] 和加藤^[19] 都写过重要评述性的总结,值得参考. Tanner 在其撰写及主编的有关 X 射线貌相术的两本专著中,也各有一章作了简明扼要的介绍^[20].最近 Pinsker 的 X 射线动力学衍射理论的专著,为这一领域提供了最详尽的参考资料^[21].

§ 1.2 晶体中的波动方程

我们可以根据电磁场的麦克斯韦方程组来推导描述晶体中 X 射线传播的波动方程,再求出它在三维周期性介质中的解.按照麦克斯韦方程组(采用 CGS 高斯单位制),设磁导率 $\mu = 1$, 电

导率 $\sigma = 0$, 电场强度 $\mathbf{E}$ 及磁场强度 $\mathbf{H}$ 分别满足

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1.1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (1.1b)$$

式 (1.1a) 中的 $\mathbf{E}$ 可以用电位移 $\mathbf{D}$ 及极化强度 $\mathbf{P}$ 来取代, 求得

$$\nabla \times (\mathbf{D} - 4\pi\mathbf{P}) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t},$$

对等式两端取旋度, 再利用式 (1.1b), 即得

$$\nabla \times \nabla \times (\mathbf{D} - 4\pi\mathbf{P}) = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}.$$

根据矢量恒等式

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{D} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{D}) - \nabla^2 \mathbf{D},$$

并考虑到 $\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho_0 = 0$ (设自由电荷密度 $\rho_0 = 0$), 可求得

$$\nabla^2 \mathbf{D} + \nabla \times \nabla \times (4\pi\mathbf{P}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0.$$

假设 $\mathbf{D}$ 的时间因子为 $\exp(2\pi i\nu t)$, 这里的 ν 为 X 射线的频率, 引入波矢量, 其数值等于 $K = |\mathbf{K}| = \nu/c$, 即可得

$$\nabla^2 \mathbf{D} + 4\pi^2 K^2 \mathbf{D} + 4\pi \nabla \times \nabla \times \mathbf{P} = 0. \quad (1.2)$$

令 χ 代表介质极化率的 4π 倍, 即 $\chi = \epsilon - 1$ (ϵ 为介电常数), 考虑到 X 射线频段中 ϵ 与 1 相差甚微 (小于 10^{-4}), 劳厄引入近似 $\chi \simeq 1 - \epsilon^{-1}$, 因而 $4\pi\mathbf{P} = (1 - \epsilon^{-1})\mathbf{D} \simeq \chi\mathbf{D}$, 代入上式, 就得到 X 射线传播的波动方程

$$\nabla^2 \mathbf{D} + 4\pi^2 K^2 \mathbf{D} + \nabla \times \nabla \times (\chi\mathbf{D}) = 0. \quad (1.3)$$

如果用 $\rho(\mathbf{r})$ 表示晶体中 $\mathbf{r}$ 处的电子密度, 极化率可以表示为

$$\chi(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\pi m \nu^2} \rho(\mathbf{r}), \quad (1.4)$$

式中 e, m 分别代表电子的电荷与质量, 由于 $\rho(\mathbf{r})$ 具有三维的周期性, 我们可以将 χ 展开为傅里叶级数:

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{g}} \exp - 2\pi i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (1.5)$$