

总主编 曹茂盛 刘世参 毛大立  
总主审 吴 林 翟玉春 王富耻

## 材料科学与工程系列教材(三)

房晓勇 刘竞业 杨会静 主编

# 固体物理学

哈尔滨工业大学出版社

## 内 容 简 介

《固体物理学》是材料科学与工程系列教材之一,主要阐述了固态物质的微观结构,组成固体的粒子之间的相互作用与运动规律,以及固体宏观物理特性与其粒子结构和运动之间的关系。全书共分7章,内容包括:晶体的结构,晶体的结合和弹性,晶格振动和晶体的热学性质,晶体结构中的缺陷,金属电子论基础,能带理论基础和能带结构分析等。

本书是高等学校材料科学与工程、应用物理、微电子、光电子等相关专业本科生教材,也可供相关专业科技人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

固体物理学/房晓勇等主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.2

材料科学与工程系列教材(三)

ISBN 7-5603-1976-9

I. 固… II. 房… III. 固体物理学—高等学校—教材 IV. 048

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 003847 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 15.5 字数 360 千字

版 次 2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1976-9/TB·42

印 数 1~4 000

定 价 20.00 元

# 序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材 9 种已于 1999 年陆续出版。编写本系列教材丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。为确保图书品位,体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大

学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等 22 所院校 100 余名专家学者,他们为本系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材编审委员会

2001 年 7 月

# 前 言

固体物理学是研究固态物质的微观结构,组成固体的粒子——原子、离子和电子等之间的相互作用与运动规律,以及固体宏观物理特性与其粒子结构和运动之间关系的一门学科,是物理学的一个重要分支。长期以来,固体物理学主要的研究对象是晶态固体,其研究范围包括:晶体的结构及其缺陷对物理性能的影响;金属、电介质和半导体的电学、热学、光学等物理特性与内在微观粒子状态之间的联系;极低温度下固体的超导电态和其他极端条件,如超高压、强辐射、强电场、强磁场等条件下的固体特性;结构相变和力学性能;固体的各类磁性及其根源;固体的光学特性等。固体物理学随着量子理论的创立和发展而迅速发展,已经成为许多现代科学与高新技术的基础。

本书是由哈尔滨工业大学出版社组织编写的《材料科学与工程系列教材》之一,考虑到涉及现代固体物理学前沿和应用的一些专题已经在系列教材中得以体现,所以,本书在内容选材上着重于固体物理学的基础,力图以较为简明的方式介绍固体物理学的基础理论及其应用。本书既可以作为材料物理等材料科学与工程类专业的本科生教材,也可以作为应用物理、微电子、光电子等非材料类各专业本科生的教材或学习参考书。

本书共7章,其中第1、2、3章由北京化工大学刘竞业编写,第4章由唐山师范学院杨会静编写,第5、6、7章由燕山大学房晓勇编写,最后由房晓勇对全书统编。在本书的编写和出版过程中,得到北京化工大学物理学与电子科学系、燕山大学应用物理系和材料科学与工程系列教材编审委员会的大力支持和帮助,在此表示深深的谢意。

由于编者水平有限,加之编写时间仓促,书中难免会有一些缺点和错误,恳请读者批评指正。

编者  
2003年2月

# 目 录

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 第 1 章 晶体的结构 .....         | (1)   |
| 1.1 晶体的特征 .....           | (1)   |
| 1.2 晶体的空间点阵 .....         | (3)   |
| 1.3 晶格的周期性 基矢的概念 .....    | (4)   |
| 1.4 密堆积 配位数 .....         | (9)   |
| 1.5 晶列 密勒指数 .....         | (10)  |
| 1.6 倒格子空间 .....           | (13)  |
| 1.7 晶体的对称性 对称操作 .....     | (16)  |
| 1.8 晶格结构的基本类型 .....       | (21)  |
| 1.9 晶体的 X 射线衍射 .....      | (23)  |
| 1.10 布里渊区 .....           | (29)  |
| 1.11 原子散射因子 几何结构因子 .....  | (32)  |
| 思考题 .....                 | (36)  |
| 习 题 .....                 | (37)  |
| 第 2 章 晶体的结合和弹性 .....      | (41)  |
| 2.1 原子的电负性 .....          | (41)  |
| 2.2 晶体的结合类型 .....         | (43)  |
| 2.3 结合力的一般性质 .....        | (47)  |
| 2.4 分子晶体的结合能 .....        | (50)  |
| 2.5 离子晶体的结合能 .....        | (53)  |
| 2.6 离子半径 .....            | (56)  |
| 2.7 原子晶体的结合 .....         | (58)  |
| 2.8 晶体的弹性 胡克定律 .....      | (62)  |
| 2.9 晶体中的弹性波 .....         | (66)  |
| 思考题 .....                 | (69)  |
| 习 题 .....                 | (70)  |
| 第 3 章 晶格振动和晶体的热学性质 .....  | (73)  |
| 3.1 原子链的振动 .....          | (73)  |
| 3.2 简正振动 声子 .....         | (82)  |
| 3.3 长波近似 .....            | (90)  |
| 3.4 晶格振动的热容理论 固体比热容 ..... | (95)  |
| 3.5 非简谐效应 .....           | (102) |
| 3.6 确定振动谱的实验方法 .....      | (107) |
| 3.7 晶格的自由能 .....          | (110) |
| 思考题 .....                 | (112) |

|                             |              |
|-----------------------------|--------------|
| 习 题 .....                   | (112)        |
| <b>第 4 章 晶体结构中的缺陷</b> ..... | <b>(116)</b> |
| 4.1 点缺陷 .....               | (116)        |
| 4.2 晶体中的扩散及其微观机理 .....      | (121)        |
| 4.3 色心 .....                | (125)        |
| 4.4 线缺陷 .....               | (127)        |
| 4.5 面缺陷 .....               | (134)        |
| 思考题 .....                   | (136)        |
| 习 题 .....                   | (136)        |
| <b>第 5 章 金属电子论基础</b> .....  | <b>(138)</b> |
| 5.1 自由电子气体模型 .....          | (138)        |
| 5.2 电子比热容的量子理论 .....        | (144)        |
| 5.3 逸出功 接触电势差 .....         | (149)        |
| 5.4 外场作用下的金属电子气 .....       | (154)        |
| 5.5 金属的电导率 .....            | (157)        |
| 5.6 金属的磁电效应 .....           | (161)        |
| 5.7 金属热导率 .....             | (164)        |
| 5.8 光学性质 .....              | (166)        |
| 5.9 自由电子气体模型的局限性 .....      | (169)        |
| 思考题 .....                   | (170)        |
| 习 题 .....                   | (171)        |
| <b>第 6 章 能带理论基础</b> .....   | <b>(173)</b> |
| 6.1 能带理论的基本假设 .....         | (173)        |
| 6.2 周期场中单电子状态的一般性质 .....    | (175)        |
| 6.3 近自由电子近似 .....           | (182)        |
| 6.4 紧束缚近似 .....             | (189)        |
| 6.5 能带计算的近似方法 .....         | (194)        |
| 思考题 .....                   | (203)        |
| 习 题 .....                   | (203)        |
| <b>第 7 章 能带结构分析</b> .....   | <b>(206)</b> |
| 7.1 电子运动的半经典模型 .....        | (206)        |
| 7.2 固体导电的能带理论 .....         | (210)        |
| 7.3 磁场作用下的电子运动 .....        | (215)        |
| 7.4 费米面的构造 .....            | (220)        |
| 7.5 费米面的测量 .....            | (224)        |
| 7.6 光电子谱研究能带结构 .....        | (227)        |
| 7.7 一些金属的能带结构 .....         | (230)        |
| 思考题 .....                   | (234)        |
| 习 题 .....                   | (234)        |
| <b>参考文献</b> .....           | <b>(238)</b> |

# 第 1 章 晶体的结构

固体物质分为晶体和非晶体。晶体的结构和特性决定了它在现代科学技术上有着极其广泛的应用。因此,固体物理学是以晶体作为主要的研究对象。

本章首先说明晶体的共性,并在此基础上对晶体的性质进行介绍;然后从晶格的周期性出发,阐述晶格结构中一些基本的几何性质;最后对 X 射线衍射揭示晶体结构的基本理论和方法作必要的介绍。

## 1.1 晶体的特征

不同原子构成的晶体具有不同的性质,即使同种原子构成的晶体,由于结构不同,其性质也会有很大的差别。这说明,各种不同的晶体具有各自不同的特性。尽管如此,在不同的晶体之间,仍存在着某些共同的特征,这主要表现在以下几个方面。

### 1.1.1 长程有序

具有一定熔点的固体称为晶体,常见的金属、岩盐等均为晶体。用金相显微镜可以观察到组成金属的许多小晶粒。而用 X 射线衍射方法对构成金属的小晶粒进行研究表明,在这些尺寸为微米量级的小晶粒内部,原子的排列是有序的。在晶体内部呈现的这种原子的有序排列,称为长程有序。长程有序是晶体材料具有的共同特征。在熔化过程中,晶体长程有序解体时对应着一定的熔点。

晶体分为单晶体和多晶体。单晶体是个凸多面体,围成这个凸多面体的面是光滑的,称为晶面。在单晶体内部,原子都是规则地排列的;而由于多晶体是由许多小单晶(晶粒)构成的,所以仅在各晶粒内原子有序排列,不同晶粒内的原子排列是不同的。

### 1.1.2 解理性

发育良好的单晶体,外形上最显著的特征是晶面有规则地配置。一个理想完整的晶体,相应的晶面具有相同的面积。晶体外形上的这种规则性是晶体内部分子(原子)之间有序排列的反映。

晶体具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质,这种性质称为晶体的解理性,相应的晶面称为解理面。

### 1.1.3 晶面角守恒

由于生长条件的不同,同一种晶体外形会有一定的差异。例如,岩盐(氯化钠)晶体的

外形可以是立方体或八面体,也可以是立方和八面混合体,如图 1-1 所示。这说明,晶面的大小和形状受晶体生长条件的影响,它们不是晶体品种的特征因素。

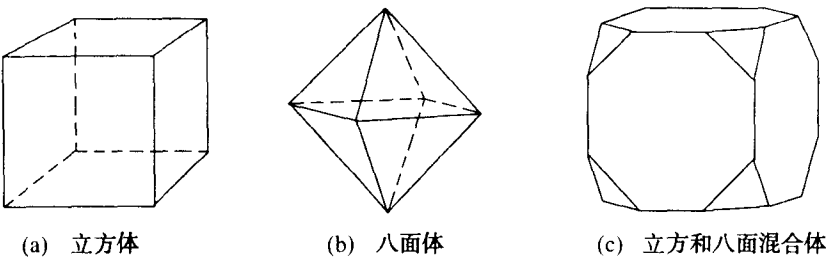


图 1-1 氯化钠晶体的若干外形

虽然同一种晶体由于生长条件不同而使其外型可能不同,但相应的两晶面之间的夹角却总是恒定的。即每一种晶体不论其外形如何,总具有一套特征性的夹角。例如,图 1-2 所示的石英晶体的  $mm$  两面间的夹角总是  $60^{\circ}0'$ ,  $mR$  两面间的夹角总是  $38^{\circ}13'$ ,  $mr$  两面间的夹角总是  $38^{\circ}13'$ 。这说明,属于同一品种的晶体,两个对应晶面之间的夹角恒定不变,这一规律称为晶面角守恒定律。显然,同一品种晶体的晶面间夹角的恒定不变,是由其内部结构相同所决定的。

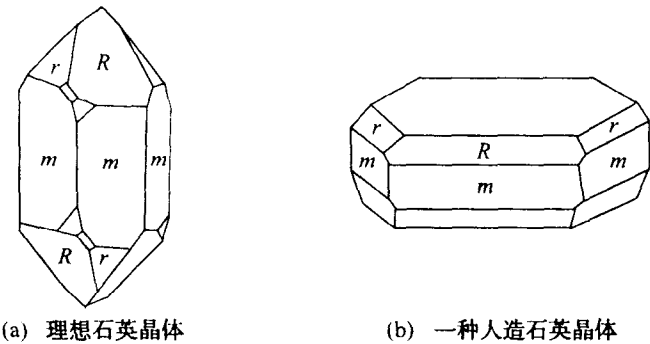


图 1-2 石英晶体的不同外形

因为晶面之间的相对方位是晶体的特征因素,所以,通常用晶面法线的取向来表征晶面的方位,而以法线间夹角来表征晶面间的夹角(两个晶面法线间的夹角是这两个晶面夹角的补角)。

1.1.4 各向异性

晶体的物理性质在不同方向上存在着差异,这种现象称为晶体的各向异性。晶体的晶面往往排列成带状,晶面间的交线(称为晶棱)互相平行,这些晶面的组合称为晶带,晶棱的共同方向称为该晶带的带轴。例如,图 1-2 中石英的  $m$  面构成一个晶带,晶带的带轴是石英的一个晶轴,即  $c$  轴。由于各向异性,在不同带轴方向上,晶体的物理性质是不同的。

晶体的各向异性是晶体区别于非晶体的重要特性,因此对于一个给定的晶体,其弹性

常数、压电常数、介电常数、电阻率等一般不再是一个确定的常数,通常要用张量来表述。

## 1.2 晶体的空间点阵

晶体是由一种或多种原子构成的,原子的种类越多,其结构就越复杂。但是,晶体结构的复杂性并不影响其长程有序的共性的存在,19世纪布喇菲提出的空间点阵学说就是对长程有序的有效描述。按照空间点阵学说,晶体内部结构是由一些相同的点在空间规则地作周期性无限分布所构成的系统,这些点的总体称为点阵。

布喇菲空间点阵学说准确地反映了晶体结构的周期性,它可以概括为以下四个要点。

1. 空间点阵的点代表了结构中相同的位置,称为结点。如果晶体是由完全相同的一种原子所组成的,则结点一般代表原子周围相应点的位置,也可以是原子本身的位置。若晶体由多种原子组成,通常把由这几种原子构成晶体的基本结构单元称为基元。一般地,结点既可以代表基元中任意的点,也可以代表基元的重心。这是因为,每个基元中相应点所代表的位置是相同的,而所有基元的重心(图 1-3)在结构中的位置也是相同的。

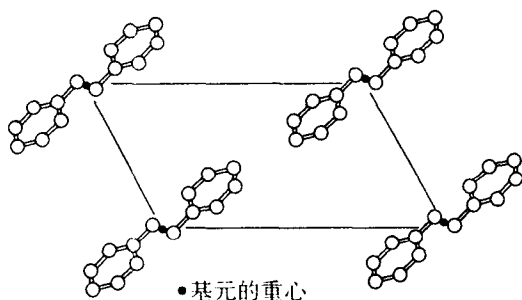


图 1-3 结点示意图

2. 空间点阵学说准确地描述了晶体结构的周期性。由于晶体中所有的基元完全等同,所以,整个晶体的结构可以看做是由基元沿空间三个不同方向,各按一定周期平移而构成的。一般地,晶体在同一方向具有相同的周期,在不同方向上具有不同的周期。另外,由于结点代表了结构中情况相同的位置,因此,任意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周围的情况则是不相同的。

3. 沿三个不同方向,通过点阵中的结点可以作许多平行的直线族和平行的晶面族,使点阵形成三维网格。这些将结点全部包括在其中的网格称为晶格,如图 1-4 所示。由晶格可知,某一方向上相邻两结点之间的距离即是该方向上的周期。可取一个以结点为顶点、边长分别为三个不同方向上的平行六面体作为重复单元来反映晶格的周期性。这个体积最小的重复单元称为固体物理学原胞,简称为原胞。在同一晶格中原胞的选取不是惟一的,但它们的体积都相等。

结晶学要求在反映周期性的同时,还要表述每种晶体特殊的对称性,因而所选取的重复单元的体积不一定最小,结点不仅可以在顶角上,通常还可以在体心或面心上。这种重

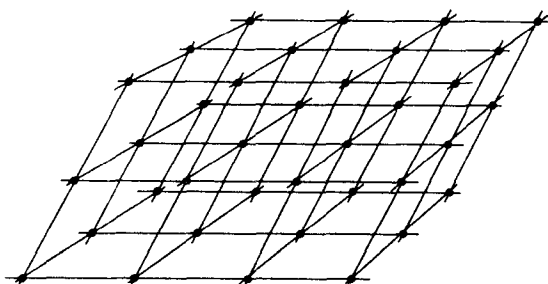


图 1-4 晶体的网格

复单元称为布喇菲原胞或结晶学原胞,简称为晶胞。晶胞的选取必须保证其边长为一个周期,并各沿三个晶轴的方向。

4. 结点的总体称为布喇菲点阵,或布喇菲格子。布喇菲格子中,每点周围的情况都一样。如果晶体由完全相同的一种原子组成,且基元中仅包含一个原子,则相应的网格就是布喇菲格子,与结点所组成的相同。

## 1.3 晶格的周期性 基矢的概念

本节讨论晶格周期性的表述方式,同时介绍固体物理学和结晶学选取原胞的方法。为方便起见,首先对一维情况进行分析。

### 1.3.1 一维布喇菲格子

一维布喇菲格子是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均为  $a$ 。为了更好地反映周期性,重复单元取为一个原子加上原子周围长度为  $a$  的区域,这就是原胞。在一维情况下,重复单元的长度矢量称为基矢,通常用以某原子为起点,相邻原子为终点的有向线段  $a$  表示,如图 1-5(b)所示。由于基矢两端各有一个同相邻原胞所共有的原子,因此每个原胞只有一个原子,并且每个原子的周围情况都一样。若用  $\Gamma(x)$  代表晶格内任一点  $x$  处的一种物理性质,则一维布喇菲格子的周期性可用数学式表述为

$$\Gamma(x + na) = \Gamma(x) \quad (1-1)$$

式中,  $a$  是周期,  $n$  是整数。式(1-1)说明,原胞中任一处  $x$  的物理性质,同另一原胞相应处的物理性质相同。例如,在图 1-5(a)中,距 0 点  $x$  处的情况同距 3 点  $x$  处的情况完全相

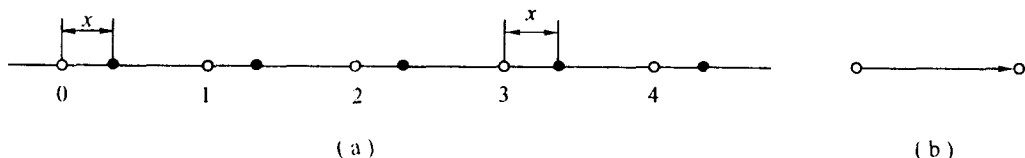


图 1-5 一维布喇菲格子

同。

1.3.2 一维复式格子

如果晶体基元中包含两种或两种以上的原子,则每个基元中,相应的同种原子各自构成与结点相同的网格,这些网格之间有相对的位移,从而形成了所谓的复式格子。显然,复式格子是由若干个相同的布喇菲格子相互位移套构而成的。下面以由两种原子构成的晶体为例,说明一维复式格子的情况。

设 A、B 两种原子组成一维无限周期性点列,原子 A 形成一个布喇菲格子,原子 B 也形成一个布喇菲格子。按照晶格周期性的要求,这两个布喇菲格子具有相同的周期  $a$ ,且两个布喇菲格子互相之间错开一个距离  $b$ ,如图 1-6(a)所示。这个复式格子的原胞,既可以如图 1-6(b)所示,在原胞的两端各有一个原子 A,也可以如图 1-6(c)所示,在原胞的两端各有一个原子 B。这两种表示的基矢均为  $a$ ,原胞中各含一个原子 A 和一个原子 B;此外,对 A、B 周围情况的表达也是一致的,只要按周期性规律重复下去,所得出关于 A 或 B 的情况都是一样的。对于由  $n$  种原子所构成的一维晶格,每个原胞包含  $n$  个原子。

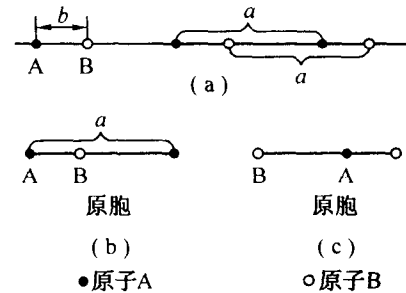


图 1-6 一维复式格子

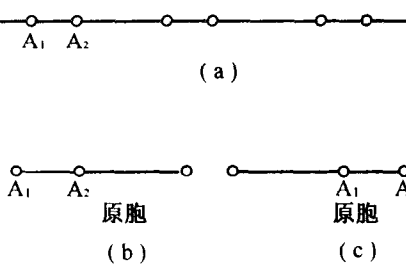


图 1-7 两种原子组成的复式格子

需要注意的是,在由同一种原子构成的晶体中,原子周围的情况并不一定完全相同,这样的晶格,并不是布喇菲格子,而是复式格子。如果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,只有这样,才能反映原子周围两类不同的情况,更好地表述晶格周期性的特征。例如在图 1-7(a)中,由 A 原子所组成的一维晶格,左右两边的间距不等,即  $A_1$  周围情况和  $A_2$  周围情况不同。这样晶格的原胞如图 1-7 的 (b)或(c)所示,每个原胞中包含两个原子, $A_1$  和  $A_2$  组成一个基元。

对于一维复式格子,每个原胞内部及其周围的情况相同,式(1-1)仍能概括这种晶格周期性的特征。

1.3.3 三维情况

从上面的讨论可以看出:对于布喇菲格子,每个最小的重复单元包含一个原子;对于复式格子,每个最小的重复单元包含两个或多个原子。这种最小的重复单元就是原胞。自然,也可以选取最小重复单元的几倍,作为原胞。需要注意,布喇菲格子的基本特征是所有原子周围的情况均相同,至于原胞中包含几个原子,则取决于选取原胞的要求。对于一维情况,因不涉及对称性问题,取最小重复单元的几倍作为原胞,并没有实际意义。但是,对于三维情况,为了同时反映对称性,结晶学中常取最小重复单元的几倍作为原胞,因

此,结点就不仅可以在原胞的顶角上,也可以在体心或面心上。结晶学中,原胞的边在晶轴方向,边长等于该方向上的一个周期,代表原胞三个边的矢量称为结晶学原胞的基矢,简称晶胞的基矢。

在固体物理学中通常只选取反映晶格周期性的原胞,原胞是最小的重复单元。因此,对于布喇菲格子,固体物理学中的原胞只包含一个原子;对于复式格子,原胞中所包含的原子数目正是每个基元中原子的数目。

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。如果没有其他的规定,最小重复单元的三边的取向和长度可以是多种多样的。即使在这种情况下,晶格的周期性还是能够用式(1-1)的形式来表述。设  $\mathbf{r}$  为重复单元中任一处的位矢,  $\Gamma$  代表晶格中任一物理量,则

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) \quad (1-2)$$

式中,  $l_1$ 、 $l_2$  和  $l_3$  是整数,  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$  和  $\mathbf{a}_3$  是重复单元的边长矢量,即相关方向上的周期矢量。式(1-2)表明,一个重复单元中任一处  $\mathbf{r}$  的物理性质,同另一个重复单元相应处的物理性质相同。

注意,在式(1-2)中,不要把  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  理解为基矢,因为这里说的任意重复单元并不一定是所要求的原胞。结晶学中,原胞是按对称性的特点来选取的,基矢在晶轴方向。固体物理学中选取的原胞也不是任意的重复单元,基矢的方向和晶轴的方向有一定的相对取向。只有重复单元是原胞时,式(1-2)中的  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  才是基矢。在本书中,一般用  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  表示原胞的基矢,而用  $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$  表示晶胞的基矢。

#### 1.3.4 立方晶系原胞的选取

结晶学中,属于立方晶系的布喇菲原胞有简立方、体心立方和面心立方三种,如图1-8所示。立方晶系的三个基矢长度相等,且互相垂直,即  $a = b = c$ ,  $\mathbf{a} \perp \mathbf{b}$ 、 $\mathbf{b} \perp \mathbf{c}$ 、 $\mathbf{c} \perp \mathbf{a}$ 。这些布喇菲原胞的基矢沿晶轴方向,取晶轴作为坐标轴,用  $\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{k}$  表示坐标系的单位矢量。下面对这三种原胞按固体物理学取原胞的方法分别讨论。

##### 1. 简立方

原子在边长为  $a$  的立方体原胞的8个顶角上,其他部分没有原子,显然原胞是最小的重复单元。因为每个原子为8个原胞所共有,对一个原胞的贡献只有1/8;原胞8个顶点上的原子对一个原胞的贡献恰好是一个原子,这种布喇菲原胞只包含一个原子,即一个简立方原胞对应点阵中的一个结点。因此,原胞的基矢为

$$\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}, \quad \mathbf{a}_3 = a\mathbf{k} \quad (1-3)$$

由图1-8(a)可知,对于简立方,原胞和晶胞是一致的,即  $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}$ ,  $\mathbf{a}_2 = \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{a}_3 = \mathbf{c}$ 。

##### 2. 体心立方

除晶胞的立方体顶角上有原子外,还有一个原子在晶胞立方体的中心,故称为体心立方。通过体心立方结构沿对角线的平移,可知顶角和体心上原子周围的情况相同。由于晶胞中包含两个原子,而固体物理要求布喇菲格子原胞中只包含一个原子,因此原胞采用如图1-9(a)的方法选取。按此取法,基矢  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  为

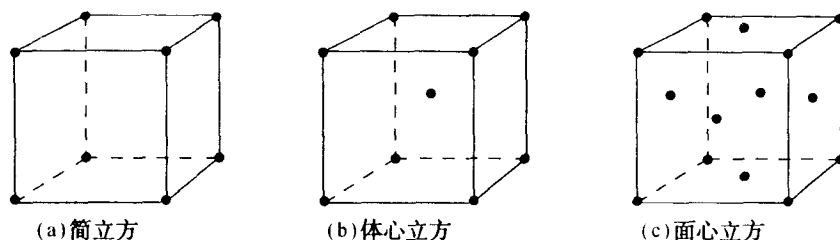


图 1-8 立方晶系布喇非原胞

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{2}(-a + b + c) = \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 = \frac{1}{2}(a - b + c) = \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 = \frac{1}{2}(a + b - c) = \frac{a}{2}(i + j - k) \end{cases} \quad (1-4)$$

原胞的体积为

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{2} a^3$$

这里,  $a$  是晶胞的边长, 又称晶格常数。因为晶胞包含两个原子或对应两个格点, 原胞包含一个原子或对应一个格点, 因而原胞体积为晶胞体积的一半是很容易理解的。

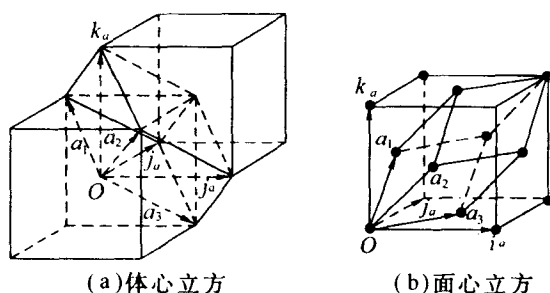


图 1-9 固体物理学中原胞选取示例图

### 3. 面心立方

这种结构除顶角上有原子外, 在晶胞立方体六个面的中心处还有 6 个原子, 故称为面心立方。沿面的对角线平移面心立方结构, 可以证明面心处原子与顶角处原子周围的情况相同。每个面为两个相邻的晶胞所共有, 因此面心立方的晶胞具有 4 个原子。面心立方结构的固体物理学原胞取法如图 1-9(b) 所示, 原来面心立方的 6 个面心原子和 2 个顶角原子构成了所取原胞的 8 个顶角原子, 其基矢为

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{2}(b + c) = \frac{a}{2}(j + k) \\ a_2 = \frac{1}{2}(c + a) = \frac{a}{2}(k + i) \\ a_3 = \frac{1}{2}(a + b) = \frac{a}{2}(i + j) \end{cases} \quad (1-5)$$

所取原胞的体积  $\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4} a^3$ , 原胞中只包含一个原子。

### 1.3.5 立方晶系中的复式格子

为了熟悉上述晶体结构的描述方法,再列举立方晶系中几种非常重要的复式格子的实际晶体结构。

#### 1. 氯化钠结构

氯化钠( $\text{NaCl}$ )是一种典型的离子晶体,由钠离子( $\text{Na}^+$ )和氯离子( $\text{Cl}^-$ )结合而成,它的晶胞如图 1-10 所示。从图中可以看出,如果只看  $\text{Na}^+$ ,它构成面心立方格子;同样, $\text{Cl}^-$ 也构成面心立方格子。这两个面心立方点阵交错排列而构成氯化钠结构。

氯化钠结构的原胞取法,可以按  $\text{Na}^+$  的面心立方格子选基矢,原胞的顶角上为  $\text{Na}^+$ ,而内部包含一个  $\text{Cl}^-$ ,如取钠离子的位置为原点,则氯离子的位置在原胞中心  $\frac{a}{2}(i+j+k)$  处。所以这个原胞中包含一个  $\text{Na}^+$  和一个  $\text{Cl}^-$ 。如果按  $\text{Cl}^-$  的面心立方格子选基矢,会得同样的结果。由于钠离子周围情况都相同,而氯离子周围情况也都相同,因此可以将格点取在任一种离子上,而任一种离子构成的格子都是面心立方,所以称氯化钠结构为面心立方晶体结构。

#### 2. 氯化铯结构

另一种典型的离子晶体是氯化铯( $\text{CsCl}$ ),由图 1-11 可以看出,氯化铯型结构是复式格子,它由两个简立方布喇菲格子沿立方体空间对角线位移  $1/2$  长度套构而成。在晶胞立方体的顶角上是  $\text{Cl}^-$ ,而在体心上是  $\text{Cs}^+$ 。如取氯离子的位置为原点,则铯离子在立方中心  $\frac{a}{2}(i+j+k)$  处。如立方体顶角上取为  $\text{Cs}^+$ ,体心上是  $\text{Cl}^-$ ,也是一样的。因为氯离子周围情况都相同,可以把格点取在氯离子上,对铯离子亦然。由格点构成的最小重复单元为简立方,因此称氯化铯结构为简立方晶体结构。

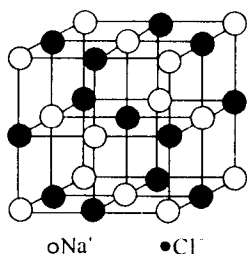


图 1-10 氯化钠结构

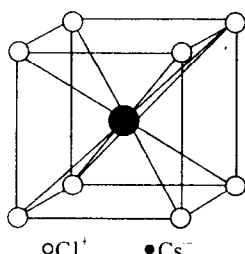


图 1-11 氯化铯结构

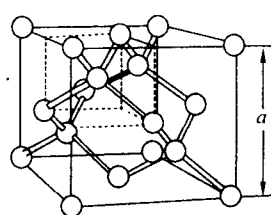


图 1-12 金刚石结构

#### 3. 金刚石结构

金刚石晶体是由碳原子构成的两个面心立方点阵沿晶胞立方结构的对角线移动  $1/4$  对角线长度而构成的。由此看来,金刚石虽由一种原子构成,但由于相邻两原子周围的情况不同,所以金刚石结构不是布喇菲格子。金刚石结构的晶胞如图 1-12 所示,在一个面心立方原胞内还有四个原子,分别位于四个空间对角线的  $1/4$  处,即每个原子有四个最邻近的原子,这四个最邻近原子处在正四面体的顶角上。立方体的顶角及面心上的碳原子

周围情况和对角线上四个碳原子的不同,因此,金刚石结构是个复式格子,它由两个面心立方的晶胞沿其空间对角线位移  $1/4$  长度套构而成。这里,固体物理学原胞的取法同面心立方布喇菲原胞的取法相同,原胞中包含两个不等价的碳原子。重要的半导体材料,如单晶锗、单晶硅等的结构和金刚石的结构相同。

立方系的硫化锌也具有与金刚石类似的结构,其中硫和锌分别组成面心立方的布喇菲格子而沿空间对角线位移  $1/4$  长度套构而成。另外,许多重要的化合物半导体,如锑化铟、砷化镓、磷化铟等与硫化锌结构相同,这样的结构统称闪锌矿结构。

## 1.4 密堆积 配位数

### 1.4.1 密堆积

阿羽依最初研究晶体结构时,提出了晶体是由一些相同的“实心基石”有规则地堆积而成的模型。这种观点虽然与物质结构的微粒性相矛盾,但由于它形象地描述了晶体内部的规则性特点,因此,目前人们仍采用这种堆积模型来描述简单的晶格结构。

粒子在晶体中的平衡位置处结合能最低,因此粒子在晶体中的排列应该采取尽可能的紧密方式。晶体中粒子排列的紧密程度,可以用粒子周围最近邻的粒子数来表述,这个数称为配位数。显然,粒子排列的愈紧密,配位数应该愈大。

下面我们讨论晶体中最大的配位数和可能的配位数的数目。如果晶体是由同种原子组成,且原子被视为刚性小球,则这些全同小球最紧密的堆积称为密堆积。密堆积所对应的配位数,就是晶体结构中最大的配位数。

### 1.4.2 密堆积结构

全同小球要构成密堆积方式,可以这样考虑:先把一些全同小球平铺在平面上,使这些球相切。其中,任一个球都和 6 个球相切,每三个相切的球的中心构成一等边三角形,且每个球的周围有 6 个空隙,这样由原子构成的一层平面,称为密排面。第二层也是同样的密排面,但要注意的是由于在每个球周围同一平面上只有相间的 3 个空隙的中心,第二层的小球要放在第一层相间的 3 个空隙里,这会构成又一个等边三角形。第二层的每个球和第一层相应位置的三个球紧密相切。第三层也为密排面,但第三层的堆法有两种,从而决定了密堆积结构有以下两种:

#### 1. 六角密积

由上面的讨论可知,要形成密堆积,各原子层均应为密排面,且原子球心必须与相邻原子层的空隙相重合。如果把第三层的球放在第二层的 3 个相间的空隙内,并且沿竖直方向观察使第三层球与第一层球平行吻合,如图 1-13(a)所示。第四层与第二层也满足平行吻合。这样每两层为一组,规则地堆积下去,形成了垂直方向是个 6 度旋转反演轴的晶体结构,参见图 1-23(c),这种结构称为六角密积。

#### 2. 立方密积

如果把第三层放在第二层 3 个相间的空隙内,但第三层的球是放在第二层的其他 3 个

没有被第一层占据的空隙上面,所以第三层的球不在第一层球的顶上,如图 1-13(b)所示,而第四层的球则完全按第一层排列,即与第一层平行吻合。这样每三层为一组规则地堆积下去,形成面心立方结构,这种结构称为立方密积。层面的垂直方向是个 3 度旋转反演轴,参见图 1-23(a),该轴恰是立方体的空间对角线。



图 1-13 密堆积

### 1.4.3 最大配位数

无论六角密积还是立方密积,每个球在同一层内与 6 个球相切,又与上下层的 3 个球相切,所以每个球最近邻的球数是 12,即晶体结构中最大的配位数为 12。

如果晶体不是由同一种原子构成,那么相应小球的体积不等,从而不可能形成密积结构,因此配位数一定小于 12。考虑到周期性和对称性的特点,晶体不可能具有配位数 11、10 和 9,所以,次一个配位数应该是 8。晶体的配位数也不可能是 7,因此,再次一个配位数应是 6。同理,晶体的配位数也不可能是 5,则下一个配位数是 4,为四面体。配位数是 3 的为层状结构,而配位数是 2 的则为链状结构。

以上的考虑是基于粒子间相互作用为球对称的假设。如果相互作用不是球对称,则粒子根本不能看做小球,但关于配位数的概念仍然适用,且晶体中最高的配位数仍是 12,以下的配位数依次是 8、6、4、3、2。

## 1.5 晶列 密勒指数

### 1.5.1 晶列 晶列指数

由于布喇非格子的所有格点周围情况均相同,因而可以通过任何两个格点连一直线,这样的直线称为晶列,如图 1-14所示。显然,任一晶列包含无限个相同的格点,且格点的分布具有周期性。通过任何其他格点都有一晶列与所述晶列平行,且它们具有相同的周期。根据晶列的特点,在一个平面内,相邻晶列之间的距离一定相等。另外,通过一个格点可以得到无限多个晶列,其中每一晶列都有一族平行的

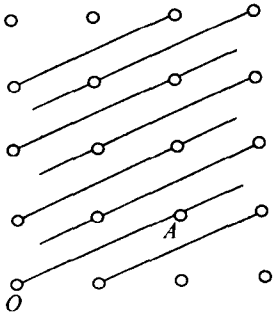


图 1-14 晶列