



高等学校电子信息类规划教材



固体物理基础

(第二版)

曹全喜 雷天民 黄云霞 李桂芳 张茂林 编著



西安电子科技大学出版社
<http://www.xduph.com>

西安电子科技大学教材建设基金项目

21 世纪高等学校电子信息类规划教材

固体物理基础

(第二版)

曹全喜 雷天民 黄云霞 李桂芳 张茂林 编著

西安电子科技大学出版社

内 容 简 介

本书主要介绍了晶体结构、晶体的结合、晶格振动、固体电子论、固体能带论、晶体中的缺陷、晶体的导电性、固体的介电性等固体物理学领域的基本内容,也是进一步学习半导体物理、电介质物理、磁性材料等课程的基础。

本书可作为电子科学与技术、材料科学与工程、光信息科学与技术、微电子学、应用物理学等专业的本科学生的专业基础课程教材,也可以作为相关专业工程技术人员的参考书和自学用书。

图书在版编目(CIP)数据

固体物理基础/曹全喜等编著. —2版. —西安:西安电子科技大学出版社,2017.6

21世纪高等学校电子信息类规划教材

ISBN 978-7-5606-4492-9

I. ①固… II. ①曹… III. ①固体物理学—高等学校—教材 IV. O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 115943 号

策 划 云立实

责任编辑 云立实

出版发行 西安电子科技大学出版社(西安市太白南路2号)

电 话 (029)88242885 88201467 邮 编 710071

网 址 www.xduph.com 电子邮箱 xdupfb001@163.com

经 销 新华书店

印刷单位 陕西大江印务有限公司

版 次 2017年6月第2版 2017年6月第4次印刷

开 本 787毫米×1092毫米 1/16 印 张 22

字 数 523千字

印 数 9001~12000册

定 价 40.00元

ISBN 978-7-5606-4492-9/O

XDUP 4784002-4

如有印装问题可调换

本社图书封面为激光防伪覆膜,谨防盗版。

前 言

固体物理学是物理学的重要分支,主要研究固体的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系。近几十年来固体物理学的发展十分迅速,已形成了晶体学、晶格振动动力学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、压电物理学、铁电物理学、低温物理学、表面物理学、超导物理学以及低维物理学等分支学科,而且,新的分支尚在不断产生。固体物理学的概念、方法和实验技术还在向相邻的学科渗透,尤其有力地促进了材料科学和器件物理等学科的发展,固体物理学已成为新材料、新器件的“生长点”。

固体是包含 10^{23} 数量级个粒子的复杂的多体系统,种类繁多,内容丰富。学生在学习固体物理时会感到思路跳跃,线条不清晰,常常摸不着头脑,有种杂乱的感觉。本书注重使学生能迅速建立相关问题清晰的物理图像,不迷失在过于繁杂的计算中去,让学生在在学习固体物理知识的过程中,逐渐体会前辈物理学家发现问题、分析问题和解决问题的思维方法和思维过程。例如,在提出布洛赫电子费米气、声子气模型时使用“类比、移植”的方法,在此过程中使学生“潜移默化”地逐渐体会固体物理的直觉和想象力。

本课程的起点是学生已有了热力学与统计物理、量子力学的基础。在本课程中继续引导学生在已有知识的基础上从宏观到微观两个方面分析固体(主要是晶体)的内部结构、振动、缺陷及其运动规律,以及固体材料的性质,重点是固体的电学性质。在教学过程中从最简单的模型开始,逐渐加以丰富和完善,在此过程中添加的每一个因素均带来新的物理结果,使学生对相关物理问题的解决有一个“循序渐进”的过程。

本书是作为电子科学与技术、材料科学与工程、光信息科学与技术、微电子学、应用物理学等专业的本科专业基础课程教材而编写的,授课的建议学时为 60~76 学时,某些内容可以由学生自学。为帮助学生复习和抓住本章的核心内容,每章末均有小结,并有精心挑选的思考题和习题。各章中的阅读材料(在目录中以 * 标示)希望能起到扩大学生知识面的作用。

本书由西安电子科技大学和西安交通工程学院的老师共同编著,其中第 1、2 章由黄云霞副教授执笔,第 6 章由李桂芳副教授执笔,第 4、7 章由雷天民教授执笔,第 8 章由张茂林副教授执笔,第 3、5 章由曹全喜教授执笔,全书由曹全喜教授统稿。

在本书的编写过程中,参考了大量的书籍和文献资料,这里谨向这些书籍和资料的作者们表示感谢。

由于水平有限,时间较仓促,书中的错误和不妥之处在所难免,恳请专家和老师们批评指正。

本书的编写和出版得到“西安电子科技大学教材建设基金”的资助。

编著者

2017 年 4 月

目 录

第 1 章 晶体结构	1	1.6.4 六角晶系的晶向指数和 晶面指数	36
1.1 晶体的宏观特性	1	1.7 晶体的倒格子与布里渊区	37
1.2 晶体的微观结构	3	1.7.1 倒格子基矢	37
1.2.1 空间点阵与基元	4	1.7.2 布里渊区	39
1.2.2 初基原胞	5	1.7.3 典型晶格的倒格子与 布里渊区的例子	40
1.2.3 惯用原胞	6	1.8 晶体中的 X 光衍射	43
1.2.4 威格纳-赛兹原胞	6	1.8.1 概述	43
1.3 晶体的基本类型	7	1.8.2 衍射波的振幅与强度	43
1.3.1 二维晶格	7	1.8.3 决定散射的诸因素	44
1.3.2 三维晶格	7	1.8.4 产生衍射极大的条件	46
1.3.3 晶系	11	1.8.5 布拉格定律	47
1.4 典型的晶体结构	12	1.8.6 劳厄方程	47
1.4.1 氯化钠结构	13	1.8.7 厄瓦尔德反射球	48
1.4.2 氯化铯结构	15	* 1.9 非晶态材料的结构	48
1.4.3 金刚石结构	16	* 1.10 准晶态	49
1.4.4 闪锌矿结构	17	* 1.11 群与晶体点阵的分类	51
1.4.5 密堆积结构	17	1.11.1 群的概念	51
1.4.6 纤维锌矿结构	21	1.11.2 7 个晶系和 14 种空间点阵	52
1.4.7 钙钛矿结构	21	1.11.3 晶体结构的 32 种点群和 230 空间群	57
1.4.8 方解石结构	22	本章小结	59
1.4.9 黄铁矿结构	22	思考题	60
1.4.10 红镍矿和金红石结构	23	习题	61
1.4.11 尖晶石结构	23	参考文献	62
1.4.12 刚玉结构	25	第 2 章 晶体的结合	63
1.4.13 石榴石结构	25	2.1 内能函数与晶体的性质	63
1.5 晶体的对称性	29	2.1.1 内能函数	63
1.5.1 旋转对称性	30	2.1.2 晶体的性质	73
1.5.2 中心反演对称性	30	2.2 离子结合	76
1.5.3 镜像操作	30	2.2.1 离子结合的定义和特点	76
1.5.4 旋转反演操作	31	2.2.2 离子晶体的结合能	76
1.5.5 螺旋操作	32	* 2.2.3 马德隆常数的计算	79
1.5.6 滑移反映操作	33	2.3 共价结合	80
1.6 晶面和晶面指数	33		
1.6.1 格点指数	33		
1.6.2 晶向指数	34		
1.6.3 晶面指数	35		

2.3.1 共价结合的定义	80	思考题	151
2.3.2 共价键的特性	85	习题	152
2.3.3 共价结合的内能	86	参考文献	153
2.4 金属结合	86		
2.5 范德瓦尔斯结合	88	第4章 固态电子论基础	154
2.6 氢键结合	90	4.1 经典自由电子论	155
2.7 晶体结合的规律性	91	4.1.1 经典自由电子论	155
本章小结	94	4.1.2 欧姆定律的解释	156
思考题	96	4.1.3 维德曼—夫兰兹定律的解释	156
习题	96	4.1.4 经典自由电子论的缺陷	157
参考文献	97	4.2 费米分布函数与费米能级	158
第3章 晶格振动	98	4.2.1 自由电子的能级和能态密度	158
3.1 一维单原子晶格的振动	98	4.2.2 费米分布函数	160
3.1.1 物理模型与运动方程	98	4.2.3 费米能及其相关物理量	163
3.1.2 玻恩—卡曼周期性边界条件	101	4.3 索末菲自由电子气模型	165
3.1.3 关于格波的讨论	102	4.3.1 索末菲自由电子气模型	165
3.2 一维双原子链的晶格振动	105	4.3.2 自由电子气的热容	165
3.2.1 模型与色散关系	105	4.4 金属的热容、电导与热导	168
3.2.2 关于声学波和光学波的讨论	106	4.4.1 金属的热容	168
3.2.3 三维晶格振动	109	4.4.2 金属的电导	170
3.2.4 格波态密度函数	111	4.4.3 金属的热导	171
3.3 晶格振动的量子化与声子	112	4.5 功函数与接触电势差	173
3.3.1 晶格振动与谐振子	112	4.5.1 功函数及热电子发射	173
3.3.2 能量量子化和声子	113	4.5.2 接触电势差	175
3.3.3 平均声子数	115	* 4.6 经典自由电子论与伦敦方程	177
3.3.4 确定声子谱的方法	116	本章小结	180
3.4 晶体的热容	120	思考题	181
3.4.1 概述	120	习题	181
3.4.2 爱因斯坦模型	122	参考文献	182
3.4.3 德拜模型	122	第5章 固体能带论	183
3.4.4 实验和理论比较	125	5.1 固体中电子的共有化和能带	183
3.4.5 关于德拜温度 Θ_D 的讨论	127	5.2 布洛赫定理	186
3.5 非简谐效应	128	5.2.1 周期性势场	186
3.5.1 简谐近似的局限	128	5.2.2 布洛赫定理	187
3.5.2 热膨胀	129	5.2.3 布洛赫定理的证明	188
3.5.3 声子碰撞与热传导	134	5.2.4 布洛赫定理的一些重要推论	189
3.5.4 N过程和U过程	135	5.3 近自由电子模型	190
3.5.5 声子热导率 λ 与温度的关系	136	5.3.1 近自由电子模型	190
* 3.6 无序系统中的原子振动	140	5.3.2 近自由电子的能量与波函数	191
* 3.7 声子晶体	143	5.4 紧束缚模型——原子轨道	
* 3.8 新型负热膨胀材料	146	线性组合法	200
本章小结	150	5.5 克龙尼克—潘纳模型	204

5.6	晶体中电子的准经典运动	208	6.5.2	缺陷能级	273
5.6.1	布洛赫电子的速度	209	* 6.6	位错的应力场与弹性应变能	275
5.6.2	布洛赫电子的准动量	210	6.6.1	位错的应力场	275
5.6.3	晶体中电子的加速度和有效质量张量	210	6.6.2	位错的弹性应变能	278
5.7	能带填充与导电性	214	本章小结	279	
5.7.1	满带	215	思考题	280	
5.7.2	空穴	217	习题	280	
5.7.3	导体、半导体和绝缘体	217	参考文献	281	
* 5.8	实际晶体的能带	219	第7章 晶体的导电性	282	
5.8.1	能带简并	219	7.1	分布函数与玻耳兹曼方程	282
5.8.2	k 空间等能面	220	7.1.1	电子的分布函数	283
5.8.3	电子回旋共振	221	7.1.2	晶体中的电流密度	283
5.8.4	硅和锗的能带结构	223	7.1.3	玻耳兹曼方程	284
5.8.5	砷化镓的能带结构	227	7.2	晶体中的散射机制	284
5.8.6	氮化镓和氮化铝的能带结构	228	7.2.1	半导体中的电子散射机制	285
5.8.7	碳化硅的能带结构	229	7.2.2	金属中的电子散射机制	288
* 5.9	能带计算的其它方法	230	7.3	弛豫时间近似与金属和半导体的电导率	289
* 5.10	能带计算过程与计算机软件简介	235	7.3.1	弛豫时间近似	289
本章小结	244	7.3.2	金属的电导率	290	
思考题	246	7.3.3	半导体的电导率	292	
习题	247	7.4	迁移率与温度的关系	293	
参考文献	249	7.4.1	漂移速度和迁移率	293	
第6章 晶体中的缺陷	250	7.4.2	平均自由时间与散射概率	294	
6.1	点缺陷	250	7.4.3	迁移率与杂质和温度的关系	295
6.1.1	几种典型的点缺陷	250	7.5	电导率与温度的关系	298
6.1.2	热缺陷的统计理论	252	7.5.1	金属电导率与温度的关系	298
6.1.3	色心	254	7.5.2	非简并半导体的电导率与温度的关系	300
6.2	线缺陷	256	7.6	超导电性	304
6.2.1	晶体的剪切强度	256	7.6.1	超导态与超导体	304
6.2.2	位错的基本类型	258	7.6.2	超导态的基本特征	305
6.2.3	位错的运动	259	7.6.3	伦敦方程	308
6.2.4	位错与晶体性质的关系	260	7.6.4	BCS理论	309
6.3	面缺陷	261	* 7.7	约瑟夫森效应及意义	313
6.3.1	小角晶界	261	本章小结	315	
6.3.2	堆垛层错	262	思考题	316	
6.4	扩散和原子的布朗运动	263	习题	316	
6.4.1	扩散的宏观规律	263	参考文献	317	
6.4.2	扩散的微观机制	265	第8章 固体的介电性	318	
6.4.3	扩散系数	266	8.1	晶体的介电常数	318
6.5	半导体中的杂质和缺陷能级	269			
6.5.1	施主能级和受主能级	269			

8.1.1 电极化	318	8.3.2 电畴结构	334
8.1.2 宏观平均电场	320	8.3.3 铁电体的电滞回线	335
8.1.3 电介质的极化机制	320	8.3.4 铁电体的极化处理	335
8.1.4 电介质的有效电场	325	8.3.5 相变	336
8.2 介电弛豫与介电损耗	329	8.3.6 软模理论	337
8.2.1 电介质的弛豫	329	8.3.7 典型铁电材料	339
8.2.2 电介质的损耗	330	本章小结	343
8.2.3 柯尔—柯尔(Cole-Cole)图	333	思考题	344
* 8.3 铁电性	333	习题	344
8.3.1 电介质的自发极化	333	参考文献	344

第 1 章 晶体结构

本章提要

本章的核心是讨论晶体结构的周期性和对称性。首先,从晶体的宏观特征出发,揭示晶体微观结构的几何特征,阐明晶体结构的周期性和对称性两大特点;其次,介绍了空间点阵、布拉菲格子、基元、原胞、晶格、对称操作、晶体指数等重要概念,并列举了一些常见的、典型的晶体结构;再次,简要介绍了晶体 X 射线衍射的原理和方法,以及分析晶体衍射的倒格子和布里渊区等概念;最后,在阅读材料里,简单介绍了准晶态和非晶态材料的结构,群与晶体空间点阵的分类。

普通物质的存在形式分为气态、液态和固态。液态和固态统称为凝聚态,以区别于气态这一种组成物质的分子等微粒之间的相互作用小的存在形式。固态区别于气态和液态的特点在于,其组成粒子(可以是原子、离子、分子或它们的基团)的空间位置,在没有外力作用时,大多不会有宏观尺寸的变化,在低温下基本上处在固定的位置。根据组成粒子空间位置的区别,即物质结构上的差别,通常将固态材料分为晶体、准晶体和非晶体三大类。

晶体的结构特点是组成粒子在空间的排列具有周期性,表现为既有长程取向有序,又有平移对称性,这是一种高度长程有序的结构。

准晶体中组成粒子的排列也呈有序结构,只是不具有周期性或平移对称性,而是同时具有长程准周期平移序与晶体学不允许的长程取向序。

非晶体中组成粒子的排列没有一定的规则,原则上属于无序结构,由于近邻原子之间的相互作用,使得数个原子间距范围内在某些方面表现出一定的特征,因而可以看成具有一定的短程有序。

如无特别说明,本书提到的“固体”都是指固态的晶体。

1.1 晶体的宏观特性

晶体是在恒定环境中(通常在溶液中)随着原子的“堆砌”而形成的。比如常见的天然石英晶体,它是在一定压力下的硅酸盐热水溶液中经过漫长的地质过程而形成的。从晶形上看,晶体在恒定环境中生长时,犹如用完全相同的“砌块”(building blocks)一块块地不断堆积起来一样。这里所谓的“砌块”,是指原子或原子团。图 1-1 给出了晶体生长过程的理

想化模型图，其中图(a)和图(b)的砌块是相同的，但其生长成的晶体面却不一样，该图诞生于两个世纪以前的科学家们的想象。由此可见，如果不考虑由于偶然因素混入结构中的杂质或缺陷，晶体就是由这些全同砌块的三维周期性阵列构成的。

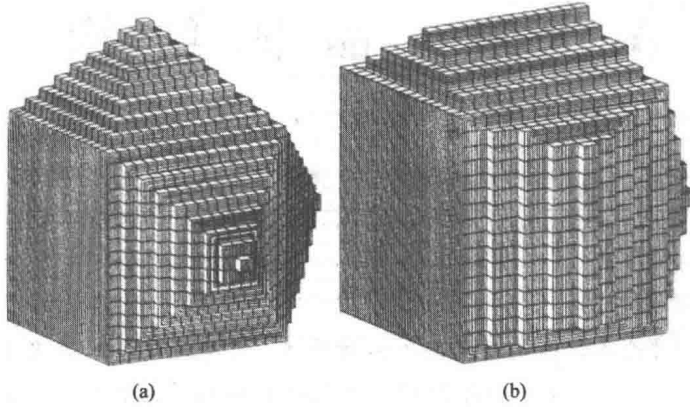


图 1-1 晶体生长过程的理想化模型图

晶体，例如天然生长的水晶、云母、岩盐等，一般具有规则的几何外形、解理性、各向异性以及固定的熔点等宏观物理特性，而非晶体，如玻璃、石蜡等，则没有这样的宏观特征。

典型的晶体是一个凸多面体，围成这个凸多面体的光滑平面称为晶面。一个理想完整的晶体，其晶面是规则配置的，具有规则而对称的外形。理想晶体中原子排列是十分有规则的，主要体现为原子排列具有周期性，即长程有序。在熔化过程中，晶体的长程有序解体时对应着一定的熔点。而非晶体(又叫过冷液体)，在凝结过程中不经过结晶(即有序化)的阶段，分子间的结合是无规则的，即没有长程有序性，故也没有固定的熔点。

由于生长条件的不同，同一品种的晶体，其外形可以是不一样的，例如氯化钠(岩盐)晶体的外形可以是立方体或八面体，也可能是立方和八面的混合体，如图 1-2 所示。

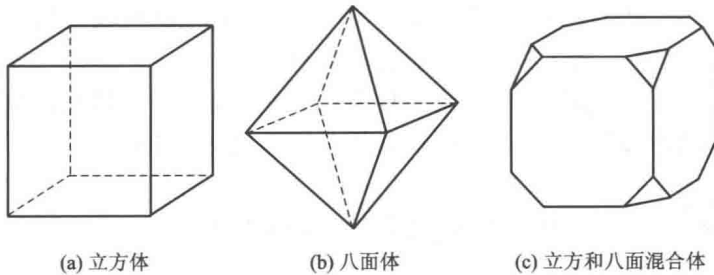


图 1-2 氯化钠晶体的若干外形

外界条件能使某一组晶面相对地变小或完全隐没，如图 1-2(b)表示氯化钠立方体的六个晶面消失了，而发展成八面体的八个晶面。例如，氯化钠在水溶液中生长时，平衡外形为立方体，当溶液中加入尿素时，平衡外形由立方体转化为正八面体。晶面本身的大小和形状是受晶体生长时外界条件影响的，不是晶体品种的特征因素。

在晶体外形中，不受外界条件影响的特征因素是其晶面角守恒，例如图 1-3 所示的石

石英晶体, a 、 b 面的夹角总是 $141^{\circ}47'$, b 、 c 面间的夹角总是 $120^{\circ}00'$, a 、 c 面的夹角总是 $113^{\circ}08'$ 。这个普遍的规律被称为晶面角守恒定律: 属于同一品种的晶体, 两个对应晶面(或晶棱)间的夹角恒定不变。因为同一品种的晶体, 尽管外界条件使外形不同, 但其内部结构相同, 这个共同性就表现为晶面间夹角的守恒。因而, 测定晶面间夹角的大小是判定晶体品种类别的依据。晶面间夹角可用晶体测角仪来测量。

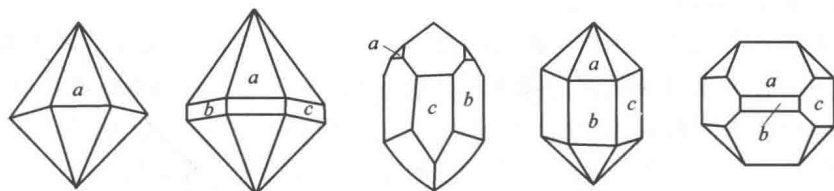


图 1-3 石英晶体的若干外形

晶体的物理性质随观测方向不同而变化, 称为各向异性。晶体的很多物理性质, 如压电性质、光学性质、磁学性质、热学性质等都表现出各向异性。

当晶体受到敲打、剪切、撞击等外界作用时, 它有沿某一个或几个具有确定方位的晶面劈裂开来的性质。例如云母晶体很容易沿着与自然层状结构平行的方向劈裂为薄片。晶体的这一性质称为解理性, 这些劈裂的晶面则称为解理面。自然界中的晶体显露于外表的晶面往往就是一些解理面。

上述晶体与非晶体宏观特征的差别原因是它们具有不同的微观结构: 组成晶体的原子(离子或分子)在空间排列上都是严格周期性的, 非常有规则, 这称为长程有序; 而非晶体则不具备长程有序。严格地说, 晶体是由其原子(离子或分子)在三维空间按长程有序排列而成的固体材料。

晶体又可分为单晶体和多晶体。在整块材料中, 原子都是规则地、周期性地重复排列的, 一种结构贯穿整体, 这样的晶体称为单晶体, 简称单晶, 如石英单晶、硅单晶、岩盐单晶等。而实际的晶体绝大部分是多晶体(简称多晶), 例如各种金属材料 and 陶瓷材料。多晶体是由大量的微小单晶体(称为晶粒)随机堆砌成的整块材料, 晶粒之间的过渡区称为晶界。多晶中的晶粒可以小到纳米量级, 也可以大到肉眼可以看到的程度。由于多晶中各晶粒排列的相对取向不同, 因此其宏观性质往往表现为各向同性, 外形也不具有规则性。

一个完整而无限单晶模型称为理想晶体。实际存在的晶体总是有限的, 组成晶体的原子在表面和体内存在一定的差别; 晶体中的原子在有限温度下不是在体内固定不动, 而是作杂乱的、经久不息的热振动; 晶体内部还可能出现某些缺陷, 夹杂某些杂质等。尽管理想晶体不存在, 但它却近似而又本质地反映了实际晶体。为了理解和利用晶体的宏观性质, 本书将从理想晶体的微观结构开始研究。

1.2 晶体的微观结构

晶体的微观结构包括晶体是由什么原子(离子或分子)组成的, 以及原子是以怎样的方式在空间排列的。为了描述晶体微观结构的长程有序, 引入空间点阵、基元及原胞等概念。

1.2.1 空间点阵与基元

晶体的空间点阵理论是 19 世纪法国晶体学家布拉菲(A. Bravais)提出来的。按照这个理论,基元是组成晶体的最小结构单元,可以是单个原子,也可以是包括若干原子的原子基团,视具体的晶体而定。理想晶体的内部结构可以看成是由基元在空间按一定的方式作周期性无限排列而构成的。

把基元抽象成几何点,这种点称为阵点。如果把晶体中所有基元的阵点都抽象出来,则这些阵点在空间作有规则的周期性无限分布。阵点排列的总体称为空间点阵或布拉菲点阵。空间点阵中阵点分布的规律性,形象直观地反映了原子(离子或分子)在晶体中排列的规律性。为研究方便和形象,常用一些直线将阵点连接起来,这就构成了空间格子,又称布拉菲格子,此时又把阵点称为格点。图 1-4 是晶体、基元和空间点阵示意图。

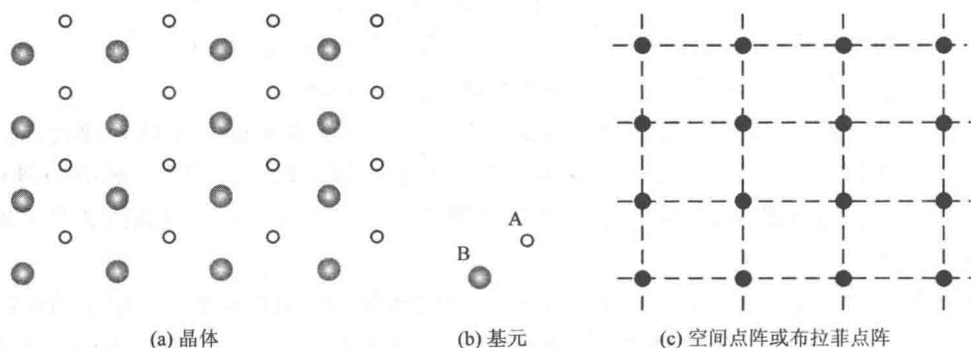


图 1-4 晶体、基元和空间点阵示意图

基元是晶体的基本结构单元,每个基元内所含的原子数应当等于晶体中原子的种类数。化学成分不同的原子或化学成分相同但所处的周围环境不同的原子,都被看做是不同种类的原子。图 1-4 所示的晶体由 A、B 两种不同化学成分的原于构成,其基元包含了两种原子。又如金刚石晶体,是由相同化学成分的碳原子构成的,它包含了两类周围环境不一样的碳原子,其基元包含有两种碳原子(参见本章 1.4.3 节)。

阵点是基元的代表点,必须选在各基元的相同位置上。这个位置可以是重心,也可以是各基元的相同原子中心。通常是将阵点取在各基元的相同原子中心,或者说将阵点取在晶体中所有同类原子的位置上。在图 1-4 中作晶体的空间点阵时,就是将阵点取在所有 A 类(或 B 类)原子上得到的。

空间点阵中所有的阵点都是严格的等同点,各阵点的周围环境完全相同,这包括任一阵点周围阵点的排布及取向将完全相同。图 1-5 所示是一个二维六角蜂房形点阵, P 点和 Q 点周围的环境是完全相同的,但 R 点周围的阵点排布及取向和 P、Q 点不同,即周围环境不一样,因此这个点阵不是空间点阵或布拉菲点阵。

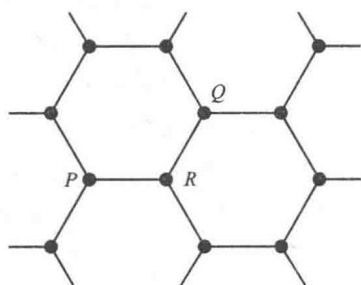


图 1-5 二维六角蜂房形点阵

有了基元和空间点阵的概念,晶体结构就是由组成晶体的基元加上空间点阵来决定的,如图 1-4(a)所示,即:晶体结构=基元+空间点阵(布拉菲点阵)。

如果晶体是由完全相同的一种原子构成的,基元只包含一个原子,这时晶格中的每一个原子都对应着一个格点,原子形成的网格(晶格)与格点形成的网格(布拉菲格子)是一回事,则这样的晶格称为布拉菲晶格(又称单式晶格或简单晶格)。具有体心立方晶格结构的碱金属和具有面心立方晶格结构的 Au、Ag、Cu 等晶体都是简单晶格。简单晶格中所有原子是完全“等价”的,它们不仅化学性质相同,而且在晶格中处于完全相似的地位。晶体由两种或两种以上的原子构成,基元包含了两个或两个以上的原子,这种晶格称为复式晶格。在复式晶格中,每一种同种类原子形成的网格与布拉菲格子有相同的几何结构,整个晶格可看做是由若干个不同种类的原子所形成的布拉菲格子相互位移套构而成的。氯化钠、金刚石就是典型的复式晶格结构。子晶格就是安置基元的布拉菲格子,子晶格的数目就是基元中的原子或离子数目。这样,又可以用复式格子来描述晶体结构,即

复式格子 = 晶体结构

1.2.2 初基原胞

所有晶格的共同特点是具有周期性,通常用初基原胞和基矢来描述晶格的周期性。所谓晶格的初基原胞(Primitive Cell,又称为初基晶胞或固体物理学原胞),是指一个晶格最小的周期性单元,实际上是体积最小的晶胞。图 1-6 所示是二维点阵中初基原胞的选取,1、2、3 都是最小周期性单元,4 则不是。可见对于某个给定的晶格,初基原胞的选取不是唯一的,原则上讲只要是最小周期性单元都可以,但实际上各种晶格结构已有习惯的初基原胞选取方式。对于一种给定的晶格结构,无论怎么选取,其初基原胞中的原子数目总是相同的。

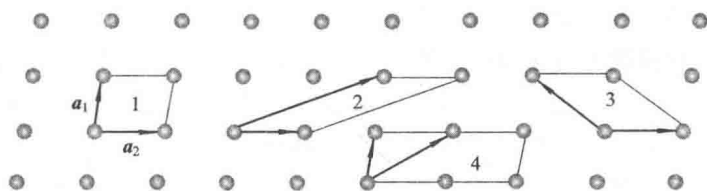


图 1-6 初基原胞示意图

由于晶格的周期性,每个格点在空间所“拥有”的体积都一样,设这一体积为 Ω 。若以某个格点为原点 O ,如图 1-7 所示,则总可以沿三个非共面的方向找到与 O 相连的格点 A、B、C,并沿此三个方向作矢量 a_1 、 a_2 、 a_3 ,这三个矢量所围成的平行六面体沿 a_1 、 a_2 与 a_3 的方向作周期性平移必能填满全部空间而无任何间隙,这一平行六面体则称为布拉菲格子的初基原胞,而 a_1 、 a_2 与 a_3 则称为初基原胞的基矢。显然,初基原胞的必要条件是其范围内只包含一个格点。此平行六面体,即初基原胞的体积为

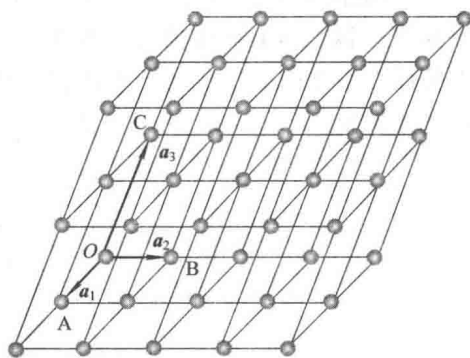


图 1-7 初基原胞与基矢

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \Omega \quad (1-1)$$

当布拉菲格子的基矢选定之后, 布拉菲格子中的任一格点的位矢为

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1-2)$$

式中: \mathbf{R}_n 称为格矢, 是布拉菲格子的数学表示; n_1 、 n_2 、 n_3 为任一整数。

1.2.3 惯用原胞

晶体材料具有对称性, 外形对称是其内部原子分布即结构对称性的反映。周期性与对称性是晶体结构的两大特点。布拉菲格子的初基原胞虽然能很好地描述晶体结构的周期性, 但有时却不能兼顾结构的对称性。为了能清楚地反映晶体的对称性, 通常可选取体积是初基原胞整数倍的更大单元作为原胞。这种能同时反映晶体周期性与对称性特征的重复单元称为惯用原胞(Conventional Cell, 又称为晶胞), 沿惯用原胞棱边方向且长度与边长相等的矢量称为轴矢, 分别用 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{c} 表示, 轴矢长度称为晶格常数。同样, 任一格点的位置矢量可以表示为

$$\mathbf{R}_n = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + l\mathbf{c} \quad (1-3)$$

式中, m 、 n 、 l 为有理数。

可见, 初基原胞是只考虑点阵周期性的最小重复单元, 而惯用原胞是同时考虑周期性与对称性的尽可能小的重复单元。根据不同的对称性, 有的布拉菲格子的初基原胞和惯用原胞相同, 有的有明显的差别, 但后者的体积必为前者的整数倍, 这一整数正是惯用原胞中所包含的格点数。

1.2.4 威格纳—赛兹原胞

另有一种选取重复单元的方法, 既能显示点阵的对称性, 选出的又是最小的重复单元, 这就是所谓的威格纳—赛兹方法。选取一个格点为原点, 由原点出发到所有的其它格点作连接矢量, 并作所有这些矢量的垂直平分面, 这些平面在 origin 附近围成一凸多面体, 这一凸多面体中不会再有任何的连接矢量的垂直平分面通过。这一凸多面体的重复排列可以完全填满整个空间, 而且不难看出其体积就是一个格点所拥有的体积, 即原胞体积 Ω , 这样的凸多面体就称为威格纳—赛兹(Wigner-Seitz)原胞(也叫 W-S 原胞或对称原胞)。图 1-8 中的阴影部分即为二维阵点的威格纳—赛兹原胞。从图中可以看到, 为了确定威格纳—赛兹原胞实际上往往只需作出由原点到最近邻及次近邻的连接矢量, 再检查它们的垂直平分面在 origin 附近围成的凸多面体的体积是否与原胞体积 Ω 相等而决定是否需要做更多的连接矢量。

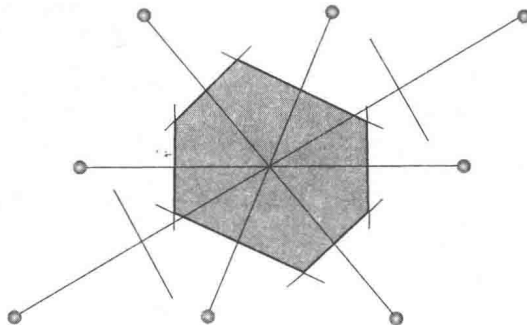


图 1-8 二维阵点的威格纳—赛兹原胞选取示意图

1.3 晶格的基本类型

1.3.1 二维晶格

如图 1-6 所示, 其晶格中的初基原胞基矢 a_1 和 a_2 具有任意性, 由此给出的一般性晶格通常称为斜方晶格。当围绕任何一个格点转动时, 只有在转动 π 和 2π 弧度时才能保持不变。但是, 对于一些特殊的斜方晶格, 转动 $2\pi/3$ 、 $2\pi/4$ 或 $2\pi/6$ 弧度, 或作镜面反映, 可以不变。如果要构造一个晶格, 使之在这些新的一种或多种操作下不变, 那就必须对 a_1 和 a_2 施加一些限制性条件。对此, 有四种不一样的限制, 每一种都引导出一种所谓的特殊晶格类型。因此, 有五种不同的二维布拉菲晶格类型, 即一种斜方晶格和如图 1-9 所示的四种特殊晶格。

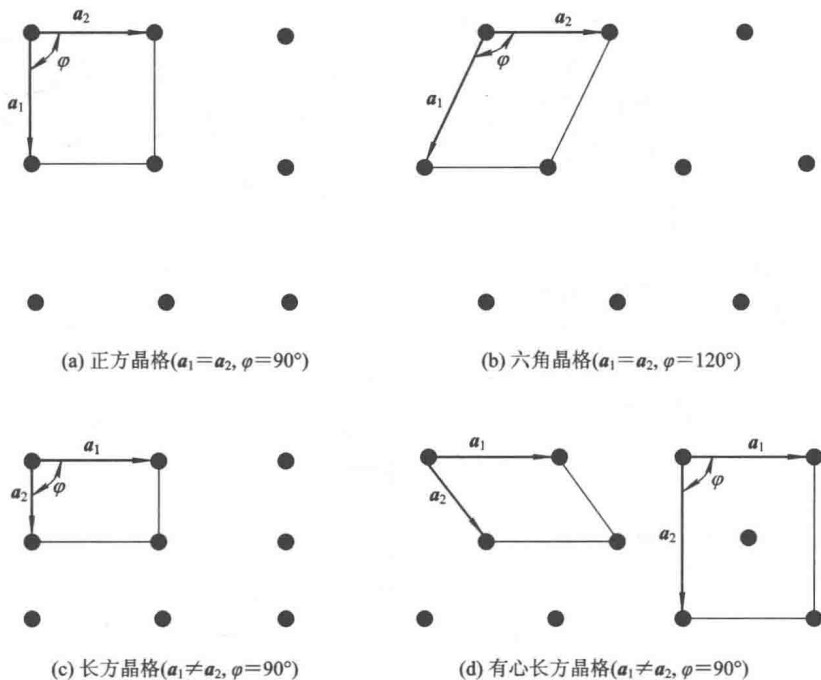
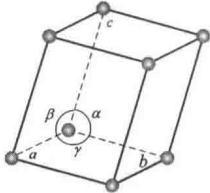
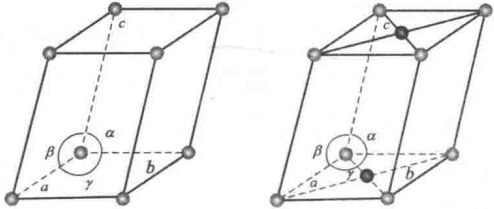
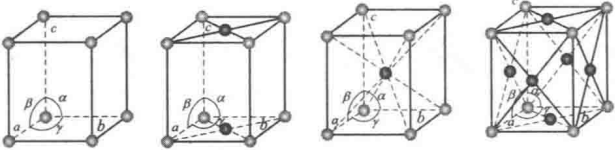
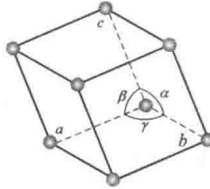
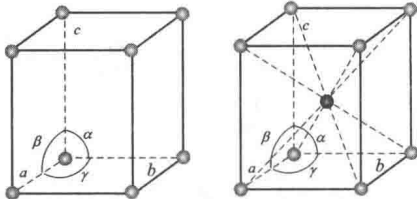
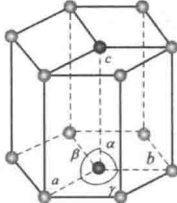
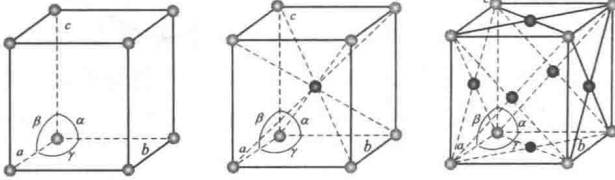


图 1-9 二维情况下的四种特殊晶格示意图

1.3.2 三维晶格

在三维情况下, 一般的晶格类型为三斜晶格, 另外 13 种是特殊的晶格类型。为方便, 通常按照 7 种惯用原胞将这 14 种晶格划分为 7 个晶系, 即三斜、单斜、正交、四角、立方、三角和六角晶系, 如表 1-1 所示, 这种晶系的划分是以惯用原胞轴矢间的特定关系进行归纳分类的, 例如立方晶系, 三个轴矢长度相等($a=b=c$), 且相互垂直($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)。

表 1-1 7大晶系 14种点阵(布拉菲格子)

晶系名称	轴矢相对关系	惯用原胞名称	点阵(布拉菲格子)
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜 P	
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$	简单单斜 P 底心单斜 C	
正交晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 P 底心正交 C 体心正交 I 面心正交 F	
三方(三角)晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方 P	
四方(四角)晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 P 体心四方 I	
六方(六角)晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方 P	
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 P 体心立方 I 面心立方 F	

立方晶系包括简单立方(simple cubic, 简称 sc)、体心立方(body-centred cubic, 简称 bcc)和面心立方(face-centred cubic, 简称 fcc)三种晶格, 如图 1-10 所示的惯用原胞, 它们中只有简单立方的惯用原胞与初基原胞一致。有时, 非初基原胞同晶格点对称操作(见 1.5 节)的关系比初基原胞还要简单明了。表 1-2 给出了三种立方晶格的特征参数。

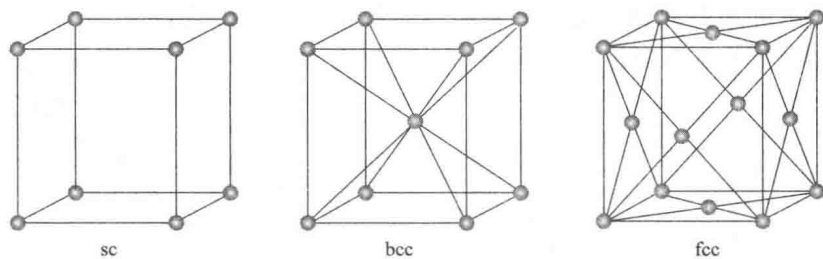


图 1-10 立方晶格(图中是惯用原胞)

表 1-2 立方晶格的特征参数

特征参数	简单立方(sc)	体心立方(bcc)	面心立方(fcc)
惯用原胞的体积	a^3	a^3	a^3
单位惯用原胞中的格点数	1	2	4
初基原胞的体积	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$
单位体积中的格点数	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
最近邻数	6	8	12
最近邻距离	a	$\frac{\sqrt{3}a}{2}=0.866a$	$\frac{a}{\sqrt{2}}=0.707a$
次近邻数	12	6	6
次近邻距离	$\sqrt{2}a$	a	a
堆积比率*	$\frac{1}{6}\pi=0.524$	$\frac{\sqrt{3}\pi}{8}=0.680$	$\frac{\sqrt{2}\pi}{6}=0.740$

* 堆积比率(packing fraction)是指被硬球填充所占据的有效体积的最大比率。

立方晶系中, 取三个轴矢方向为坐标轴 x 、 y 、 z , 坐标轴的单位矢量分别为 i 、 j 、 k , 则在简单立方中, 格点只在立方体的 8 个顶角上, 每个顶角的格点被周围的 8 个原胞所共有, 这样每个原胞只占每个顶角格点的 $1/8$, 平均一个原胞只包含一个格点($8 \times 1/8 = 1$), 惯用原胞与初基原胞一致。如果晶格常数为 a , 两种原胞的体积同为 a^3 , 基矢与轴矢相同, 则

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a = ai \\ a_2 &= b = aj \\ a_3 &= c = ak \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$