

高等学校教材

无机材料物理性能

宁青菊 谈国强 史永胜 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料物理性能/宁青菊, 谈国强, 史永胜主编.

北京: 化学工业出版社, 2005. 11

ISBN 7-5025-7916-8

I. 无… II. ①宁…②谈…③史… III. 无机材料-物理性能 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 138855 号

高等学校教材

无机材料物理性能

宁青菊 谈国强 史永胜 主编

责任编辑: 杨 菁 陈 丽

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 郑 捷

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行

教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 511 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7916-8

定 价: 34.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《无机材料物理性能》系统地阐述了无机非金属材料的各种物理性能,包括无机材料的受力形变、脆性断裂与强度、热学、光学、电导、介电、压电和磁学等性能。这些性能基本上都是各个领域在研制和应用无机非金属材料中,对它们提出来的一系列技术要求,即所谓材料的本征参数。本书主要介绍上述各类本征参数的物理意义、单位以及这些参数在实际问题中所处的地位或应用;各种重要性能的原理及微观机制;这些性能参数的来源,即性能和材料的组成、结构和织构的关系;各性能之间的相互制约与变化规律。对这些性能参数有关规律的掌握,可以为判断材料优劣,正确选择和使用材料,改变材料性能,探索新材料、新性能、新工艺打下理论基础。

为了让没有学过《量子力学》和《固体物理》课程的读者能够容易理解材料物理性能的微观机制,本书在第1章以尽可能浅显的方式系统地介绍了晶体的结构、结合、晶格振动及电子在晶体中的状态及分布等内容。在解释各种性能原理和机制时,尽量避免复杂的数学推导,以尽可能简化的数学推导得出重要的关系式,并对其物理意义进行说明。对于重点、难点尽可能采用形象化的模型并提供一些必要的数据和实例给予说明。因此在内容上既突出了基础,又重视了应用。

无机材料类专业的学生必须在一定程度上掌握大量物理性质所涉及到的基础科学,包括脆性、韧性、电导性、半导体性、介电性、磁性和压电性以及广泛的材料科学知识。本书将这些知识有条理地、系统地融入了各种材料性能的内容中,因此内容丰富,涵盖了广泛的知识面,并将它们有机地联系在一起。

本书共分为9章,陕西科技大学的许多同志都参与了本书的编写工作,其中,第2章、第5章、第8章由宁青菊编写;第3章、第4章由谈国强编写;第1章及第6章由史永胜编写;第7章由王秀峰编写;第9章由高淑雅编写。全书由陕西科技大学苗鸿雁教授审阅,在本书的撰写过程中得到了工程院院士吴祖垵的关心与指导,并提出了许多宝贵意见,作者在此对他们深表感谢。

由于学识和经验所限,书中的疏漏与错误在所难免,敬请读者批评指正。

编者

2005年7月

目 录

绪论	1
第 1 章 无机材料物理基础	3
1.1 晶体结构	3
1.1.1 晶体的微观结构	3
1.1.2 晶面与晶向	7
1.1.3 倒格子	9
1.2 晶体的结合	13
1.2.1 结合力的一般特点	13
1.2.2 结合能	13
1.2.3 结合能函数与晶体的物理性能	14
1.2.4 晶体结合的类型	15
1.3 晶格振动	19
1.3.1 一维原子链的振动	19
1.3.2 晶格振动的量子化——声子	24
1.4 晶体中电子的状态和分布	26
1.4.1 电子的共有化运动	26
1.4.2 微观粒子的运动方程——薛定谔方程	28
1.4.3 晶体中电子的状态和能带	33
1.4.4 晶体中电子的运动和有效质量	35
1.4.5 费米能级与玻耳兹曼分布函数	39
习题	42
第 2 章 无机材料的受力形变	43
2.1 应力和应变	43
2.2 弹性形变	45
2.2.1 广义虎克定律	45
2.2.2 弹性形变的机理	49
2.2.3 弹性模量的影响因素	51
2.3 滞弹性	54
2.3.1 流变模型	54
2.3.2 滞弹性	57
2.4 无机材料的塑性形变	59
2.4.1 晶格滑移	60
2.4.2 塑性形变的机理	61
2.5 无机材料的高温蠕变	66
2.5.1 典型的蠕变曲线	66
2.5.2 蠕变机理	67
2.5.3 影响蠕变的因素	68
2.6 黏滞流动	70

2.6.1	流动模型	70
2.6.2	影响黏度的因素	71
	习题	72
第3章	无机材料的脆性断裂与强度	74
3.1	理论断裂强度	74
3.2	格里菲斯微裂纹理论	75
3.3	应力强度因子和平面应变断裂韧性	78
3.3.1	裂纹扩展方式	78
3.3.2	裂纹尖端应力场分析	79
3.3.3	应力场强度因子及几何形状因子	80
3.3.4	临界应力场强度因子及断裂韧性	80
3.3.5	裂纹扩展的动力与阻力	81
3.4	断裂韧性常规测试方法	82
3.4.1	单边切口梁技术	82
3.4.2	山形切口技术	84
3.4.3	其他形状切口试样	85
3.4.4	Knoop 压痕三点弯曲梁法	88
3.5	裂纹的起源与扩展	89
3.5.1	裂纹的起源	89
3.5.2	裂纹的快速扩展	90
3.5.3	影响裂纹扩展的因素	91
3.6	静态疲劳	91
3.7	蠕变断裂	95
3.8	显微结构对材料脆性断裂的影响	96
3.9	断裂统计学	97
3.9.1	Weibull 方法	97
3.9.2	试样尺寸和承载模式的影响	98
3.10	提高陶瓷材料强度及改善脆性的途径	99
3.10.1	微晶、高密度与高纯度	100
3.10.2	预加应力	100
3.10.3	化学强化	100
3.10.4	相变增韧	101
3.10.5	弥散增韧	102
3.11	复合材料	102
3.11.1	连续纤维单向强化复合材料的强度	103
3.11.2	短纤维单向强化复合材料	105
3.12	陶瓷材料的硬度	105
	习题	107
第4章	无机材料的热性能	109
4.1	无机材料的热容	109
4.1.1	晶态固体热容的经验定律和经典理论	110
4.1.2	晶态固体热容的量子理论	110
4.2	无机材料的热膨胀	114

4.2.1	热膨胀系数	114
4.2.2	固体材料热膨胀机理	114
4.2.3	热膨胀和其他性能的关系	115
4.2.4	多晶体和复合材料的热膨胀	117
4.2.5	热膨胀系数与坯釉适应性	118
4.3	无机材料的热传导	119
4.3.1	固体材料热传导的宏观规律	119
4.3.2	固体材料热传导的微观机理	119
4.3.3	影响热导率的因素	121
4.3.4	某些无机材料的热导率	125
4.4	无机材料的抗热震性	126
4.4.1	抗热震性的表示方法	127
4.4.2	热应力	127
4.4.3	抗热震断裂性	128
4.4.4	抗热震损伤性	130
4.4.5	影响抗热震性的因素	133
	习题	134
第5章	无机材料的电导	136
5.1	电导的基本性能	136
5.1.1	欧姆定律	136
5.1.2	体积电阻和表面电阻	137
5.1.3	迁移率和电导率	138
5.2	离子电导	140
5.2.1	载流子的浓度	140
5.2.2	离子的迁移率	140
5.2.3	离子的电导率	142
5.2.4	固体电解质	145
5.3	电子电导	146
5.3.1	载流子的浓度	146
5.3.2	电子的迁移率	153
5.3.3	电子电导率	156
5.3.4	晶格缺陷与电子电导	158
5.4	无机材料的电导	161
5.4.1	非晶态玻璃材料的电导	161
5.4.2	多晶多相固体材料的电导	164
5.5	多晶半导体材料	167
5.5.1	材料的半导化	167
5.5.2	p-n 结	169
5.5.3	金属-半导体接触	171
5.5.4	表面效应和界面效应	173
	习题	178
第6章	无机材料介电性能	179
6.1	介质的电极化	179

6.1.1	介质的极化强度	179
6.1.2	宏观电场与局部电场	182
6.1.3	介电常数与电极化率的关系	184
6.1.4	电极化的微观机制	184
6.1.5	高介晶体的极化	190
6.1.6	无机材料的电极化	193
6.2	介质的损耗	197
6.2.1	介电损耗	197
6.2.2	介质损耗和频率、温度的关系	202
6.2.3	无机介质的损耗	203
6.3	介电强度	206
6.3.1	介质在电场中的破坏	206
6.3.2	电击穿	206
6.3.3	热击穿	208
6.3.4	无机材料的击穿	212
6.4	铁电性	214
6.4.1	自发极化	214
6.4.2	铁电畴	217
6.4.3	电滞回线	218
6.4.4	铁电体的特性及应用	220
6.5	压电性	221
6.5.1	压电效应	221
6.5.2	压电效应的方程	223
6.5.3	压电振子及其参数	225
6.5.4	压电材料及其应用	227
	习题	229
第7章	无机材料的磁学性能	231
7.1	磁矩和磁化强度	231
7.1.1	磁矩	231
7.1.2	磁化强度	233
7.2	物质的磁性	234
7.2.1	顺磁性	235
7.2.2	铁磁性	235
7.2.3	反铁磁性	236
7.2.4	抗磁性	236
7.3	磁畴的形成和磁滞回线	236
7.3.1	磁畴的形成	236
7.3.2	磁滞回线	240
7.4	铁氧体结构及磁性	241
7.4.1	尖晶石型铁氧体	242
7.4.2	石榴石型铁氧体	243
7.4.3	磁铅石型铁氧体	243
7.5	磁性材料的物理效应	244

7.5.1	磁光效应	244
7.5.2	磁各向异性	245
7.5.3	磁致伸缩效应	246
7.6	磁性材料及应用	247
7.6.1	高磁导率材料	247
7.6.2	磁性记录材料	248
7.6.3	高矫顽力材料	249
7.6.4	矩磁材料	249
7.6.5	磁泡材料	250
7.6.6	磁性玻璃	250
	习题	251
第8章	无机材料的光学性能	253
8.1	光和物质相互作用的基本理论	253
8.2	光在界面的反射和折射	255
8.2.1	光的反射和折射	255
8.2.2	影响折射率的因素	256
8.2.3	反射率和透射率	258
8.2.4	介质的表面光泽	260
8.3	光在各向异性介质中的传播	261
8.3.1	双折射	261
8.3.2	旋光	263
8.4	光的吸收、色散和散射	265
8.4.1	光的吸收	265
8.4.2	色散	268
8.4.3	光的散射	269
8.5	无机材料的透光性	273
8.5.1	透光性	273
8.5.2	乳浊性	276
8.5.3	半透明性	278
8.6	无机材料的颜色	279
8.6.1	配位场化学	279
8.6.2	着色剂	280
8.6.3	影响色料颜色的因素	282
8.7	特种光学材料及应用	282
8.7.1	荧光材料	282
8.7.2	激光器	283
8.7.3	光弹性材料	283
8.7.4	声光材料	284
8.7.5	电光材料和光的全息存储	284
8.7.6	通讯用光导纤维	286
	习题	286
第9章	材料在特殊环境中的性能	288
9.1	腐蚀	288

9.1.1	液体腐蚀	288
9.1.2	气体腐蚀	292
9.1.3	固体腐蚀	293
9.2	性能与腐蚀	294
9.2.1	概述	294
9.2.2	机理	295
9.2.3	具体材料的性能降低	296
9.3	腐蚀最小化的方法	299
9.3.1	晶体材料	299
9.3.2	玻璃体材料	301
习题.....		302
参考文献.....		303

绪 论

随着科学技术的发展，对无机材料的性能提出了越来越高的要求，不仅在性能指标方面，而且在使用环境方面。因此只有创造出具有各种性能的新材料，才能使材料在现代工业和科学技术上获得广泛的应用。深入了解和研究材料的各项物理化学性质，已成为当代材料科学的主要研究内容，也是发展无机材料的主要途径。

无机材料物理性能的研究方法可以分成两种：一种是经验方法，在大量占有实验数据的基础上，经过对数据的分析处理，整理为经验方程，来表示它们的函数关系；另一种是从机理着手，即从反映本质的基本关系（如原子间的相互作用、点阵振动的波形方程等）出发，按照性能的有关规律，建立物理模型，用数学方法求解，得到有关理论方程式。通过以上两种方法的相互验证促进了材料科学的发展。

固体材料是由大量的粒子，如电子、原子或离子所组成的，这些粒子之间存在着很强的相互作用，是一个复杂的多元体系。在外界因素（作用物理量），如应力、温度、电场、磁场、光等的作用下，体系中的微观粒子的状态有可能会发生变化，在宏观上表现为感应物理量。感应物理量的性质及大小因材料的不同而不同，这主要取决于材料的本性。在外界因素微量的条件下，一般作用物理量与感应物理量具有线性的关系，比例系数为材料的本征参数，即这些参数通过作用物理量和感应物理量间的关系来体现。表 0-1 列举了材料的几种本征参数及其作用物理量和感应物理量。

表 0-1 材料的几种本征参数及其作用物理量和感应物理量

作用物理量	感应物理量	公式	材料内部的变化	材料本征参数
应力 σ	形变 ϵ	$\epsilon = S\sigma$	原子或离子发生相对位移	柔性系数 S
	表面电荷密度 D	$D = d\sigma$	原子或离子发生相对位移,引起电偶极矩发生变化	压电常数 d
温差 Δt	形变 ϵ	$\epsilon = \alpha \Delta t$	原子或离子的平衡位置发生相对位移	热膨胀系数 α
	热量 Q	$Q = c \Delta t$	原子或离子的振动振幅发生变化	热容 c
	温差电动势 ΔV	$\Delta V = \alpha \Delta t$	载流子的定向运动	温差电动势系数 α
	热流密度 q	$q = \lambda dt/dx$	格波间的相互作用	热导率 λ
电场 E	电流密度 J	$J = \sigma E$	电荷粒子长距离的移动	电导率 σ
	极化强度 P	$P = \chi \epsilon_0 E$	电荷粒子短距离的移动	介质的电极化率 χ
	离子的电偶极矩 μ	$\mu = a_e E_{loc}$	周围电子相对于原子核发生短距离的移动	离子的极化率 a_e
	材料的形变 ϵ	$\epsilon = dE$	偶极矩发生变化,引起原子或离子的相对位移	压电常数 d

由于材料的化学组成及显微结构的不同，决定其有不同的特性，如高强度、高硬度、耐腐蚀、导电、绝缘、磁性、透光、半导体以及压电、铁电、光电、电光、声光、磁光等，因此无机材料的性能主要由两种结构因素所决定。首先，在材料内部的分子层次上，原子、离子间的相互作用和化学键合对材料性能产生决定性的作用，它们决定着材料的本征性能，比如材料是电导体、半导体、铁电体，还是绝缘体、磁性体等；其次，在多晶多相材料的微观层次上，结构设计不仅会导致新材料的发明，同时对现有材料的性能的提高和改善也十分重要，微观层次是指在显微镜下直至电子显微镜下观察到的结构，包括相分布、晶粒尺寸和形状、气孔大小和分布、杂质、缺陷和晶界等，它们影响着材料的大部分性能。同时显微结构的形成受制备过程中各种工艺因素的制约，因此同一组成的材料，采用不同的工艺制备条件，就会得到不同的显微结构，也就具有不同的性能。

无机材料可以较为简单地将其划分为结构材料和功能材料。从物理性能方面划分，具有

机械功能、热功能等的材料列为结构材料，结构材料需要有良好的力学性能或热学性能；而将具有电、光、磁等特性，且具有相互转化功能的材料列为功能材料。功能材料涉及的范围很广，它可以作为将输入能量传递或转换成其他能量的功能元件。一般来说，材料的结构性以原子尺度内部不发生变化为特征，而材料的功能性通常为原子内部的电子以至原子核间的交互作用而表现出来的特性。例如：固体中原子的微小振动决定了材料的热学性能和弹性；电子的能带结构决定了材料的电导性差异，因而具有导体、半导体、电介质和超导体之分；材料的磁性决定于原子中次壳层电子是否被填满以及它们之间因“交换作用”产生不同原子取向的结果，因而有抗磁体、顺磁体和铁磁体之分。由于微观结构的差异，材料的铁磁性又可区分为永磁、软磁、矩磁和旋磁等。

机械强度是无机材料应用的前提条件，常常在此基础上提出其他各种特性的苛刻要求。脆性是无机材料的一个致命的弱点，由于其化学键及晶体结构不同于金属，因此大多数无机材料都不具有延性，也就是没有或只有很小的塑性形变。这是无机材料的力学本质，从根本上无法改变。但是从显微结构上看，脆性的根源在于微裂纹的存在，易于引起高度的应力集中，使材料在远低于理论应力的情况下发生断裂。因此可以通过一些措施来改善材料的脆性。如含 CeO_2 的四方 ZrO_2 多晶材料在应力超过一定值后，表现出很大的塑性形变，因为这种变形是由四方 ZrO_2 相变为单斜 ZrO_2 引起的，所以称为相变塑性。还可以通过其他的方法，如制备细晶、高致密、高纯度的材料等，都可以在一定程度上改善材料的脆性。

以晶格振动为理论基础，对材料的热学性能本质进行了研究。晶格振动的格波就是典型的集体激发的例子，其准粒子称为声子。由于晶体中原子之间的相互作用，原子偏离平衡位置的运动是相互关联的，因此在晶体中原子的振动是所有原子的一种集体运动，以格波的形式表现出来。每个格波的能量取值是量子化的 $E_i = \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_i$ ， n_i 为整数， $\hbar \omega_i$ 为能量激发的单元。在简谐近似下，不同格波之间是相互独立的，把晶体原子的小振动系统看成声子气体。可以用声子的概念讨论与晶格振动有关的物理问题，如晶格比热、晶格热导等。这就为我们讨论问题提供了很大的方便。

单粒子的激发最典型的例子是材料中的电子。电子系统的激发态可以看成是电子、空穴准粒子的集合。

由于光包含了电场和磁场分量，它对材料的影响可以认为是电场或磁场对材料的影响。对于非磁性材料可以认为仅是电场作用于材料，因此各种光学性能可以借助于材料的介电性能来理解。具体表现在材料的折射率和介电常数等性能，有着非常重要的关系。同时由于微观粒子的波粒二象性，可以借助于光的透射性理解势阱中的电子或空穴的隧穿效应。

从宏观的角度看，不同类型的材料甚至同一种材料经过结构设计，综合发挥材料的诸多功能，完全有可能发掘出其他方面的功能特性，从而为现有的材料寻找到新的用途。从宏观层次上实现材料的结构-性能-应用一体化的结构设计，对于寻找新材料，提高和发挥现有材料性能有着十分重要的意义。例如，由结构和化学组成不同的两种成分的晶体混合所制成的多晶混合物材料或复合材料，愈来愈引起人们的兴趣。对于复杂的多相结构，可以采用“连通性”的概念，进行各种相的组合，已将这一方法应用于材料的弹性模量、热导率、电导率、介电常数等的分析与求解中。从而为制备高强度的材料、零膨胀系数的材料及温度补偿材料等提供了方法。

高新技术依赖于优良的新材料，具有实际应用意义的光、电、热、磁等重要材料大多是无机材料。对无机材料的物理内涵和应用目标的阐述，深入研究材料问题的实质，结合其共性探索其特性，尤其是特征参数与宏观性能、指定功能与微观结构、机理与微观过程的探讨，为结构材料和功能材料的设计、可能出现新特性的预测、制作、加工及应用提供理论依据。因此，无机材料物理性能在未来的材料研究与开发中必将发挥更大的作用。

第 1 章 无机材料物理基础

在外界因素，如力、电场、磁场、光等的作用下，无机材料中的原子、分子或离子及电子微观运动状态发生改变，其改变的能力用材料的性能来表征。如由于材料的电导性能不同，可分为导体、半导体、绝缘体等；而从力学性能方面划分，有弹性材料、延性材料等。无机材料的性能主要由物质的结构和显微结构因素决定和影响。无机材料的本征性能主要由物质结构决定，即化学键的性质、电子结构和晶体的结构。不同的结构决定材料具有不同的特性。因此了解晶体结构、晶体中原子和电子的状态，有助于分析和研究材料性能参数的物理本质和物理现象，有助于通过理论与计算预报所设计材料的组分、结构与性能。本章就无机材料的弹性、热、电、磁、光等物理性能所涉及的基础问题做一系统的简明扼要的论述。

1.1 晶体结构

固体的结构分为晶体结构、非晶体结构、多晶体结构。晶体结构是原子规则排列的结果，主要体现为原子排列具有周期性，或者称长程有序。有此排列结构的材料为晶体。晶体中原子、分子规则排列的结果使晶体具有规则的几何外形，电子运动状态和原子运动状态等具有周期性重复特性。不具有长程有序的结构为非晶体结构。有此排列结构的材料为非晶体。固体的这些排列结构是我们研究固体材料宏观性质和各种微观过程的基础。

1.1.1 晶体的微观结构

晶体的微观结构包括两方面的内容：第一，晶体是由什么原子（离子或分子）组成的；第二，原子是以怎样的方式在空间排列的。为了描述晶体的微观结构的长程有序，引入空间点阵、基元及原胞等概念。

1.1.1.1 空间点阵

19 世纪出现的布喇菲的空间点阵学说把晶体内部结构概括为是由一些相同点在空间有规则作周期性的无限分布，这些点子的总体称为点阵。该学说正确地反映了晶体内部结构长程有序特征，后来被空间群理论充实发展为空间点阵学说，形成近代关于晶体几何结构的完备理论。我们可以从以下几方面理解这一理论。

(1) 点子

空间点阵学说中所称的点子，代表着结构中相同的位置，也叫结点。当晶体是由完全相同的一种原子组成，结点可以是原子本身位置。当晶体中含有数种原子，这数种原子构成基本结构单元（称为基元），则结点可以代表基元重心，因为所有基元重心都是结构中相同位置。一般而言，结点可以代表基元中任意点子，因为各个基元中相应的点子所代表的位置是相同的。

(2) 点阵学说概括了晶体结构的周期性

晶体中所有的基元都是等同的。因此整个晶体结构可以看作是由基元沿空间三个不同方向，各按一定的距离周期性地平移而构成的，每一平移的距离称为周期（见图 1-1 中的 a 和 b ）。因此，在一定方向上有着一定周期，不同方向上周期一般不相同。基元平移结果使点阵中每个结点周围情况都一样。一般情况下，点子或格点是指原子或离子，而不是任意点子。

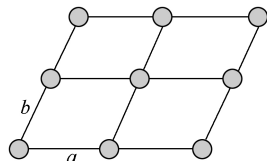


图 1-1 二维点阵

(3) 晶格的形成

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，点阵成为一些网格，称为晶格，如图 1-2 所示。

由于晶格的周期性，可取一个以结点为顶点，边长等于该方向上的周期的平行六面体作为重复单元，来概括晶格的特征。这样的重复单元称为原胞。

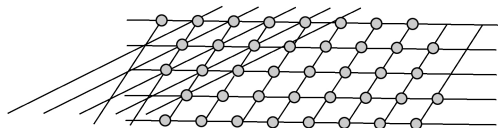


图 1-2 晶格的形成

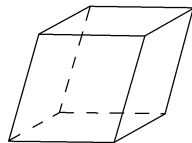


图 1-3 平行六面体

原胞的选取规则是只需概括空间三个方向上的周期大小。因此原胞可以取最小重复单元，结点只在顶角上，对于三维的情况，最小的重复单元是平行六面体。这一原胞称为物理学原胞，该原胞反映晶格的周期性，见图 1-3。由于晶体都具有自己特殊的对称性，结晶学上所取原胞体积不一定最小，常取最小重复单元的几倍作为原胞，因此结点不一定只在顶角上，可以在体心或面心上，但原胞边长总是一个周期，并各沿三个晶轴的方向。这一反映对称性特征的原胞为晶体学原胞。图 1-4 为二维点阵中反映晶格不同特性的原胞。晶体学原胞体积为物理学原胞体积的整数倍。

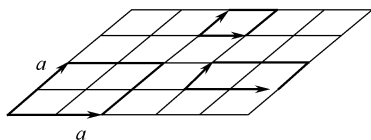


图 1-4 二维点阵中的原胞

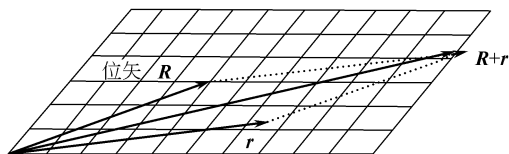


图 1-5 二维点阵的周期性平移图

引出原胞以后，三维格子的周期性可用数学的形式表示如下：

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

式中， $\mathbf{r}$ 为重复单元中任意处的矢量； Γ 为晶格中任意物理量； l_1 、 l_2 、 l_3 是整数； $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 是重复单元的边长矢量。如果选取的重复单元是所要求的原胞，则 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 分别是三个方向的基矢。通常用 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 表示固体物理学中原胞的基矢，用 $\mathbf{a}$ 、 $\mathbf{b}$ 、 $\mathbf{c}$ 表示结晶学中原胞的基矢。图 1-5 为二维点阵的周期性平移图。

(4) 布喇菲点阵或布喇菲格子

结点的总体称为布喇菲点阵或布喇菲格子。由于布喇菲格子是由一个结点沿三维空间周期性平移形成，因此它的特点是每点周围情况都一样。

1.1.1.2 晶格的实例

晶体中的原子规则排列是原子规则堆积的结果，晶体格子（简称晶格）是晶体中原子排列的具体形式。把晶格设想成为原子规则堆积，有助于理解晶格组成、晶体结构及与其有关性能等。

(1) 简单立方晶格

简单立方晶格见图 1-6，其特点是层内为正方排列，原子层叠起来，各层球完全对应，形成简单立方晶格，是原子球规则排列的最简单形式，这种晶格在实际晶体中不存在，但是一些更复杂的晶格可以在简单立方晶格基础上加以分析。简单立方晶格的原子球心形成一个三维立方格子结构，整个晶格可以看作是这样一个典型单元沿着三个方向重复排列构成的结果。

(2) 体心立方晶格

体心立方晶格的排列规则见图 1-7，上面一层原子球心对准下面一层球隙，下层球心的排列位置用 A 标记，上面一层球心的排列位置用 B 标记，体心立方晶格中正方排列原子层之间的堆积方式可以表示为：AB AB AB AB。体心立方晶格的特点是为了保证同一层中原子球间的距离等于 A-A 层之间的距离，正方排列的原子球并不是紧密靠在一起，由几何关系证明，间隙 $r=0.31r_0$ ， r_0 为原子球的半径。具有体心立方晶格结构的金属有 Li、Na、K、Rb、Cs、Fe 等。

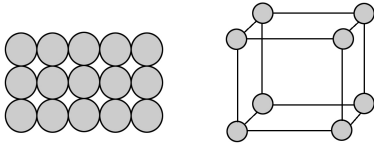


图 1-6 简单立方晶格原子球的排列与晶格点阵单元

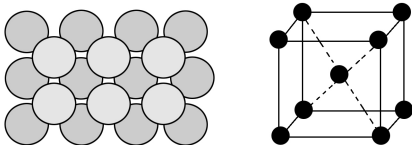
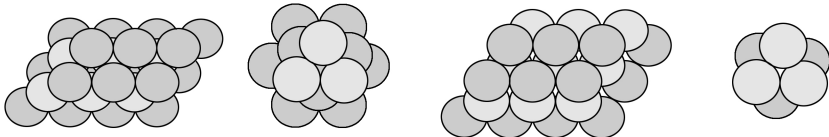


图 1-7 体心立方晶格原子球的排列与晶格点阵单元



(a) ABC、ABC 最密排列 (b) AB、AB 最密排列

图 1-8 晶体的密堆积

(3) 晶体的密堆积晶格

原子球在某一平面内以最紧密方式排列的面为密排面。其堆积方式是在堆积时把一层的球心对准另一层球隙，获得最紧密堆积，可以形成两种不同最紧密晶格排列，如图 1-8 (a) 和 (b) 所示：AB AB AB 排列和 ABC ABC ABC 排列。前一种为六方密排晶格 [图 1-9 (a)]，如 Be、Mg、Zn、Cd；后一种晶格为立方密排晶格，或面心立方晶格 [图 1-9 (b)]，如 Cu、Ag、Au、Al。

1. 1. 1. 3 结晶学原胞与固体物理学原胞间的相互转化

以立方晶系为例说明结晶学原胞与固体物理学原胞间的相互转化。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。这些布喇菲原胞的基矢在晶轴方向，其三个方向的周期都为 a ，取晶轴作为坐标轴，而 i 、 j 、 k 表示坐标系单位矢量。

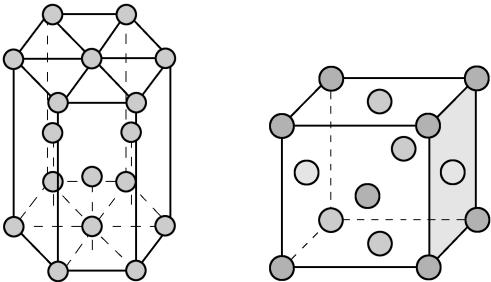
(1) 简立方原胞

原子仅在立方体的顶点上，为最小的重复单元，原胞内含有一个原子，原胞的体积为一个原子所占有的体积。其结晶学原胞与固体物理学原胞相同。

物理学原胞的基矢为 $a_1=ia$ ， $a_2=ja$ ， $a_3=ka$ 。

(2) 体心立方原胞

结晶学原胞是体心立方，固体物理学原胞是由式 (1-2) 表述的基矢 a_1 、 a_2 、 a_3 决定的平行六面体，见图 1-10 (a)。



(a) 六方密排晶格 (b) 面心立方晶格

图 1-9 晶体密排晶格

$$a_1=\frac{a}{2}(-i+j+k)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(i - j + k) \quad (1-2)$$

$$a_3 = \frac{a}{2}(i + j - k)$$

可以证明两种原胞的体积关系如下：

$$\begin{aligned} a_1 a_2 a_3 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \frac{a}{2}(i - j + k) \frac{a}{2}(i + j - k) \\ &= \frac{a^3}{8}(-i + j + k)(0 + 2j + 2k) = \frac{1}{2}a^3 \end{aligned}$$

从图 1-10 (a) 中也可看出，结晶学原胞中含有两个原子，而物理学原胞中含有一个原子，因此结晶学原胞的体积是物理学原胞的 2 倍。

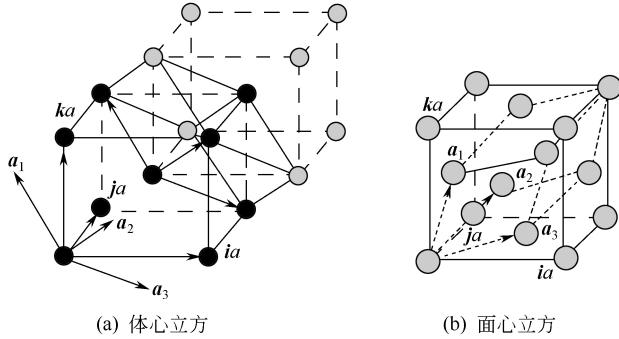


图 1-10 固体物理学原胞选取的示例图

(3) 面心立方原胞

结晶学原胞是面心立方，固体物理学原胞是由式 (1-3) 表述的基矢 a_1 、 a_2 、 a_3 决定的平行六面体，见图 1-10 (b)。

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j) \end{aligned} \quad (1-3)$$

可以证明 $a_1 a_2 a_3 = \frac{1}{4}a^3$ ，因此其固体物理学原胞体积为结晶学原胞体积的 $1/4$ 。也可从图 1-10 (b) 中看出，结晶学原胞中含有 4 个原子，而物理学原胞中含有一个原子，固体物理学原胞体积为结晶学原胞体积的 $1/4$ 。

1. 1. 1. 4 布喇菲格子与复式格子

如果晶体是由完全相同的一种原子组成，则这种原子所组成的网格也就是布喇菲格子，和结点所组成的格子相同。如果晶体的基元中包含两种或两种以上原子，每个基元中，相应的同种原子各构成和结点相同网格，将此网格叫做子晶格（或亚晶格）。复式格子就是由这些相同结构子晶格相互位移套构而形成的。也就是说，复式格子是由若干相同的布喇菲格子套构而成。对于布喇菲格子，每一格点周围的情况都相同。对于复式格子，每个原胞的内部及其周围的情况都相同。下面以立方晶系中几种常见的结构为例进行说明。

(1) 氯化钠结构

氯化钠是由钠离子和氯离子结合而成的，是一种典型的离子晶体，其结晶学原胞如图

1-11 所示。从中可以看出，钠离子与氯离子分别构成面心立方格子，且这两个子晶格完全相同，氯化钠结构就是由这两种格子相互平移一定距离套构而成。

(2) 氯化铯结构

氯离子和铯离子分别构成简立方格子，氯化铯结构是由这两种格子相互沿对角线平移一半距离套构而成，如图 1-12 所示。

(3) 闪锌矿结构

闪锌矿结构又称为硫化锌结构，它是由硫和锌的面心立方子晶格沿空间对角线 $1/4$ 长度套构而成。许多重要的化合物半导体如砷化镓、磷化铟、锑化铟等都属于这种结构。

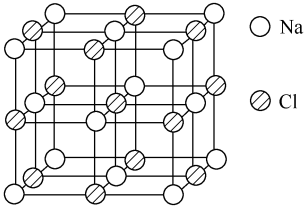


图 1-11 氯化钠晶格结构

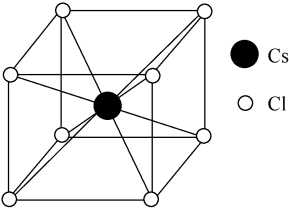


图 1-12 氯化铯晶格结构

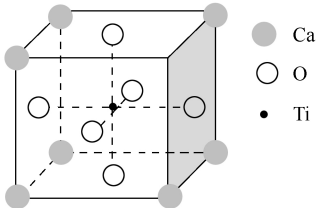


图 1-13 钛酸钙晶格结构

(4) 钙钛矿型结构

钙离子和钛离子分别构成简立方格子，三组氧离子由于周围情况不完全相同，见图 1-13，因此分别构成一个简立方格子，整个晶格是由五个简立方结构子晶格套构而成，这就是钙钛矿型结构。许多重要的晶体，如 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 PbZrO_3 、 SrZrO_3 、 SrTiO_3 、 LiNbO_3 、 LiLaO_3 等晶体的结构都属于钙钛矿结构类型。

钙钛矿结构一个非常重要的特点是：原胞容易变形。原来立方晶系如果沿 c 轴稍许伸长，就成了四方晶系；如再沿 a 或 b 轴稍许伸长，就成了正交晶系。如果沿立方原胞的体对角线方向收缩，就成了三方晶系。因此这种晶体属于几种晶系，这一现象是其他晶体中不常见的。

一般情况下，“分子”中的原子总数为子晶格的个数。如果晶体由一种原子构成，但在晶体中原子周围的情况并不相同，例如金刚石由于价键的取向不同，可使两个碳原子的周围情况不同，虽由一种原子组成，但不是布喇菲格子，而是复式格子，由两个相同的子晶格套构而成。

特别值得注意的是结点的概念以及结点所组成的布喇菲格子的概念，对于反映晶体中的周期性是很有用的。而基元中不同原子所构成的集体运动常可概括为复式格子中各个子晶格之间的相对运动。固体物理在讨论晶体内部粒子的集体运动时，对于基元中包含两个或两个以上原子的晶体，复式格子的概念显得更为重要。

1.1.2 晶面与晶向

从空间点阵学说中可知，格点的分布是由三维原胞在空间周期重复来实现的，格点的分布同样还可以用二维晶面或一维晶列在三维空间的平移来实现。另外，又由于晶体的各向异性特征，在研究晶体的物理特征时，通常必须标明是位于什么方位的面上或沿晶体的什么方向。为此引入晶面与晶列的概念，并建立一套晶面与晶向的标志方法。

1.1.2.1 晶向及其标志

通过任意两个格点连一直线，则这一直线包含无限个相同格点，这样的直线称为晶列，也是晶体外表上所见到的晶棱。其上的格点分布具有一定的周期性，其周期等于任意两相邻格点的间距，见图 1-2。

晶列具有如下特点：一族平行晶列把所有点包括无遗；在一平面中，同族的相邻晶列之间的距离相等；通过一格点可以有无限多个晶列，其中每一晶列都有一族平行的晶列与之对应；有无限多族平行晶列。由于每一族晶列互相平行并完全等同，所以决定一族晶列的是晶

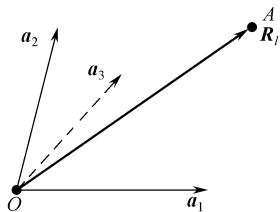


图 1-14 点阵中的位矢

列的取向，该取向为晶向。

晶列方向用晶列指数来表示。固体物理学原胞，格点只在原胞的顶点上，如图 1-14 所示，取某一格点 O 为原点， a_1 、 a_2 、 a_3 为原胞的基矢，由于格点的周期性，晶格中任一格点 A 的位矢 R_l 为

$$R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \quad (1-4)$$

式中， l_1 、 l_2 、 l_3 是整数，若互质，直接用它们来表征晶列 OA 的方向，这三个互质整数为晶列的指数，记以 $[l_1, l_2, l_3]$ 。

同样，在结晶学上，原胞不是最小的重复单元，而原胞的体积是最小重复单元的整数倍，以任一格点 O 为原点， a 、 b 、 c 为基矢，任何其他格点 A 的位矢为

$$R_l = kma + knb + kpc \quad (1-5)$$

式中， m 、 n 、 p 为三个互质整数，于是用 m 、 n 、 p 来表示晶列 OA 的方向，记以 $[mnp]$ 。

1. 1. 2. 2 晶面及其标志

通过任一格点，可以作全同的晶面与一晶面平行，构成一族平行晶面，如图 1-15 所示。一族平行晶面具有如下特点：所有的格点都在一族平行的晶面上而无遗漏；一族晶面平行且等距，各晶面上格点分布情况相同；晶格中有无限多族的平行晶面。同样一族晶面的特点也由取向决定，因此无论对于晶列或晶面，只需标志其取向。

注：为明确起见，下面只讨论物理学的布喇菲格子。

表示晶面的方法，也叫方位，可以用在一个坐标系中该平面的法线方向的余弦表示，或以平面在坐标轴上的截距表示。同样，取某一格点 O 为原点，原胞的三个基矢 a_1 、 a_2 、 a_3 为坐标轴的三个轴，这三个轴不一定相互正交，见图 1-16。设某一族晶面的面间距离为 d ，它的法线方向的单位矢量为 n ，则这族晶面中，离开原点的距离等于 μd 的晶面的方程式为：

$$Rn = \mu d \quad (1-6)$$

式中， μ 为整数； R 是晶面上的任意点的位矢。设此晶面与三个坐标轴的交点的位矢分别为 $r a_1$ 、 $s a_2$ 、 $t a_3$ ，代入式 (1-6)，得

$$\begin{aligned} r a_1 \cos(a_1, n) &= \mu d \\ s a_2 \cos(a_2, n) &= \mu d \\ t a_3 \cos(a_3, n) &= \mu d \end{aligned} \quad (1-7)$$

a_1 、 a_2 、 a_3 取单位长度，则得

$$\cos(a_1, n) : \cos(a_2, n) : \cos(a_3, n) = \frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} \quad (1-8)$$

该式的物理意义是晶面的法线方向 n 与三个坐标轴（基矢）的夹角的余弦之比等于晶面在三个轴上的截距的倒数之比。

由于一族晶面必包含所有的格点而无遗漏，因此在三个基矢末端的格点必分别落在该族的不同的晶面上。设 a_1 、 a_2 、 a_3 末端上的格点分别在离原点的距离为 $h_1 d$ 、 $h_2 d$ 、 $h_3 d$ 的晶面上，其中 h_1 、 h_2 、 h_3 都是整数，三个晶面分别有

$$a_1 n = h_1 d, \quad a_2 n = h_2 d, \quad a_3 n = h_3 d \quad (1-9)$$

n 是这一族晶面公共法线的单位矢量，于是

$$a_1 \cos(a_1, n) = h_1 d$$

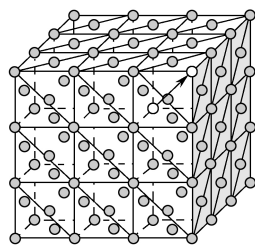


图 1-15 晶面族

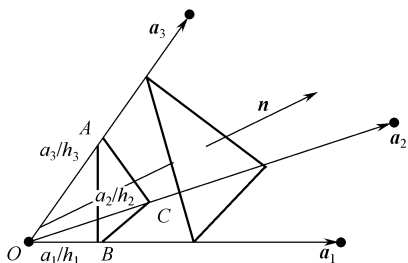


图 1-16 晶面 ABC 图