


21 世纪高等院校教材

# 固体物理学

朱建国 郑文琛 郑家贵 编 著  
孙小松 王洪涛

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

## 内 容 简 介

本书系统地介绍了固体物理学的基本概念、基本理论和物理模型,讲述了固体中的原子结构、结合规律、运动状态和能量关系,以及固体中电子的运动方程、电子的能带结构、金属导体的导电机制、半导体的基本原理、超导性的基本规律等。全书共10章分两个部分。第一部分共6章,主要介绍固体物理学的基础内容,如固体的结构、固体的结合、晶体的振动、金属电子论和能带理论等;第二部分共4章为专题概述,介绍固体物理学近几十年来的重要发展,如半导体电子论、固体的磁性、超导电性、非晶体等。同时,本书还注意增加了若干反映学科发展的新内容,如准晶体、 $C_{60}$ 、高温超导体、巨磁阻效应、半导体超晶格等。

本书基础部分可以作为高等院校物理类、材料科学类及电子信息科学类专业的本科生教材;专题概述部分可以作为大学高年级本科生和研究生的教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

固体物理学/朱建国等编著. —北京:科学出版社,2005  
21世纪高等院校教材  
ISBN 7-03-015915-2

I. 固… II. 朱… III. 固体物理学 IV. O48

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第078024号

---

责任编辑:昌盛 / 责任校对:鲁素  
责任印制:安春生 / 封面设计:陈敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2005年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2005年9月第一次印刷 印张:18

印数:1—3 000 字数:342 000

定价:24.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

## 前 言

固体物理学是 20 世纪物理学发展最快的一门学科,几十年来,以固体物理的能带理论为基础,科学家在半导体、激光、超导、磁学等现代科学研究方面取得了重大突破,有关研究成果已经迅速转化为生产力,并带动了整个现代信息科学技术群的高速发展.

由于固体物理学讲述了固体中的原子结构、结合规律、运动状态和能量关系,固体中电子的运动方程、电子的能带结构、金属导体的导电机制、半导体的基本原理、超导性的基本规律等,因此,固体物理学已经成为物理类和非物理类专业的大学本科学生的必修课程之一.为了适应形势发展的需要和能够充分反映学科发展和相关高新技术的发展,我们以全国物理专业和应用物理专业教学指导委员会 1988 年制定的教学大纲为指导,结合作者在四川大学多年来的教学实践,编辑完成了这本教材.我们衷心感谢科学出版社和四川大学的大力支持,使本书能够顺利出版.

本书共有 10 章,前面 6 章讲述固体物理的基本内容,后面 4 章概述了若干重要的专题.作者在书中注意侧重讲述固体的基本概念和基本理论,恰如其分地给出有关物理模型,讲述合理而必要的理论,使本科学学生能够接受.同时,本书还注意增加了若干反映学科发展的新内容,如准晶体、 $C_{60}$ 、高温超导体、巨磁阻效应、半导体超晶格、非晶固体等.力图在有限的篇幅内反映出固体物理学的基本理论和最新发展.

朱建国编写了第 1 章和第 9 章,郑文琛编写了第 3 章和第 6 章,郑家贵编写了第 8 章和第 10 章,孙小松编写了第 5 章和第 7 章,王洪涛编写了第 2 章和第 4 章.各位作者相互校对了书稿,朱建国、郑文琛和郑家贵对全书进行了统稿.希望本书能够为我国物理类和非物理类,特别是电子信息学科类和材料科学类的大学本科生和研究生提供一本具有参考价值的教材.

由于我们的水平有限,书中难免有疏漏和遗误,诚望专家和读者批评指正.

作 者

2005 年 5 月 10 日

于四川大学

# 目 录

## 前言

<b>第 1 章 晶体结构</b> .....	1
1.1 晶体的宏观特性 .....	1
1.2 空间点阵 .....	2
1.3 晶格的周期性 .....	3
1.4 密堆积与配位数 .....	9
1.5 几种典型的晶体结构.....	11
1.6 晶向指数与晶面指数.....	14
1.7 晶体的宏观对称性.....	15
1.8 晶体的微观对称性.....	20
1.9 倒格子.....	22
1.10 晶体结构的实验确定 .....	27
1.11 准晶 .....	34
习题 .....	35
<b>第 2 章 晶体的结合</b> .....	37
2.1 晶体的结合能.....	37
2.2 离子键与离子晶体.....	44
2.3 共价键与共价晶体.....	48
2.4 金属键与金属晶体.....	51
2.5 范德瓦耳斯键与分子晶体.....	52
2.6 氢键与氢键晶体.....	56
习题 .....	57
<b>第 3 章 晶格振动和晶体的热学性质</b> .....	59
3.1 一维单原子链.....	59
3.2 一维双原子链.....	63
3.3 晶格振动的量子化和声子.....	67
3.4 晶格振动谱的实验测定方法.....	69
3.5 晶格比热.....	71
3.6 非谐效应与热导率.....	75
3.7 非谐效应与晶体的热膨胀.....	78

习题 .....	82
<b>第 4 章 晶体缺陷</b> .....	84
4.1 点缺陷 .....	84
4.2 晶体中的扩散过程 .....	89
4.3 离子晶体中的点缺陷与导电性 .....	92
4.4 线缺陷——位错 .....	94
4.5 面缺陷和体缺陷 .....	98
习题 .....	101
<b>第 5 章 金属电子论</b> .....	102
5.1 特鲁德经典电子气模型 .....	102
5.2 索末菲自由电子气模型 .....	106
5.3 自由电子气的比热 .....	112
5.4 电导率和欧姆定律 .....	116
5.5 金属的热导率 .....	119
5.6 霍尔效应和磁致电阻 .....	119
5.7 功函数和接触势差 .....	122
习题 .....	125
<b>第 6 章 能带理论</b> .....	127
6.1 布洛赫定理 .....	128
6.2 近自由电子近似 .....	131
6.3 紧束缚近似 .....	140
6.4 布洛赫电子的准经典运动 .....	145
6.5 导体、半导体和绝缘体的能带论解释 .....	151
习题 .....	155
<b>第 7 章 半导体电子论</b> .....	157
7.1 半导体的能带结构 .....	157
7.2 半导体的杂质 .....	161
7.3 半导体载流子统计分布 .....	164
7.4 半导体的输运现象 .....	168
7.5 pn 结 .....	172
7.6 半导体超晶格 .....	180
习题 .....	183
<b>第 8 章 固体的磁性</b> .....	185
8.1 原子的磁矩 .....	185
8.2 抗磁性与顺磁性 .....	190

8.3 金属传导电子的磁化率 .....	194
8.4 铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性 .....	197
8.5 铁磁性的分子场理论 .....	199
8.6 磁畴和技术磁化 .....	202
8.7 铁磁性的量子理论简介 .....	204
8.8 磁性材料的应用 .....	212
习题 .....	216
<b>第9章 超导电性</b> .....	<b>217</b>
9.1 超导电性的基本性质 .....	217
9.2 超导电性的基本理论 .....	219
9.3 第Ⅰ类超导体和第Ⅱ类超导体 .....	224
9.4 超导隧道效应 .....	226
9.5 低温超导体 .....	231
9.6 高温超导体 .....	235
习题 .....	243
<b>第10章 非晶态固体</b> .....	<b>244</b>
10.1 非晶态物质 .....	244
10.2 非晶态结构 .....	246
10.3 非晶固体的电子态 .....	252
10.4 非晶材料的缺陷 .....	259
10.5 非晶态固体的电学性质 .....	262
10.6 非晶态固体的光学性质 .....	266
10.7 非晶态材料的制备 .....	269
习题 .....	272
<b>参考文献</b> .....	<b>273</b>
<b>附录</b> .....	<b>274</b>
<b>主要汉英词汇索引</b> .....	<b>275</b>

# 第 1 章 晶体结构

固体材料是由大量的原子（或离子、分子）组成的。一般固体材料每  $1\text{ cm}^3$  的体积中有  $10^{22}\sim 10^{23}$  个原子。固体材料中的原子按一定规律排列。根据固体材料中原子排列的方式可以将固体材料分为晶体、非晶体和准晶体。理想晶体中原子排列具有三维周期性，或称为长程有序；非晶体中原子的排列呈现近程有序、长程无序的特点；准晶体的特点则介乎于晶体和非晶体之间。本章主要介绍理想晶体中原子排列的规律。

## 1.1 晶体的宏观特性

不同原子构成的晶体具有不同的性质，即使是由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。但不同的晶体之间，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。用 X 射线衍射方法对晶体进行研究表明，晶体内部原子的排列是按照一定的规则排列的。这种至少在微米级范围内的规则排列称为长程有序。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。晶体可分为单晶体和多晶体。在单晶体内部，原子都是规则地排列的；多晶体是由许多小单晶（晶粒）构成的，在各晶粒内原子是有序排列，而不同晶粒内的原子排列是不同的。

### 1.1.2 自限性与解理性

晶体具有自发地形成封闭几何多面体的特性，称为晶体的自限性。晶体外形上的这种特性是晶体内部原子有序排列的反映。一个理想完整的晶体，相应的晶面具有相同的面积。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些的差异。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。虽然同一种晶体由于生长条件不同，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。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  $60^{\circ}13'$ ， $mr$  两面间的夹角总是  $38^{\circ}13'$ 。这说明，属于同种晶体的两个对应晶面之间的夹角恒定不变，这一规律称为晶面守恒定律。

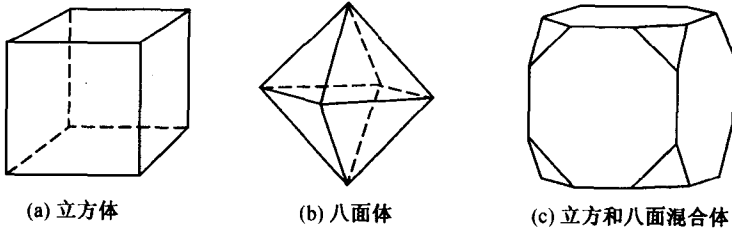


图 1.1 氯化钠晶体的若干外形

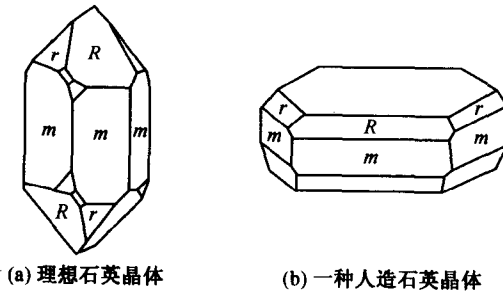


图 1.2 石英晶体的不同外形

### 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重要特性，因此对于一个给定的晶体，其弹性常数、压力常数、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 空间点阵

早在公元前 4 世纪就有人注意到石榴石晶体的多角形和规则外形，17 世纪



又有人提出晶面角守恒的观点. 18 世纪, Haiiy 根据对方解石解理面的观察, 认为晶体具有规律外形, 是晶体内部原子规则排列的表现. 19 世纪, 布拉维 (Bravais) 提出了空间点阵学说. 认为晶体可以看成由相同的格点在三维空间作周期性无限分布所构成的系统, 这些格点的总和称为点阵, 如图 1.3 所示. 20 世纪

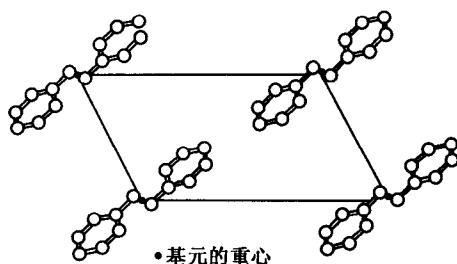


图 1.3 格点示意图

X 射线衍射技术从实验上证明了晶体内部的结构的确可以用空间点阵描述.

### 1. 格点与基元

如果晶体是由完全相同的一种原子所组成的, 则格点代表原子或原子周围相应点的位置. 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. 格点代表基元的重心的位置.

### 2. 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作是由基元沿空间 3 个不同方向, 各按一定周期平移而构成, 即

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{基元}$$

### 3. 原胞与晶胞

晶格具有三维周期性, 因此可取一个以结点为顶点、边长分别为 3 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唯一的, 但它们的体积都是相等的. 为了在反映周期性的同时, 还要反映每种晶体的对称性, 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. 这种重复单元称为布拉维原胞或结晶学原胞, 简称为晶胞. 晶胞的体积一般为原胞的体积的若干倍.

### 4. 简单格子与复式格子

如果晶体由一种原子组成, 且基元中仅包含一个原子, 则形成的晶格为简单格子或称为布拉维格子. 如果晶体虽由一种原子组成, 但基元中包含两个原子, 或晶体由多种原子组成, 则每种原子都可构成一个布拉维格子. 而整个晶体可以看作是相互之间有一定位移的布拉维格子套构而成的晶格, 称为复式格子.

## 1.3 晶格的周期性

### 1.3.1 布拉维格子的定义

布拉维格子可以看成是矢量

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \tag{1.1}$$

的全部端点的集合，其中  $n_1, n_2, n_3$  取整数， $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  是 3 个不共面的矢量，称为布拉维格子的基矢， $\mathbf{R}_n$  称为布拉维格子的格矢，其端点称为格点。

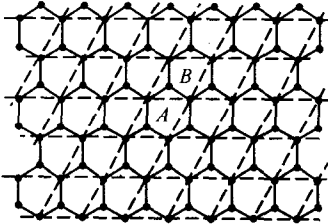


图 1.4 二维蜂房点阵

布拉维格子的所有格点的周围环境是相同的，在几何上是完全等价的。图 1.4 所示的二维蜂房点阵，由于 A, B 格点不等价而不属于布拉维格子。如将 A, B 两点看作基元，由它重复排列形成的网格构成布拉维格子。

布拉维格子是一个无限延展的理想点阵，它忽略了实际晶体中表面、结构缺陷的存在，以及  $T \neq 0$  时原子瞬时位置相对于平衡位置小的偏离。但它反映了晶体结构中原子周期性的规则排列，或所具的平移对称性，即平移任一格矢  $\mathbf{R}_n$ ，晶体保持不变的特性，是实际晶体的一个理想的抽象。

### 1.3.2 一维布拉维格子

一维布拉维格子是由一种原子组成的无限周期性行列。所有相邻原子间的距离均为  $a$ 。为了能更好地反映周期性，重复单元取为一个原子加上原子周围长度  $a$  的区域，称为原胞。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 所示。由于基矢两端各有一个与相邻原胞所共有的原子，因此每个原胞只有一个原子，每个原子的周围情况都一样。一维布拉维格子的周期性可用数学式表述为

$$\Gamma(x + na) = \Gamma(x) \tag{1.2}$$

式中， $a$  是周期； $n$  是整数； $\Gamma(x)$  代表晶格内任一点  $x$  处的一种物理性质。式 (1.2) 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  $x$  处的情况完全相同。

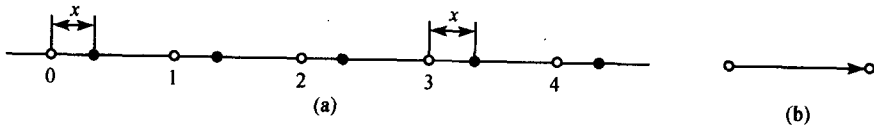


图 1.5 一维布拉维格子

### 1.3.3 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格点相同的网络，这些网络之间有相对的位移，从而形成了所谓的复式格子。

设由 A, B 两种原子组成一维无限周期性行列，原子 A 形成一个布拉维格

子, 原子 B 也形成一个布拉维格子. 如这两个布拉维格子具有相同的周期  $a$ , 且两个布拉维格子互相之间错开距离  $b$ , 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, 原胞的两端各有一个原子 A, 也可以如图 1.6 (c) 所示, 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.

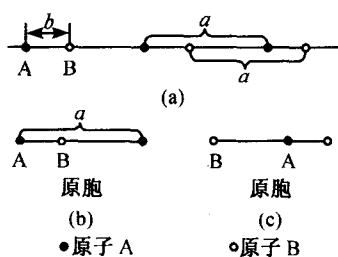


图 1.6 一维复式格子

一般地, 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.

需要注意的是, 即使是由同一种原子构成的晶体, 原子周围的情况也并不一定完全相同. 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. 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 (1.2) 仍能概括这种晶格周围性的特征.

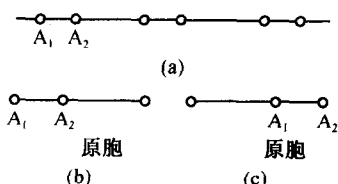


图 1.7 同种原子组成的复式格子

### 1.3.4 三维情况的原胞

对任一三维晶格, 习惯上常取 3 个不共面的最短格矢  $a_1, a_2, a_3$  为基矢组成平行六面体构成原胞, 其体积为

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$$

原则上, 基矢的取法并不唯一, 因此, 原胞的取法也不唯一. 但无论如何选取, 原胞均有相同的体积. 对于布拉维格子, 原胞只包含一个原子; 对于复式格子, 原胞中包含的原子数目正是每个基元中原子的数目.

在三维情况下, 晶格的周期性也可以用式 (1.2) 表述. 设  $r$  为原胞中任一处的位矢,  $\Gamma(x)$  代表晶格中任一物理量, 则

$$\Gamma(r) = \Gamma(r + l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3) \tag{1.3}$$

式中,  $l_1, l_2$  和  $l_3$  是整数;  $a_1, a_2, a_3$  是基矢. 式 (1.3) 表明, 原胞中任一处  $r$  的物理性质, 同另一个原胞中相应处的物理性质相同.

### 1.3.5 三维布拉维晶胞

布拉维晶胞实际上是一种对称化晶胞, 选取布拉维晶胞的原则是

- (1) 选择的平行六面体应能代表整个空间点阵的对称性.
- (2) 平行六面体中有尽可能多的相等的棱和角.

(3) 平行六面体中有尽可能多的直角.

(4) 在满足上述条件下, 选取体积最小的平行六面体.

结晶学中, 属于立方晶系的布拉维胞有简立方、体心立方和面心立方 3 种, 如图 1.8 所示. 立方晶系的 3 个基矢长度相等, 且互相垂直, 即  $a=b=c$ ,  $a \perp b$ ,  $b \perp c$ ,  $c \perp a$ . 这些布拉维原胞的基矢沿晶轴方向, 取晶轴作为坐标轴, 用  $i, j, k$  表示坐标系的单位矢量.

1. 简立方

原子位于边长为  $a$  的立方体的 8 个顶角上. 每个原子为 8 个晶胞所共有, 对一个晶胞的贡献只有  $1/8$ ; 晶胞的 8 个顶点上的原子对一个晶胞的贡献恰好是一个原子, 这种布拉维晶胞只包含一个原子, 即对于简立方, 原胞和晶胞是一致的. 简立方原胞的基矢为

$$a_1 = ai, \quad a_2 = aj, \quad a_3 = ak \tag{1.4}$$

由图 1.8 (a) 可知, 简立方晶胞的基矢为

$$a_1 = a, \quad a_2 = b, \quad a_3 = c$$

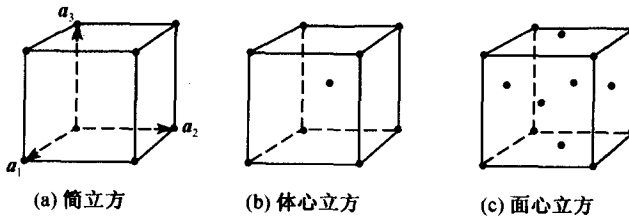


图 1.8 立方晶系布拉维原胞

2. 体心立方

除立方体顶角上有原子外, 还有一个原子在立方体的中心, 故称为体心立方. 将体心立方沿体对角线平移, 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, 而固体物理要求布拉维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.

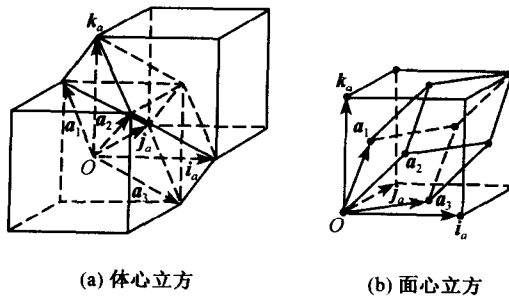


图 1.9 固体物理学的原胞选取示例图

按此取法，基矢  $a_1, a_2, a_3$  为

$$\begin{cases} a_1 = \frac{1}{2}(-a + b + c) = \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 = \frac{1}{2}(a - b + c) = \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 = \frac{1}{2}(a + b - c) = \frac{a}{2}(i + j - k) \end{cases} \quad (1.5)$$

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。

### 3. 面心立方

这种结构除顶角上有原子外，在立方体的 6 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 1.10 所示，原来面心立

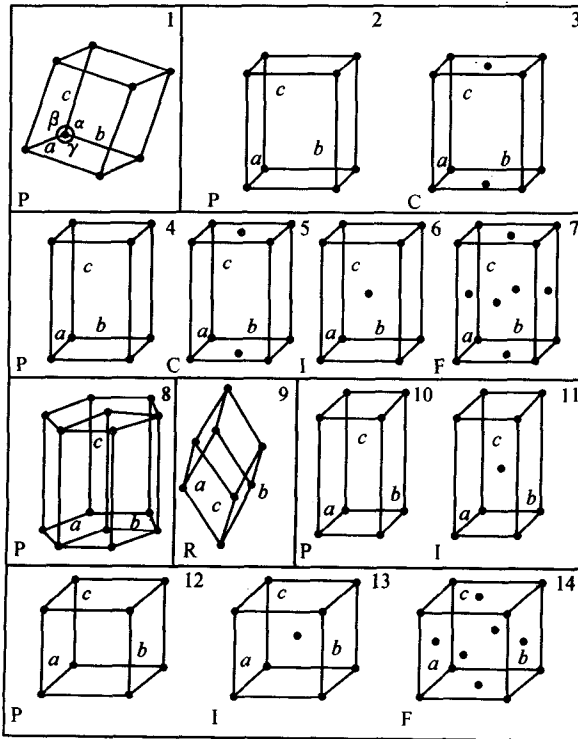


图 1.10 布拉维晶胞

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

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a}) = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{cases} \quad (1.6)$$

所取原胞的体积  $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$ ，原胞中只包含一个原子。

数学上可以证明，符合上述 4 个条件的布拉维晶胞共有 14 种，它们代表了空间点阵类型，同时又是按空间格子方式组成了晶胞，故也称为 14 种空间点阵，或 14 种布拉维格子，如图 1.10 所示。平行六面体的 3 个棱可以选为坐标轴，基矢分别标为  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ，3 个轴之间的夹角为  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 。若以基矢的长度及轴的夹角来划分这些布拉维晶胞，又可归为 7 种晶系，如表 1.1 所示。

表 1.1 7 大晶系、14 种布拉维晶胞

序号	晶系	基矢长度与夹角关系	布拉维晶胞类型	符号
1	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜 (图 1.10 中 1 所示)	P
2	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	简单单斜 (图 1.10 中 2 所示) 底心单斜 (图 1.10 中 3 所示)	P C
3	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 (图 1.10 中 4 所示) 底心正交 (图 1.10 中 5 所示) 体心正交 (图 1.10 中 6 所示) 面心正交 (图 1.10 中 7 所示)	P C I F
4	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 (图 1.10 中 10 所示) 体心四方 (图 1.10 中 11 所示)	P I
5	六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	简单六方 (图 1.10 中 8 所示)	P
6	三方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱形 (图 1.10 中 9 所示)	R
7	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 (图 1.10 中 12 所示) 体心立方 (图 1.10 中 13 所示) 面心立方 (图 1.10 中 14 所示)	P I F

此外，也可以按每个晶胞的平均结点数和结点的位置来分类。平均结点数为 1 的称为初基胞或简单胞，记作 P。平均结点数大于或等于 2 的称为非初基胞，后者除了角顶处有结点外还可以有多余的结点。处于六面体中心的称为体心胞，记作 I；如果六面体的四边形中心各有一个点，称为面心胞，记作 F；只有上、下层中心各一个结点称为底心胞；如果底心面相应的轴是  $c$  轴，则记作 C；相应的轴是  $b$  轴，记作 B；相应的轴是  $a$  轴，则记作 A。三角（菱形）晶系的晶胞虽然是个简单胞，但由于它的特殊性仍列为一类，记作 R。在标记晶体结构类别

时,经常采用 P, I, F, R, C (或 A, 或 B) 等布拉维点阵符号 (Bravais Lattice Notation, 简称为 BLN).

由于选取布拉维晶胞时尽量考虑了对称性,所以在计算一些结晶学参数时可以简化公式,分析计算也较方便,它已是人们历来惯用的体系,现在绝大多数的晶体结构数据就是按这个体系整理出来的.

在能带计算中也常选用另外一种原胞,即维格纳-塞茨 (Wigner-Seitz) 原胞,简称 WS 原胞. WS 原胞是以晶格中某一格点为中心,作其与近邻的所有格点连线的垂直平分面,这些平面所围成的以该点为中心的凸多面体即为该点的 WS 原胞. 图 1.11 给出一个二维布拉维格子的 WS 原胞示意图. 由于 WS 原胞的构造中不涉及对基矢的任何特殊选择,因此,它与相应的布拉维晶胞有完全相同的对称性,又称对称化原胞.

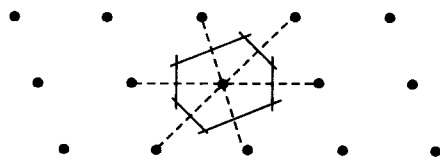


图 1.11 1 个格点的 WS 原胞

## 1.4 密堆积与配位数

### 1.4.1 密堆积

原子在晶体中的平衡位置处结合能最低,因此原子在晶体中的排列应该采取尽可能的紧密方式. 晶体中原子排列 (离子) 的紧密程度,可以用原子 (离子) 周围最近邻的原子 (离子) 数来表述,这个数称为配位数. 显然,原子排列愈紧密,配位数愈大.

### 1.4.2 密堆积结构

把全同小球平铺在平面上,使任一个球都和 6 个球相切,每 3 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,这样构成的平面,称为密排面. 第 2 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 2 层的小球要放在第 1 层相间的 3 个空隙里,这会构成又一个等边三角形. 第 2 层的每个球和第 1 层相应位置的 3 个球紧密相切. 第 3 层也为密排面,但第 3 层的堆法有两种,从而决定了密堆积结构也有两种.

#### 1. 六方密堆积

如果把第 3 层的球放在第 2 层的 3 个相间的空隙内,并且沿竖直方向观察使第 3 层球与第 1 层球平行吻合,如图 1.12 (a) 所示. 第 4 层与第 2 层也满足平行吻合. 这样每两层为一组规则地堆积下去,即按照 ABABAB... 排列,形成了垂直方向具有 6 度旋转反演轴的晶体结构. 这种结构称为六方密堆积. Be, Cd,

Mg, Ni, Zn 等金属具有这种结构.

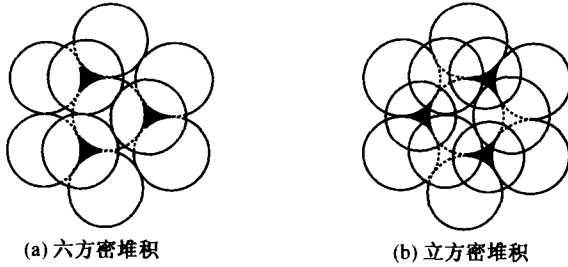


图 1.12 密堆积

### 2. 立方密堆积

如果把第 3 层放在第 2 层 3 个相间的空隙内, 但第 3 层的球是放在第 2 层的其他 3 个没有被第 1 层占据的空隙上面, 如图 1.12 (b) 所示. 而第 4 层的球则完全按第 1 层排列, 即与第 1 层平行吻合. 这样每 3 层为一组规则地堆积下去, 即按照 ABCABCABC... 排列, 形成面心立方结构, 这种结构称为立方密堆积. Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt 等金属具有这种结构.

#### 1.4.3 最大配位数

无论是六方密堆积还是立方密堆积, 每个球在同一层内与 6 个球相切, 又与上下层 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, 9, 7. 所以晶体中最高配位数是 12, 以下的配位数依次是 8, 6, 4, 3, 2.

#### 1.4.4 致密度

致密度  $\eta$ , 或堆积因子 (packing factor) 是指晶胞中所有原子的体积与晶胞体积之比; 通常用下式表示

$$\eta = \frac{\text{晶胞中原子的体积之和}}{\text{晶胞体积}}$$

例 试计算简立方晶胞的致密度  $\eta$ .

解 设简立方晶胞的边长为  $a$ , 则堆积成简立方晶胞的原子半径最大为  $\frac{a}{2}$ . 由于简立方晶胞中只有一个原子, 所以



$$\eta = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5236$$

## 1.5 几种典型的晶体结构

### 1.5.1 立方晶系的布拉维晶胞

由同种原子组成的具有体心立方和面心立方结构的晶体在自然界中广泛存在。它们的晶体结构已在上节讨论过，这里不再重复。属于体心立方结构的晶体有 Li, Na, K, Rh, Cs, Cr, Mo, W 等；属于面心立方结构的晶体有 Ag, Au, Al, Ni, Pb 等。

### 1.5.2 立方晶系的复式格子

#### 1. 氯化钠 (NaCl) 结构

这是一种晶格为面心立方的复式格子晶体结构，即其相应的布拉维格子也是面心立方。如图 1.13 所示，互相穿套的两个面心立方子晶格分别由氯离子和钠离子组成，彼此沿立方体边错开  $a/2$  的距离而穿套， $a$  为立方体边长。原胞基矢就是面心立方的基矢，原胞内包含两个异号离子  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$ ，例如图中位于面心的 A 与位于体心的 A'。但不要将这种结构误视为原胞边长  $a/2$  的简立方，因为氯离子与钠离子是不等价的。

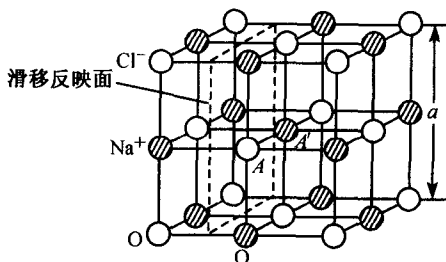


图 1.13 氯化钠型结构

#### 2. 氯化铯 (CsCl) 结构

氯化铯晶体的原胞形状是一个立方体，如图 1.14 所示。与简立方的区别在于，如果立方体顶角为氯离子的话，则在立方体的中心的位置上存在一个铯离子。氯离子和铯离子分别构成一个简立方布拉维格子，只不过后者相对于前者有沿立方体对角线方向相对移动了  $1/2$  的体对角线长度。氯化铯结构的布拉维格子为简立方，基元由一对氯-铯离子组成。除 CsCl 外，CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI 等也具有氯化铯结构。

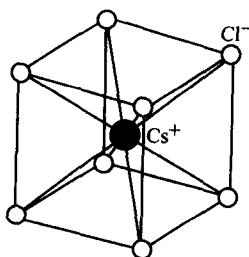


图 1.14 氯化铯结构

#### 3. 金刚石结构

IV 族元素碳、硅、锗和灰锡等具有金刚石结构。因为锗和硅是重要的半导体材料，因此这种结构受到了广泛的研究。金刚石结构如图 1.15 所示。原子除去占有立方体的顶角与面心以外，还