第 1 章　晶体的结构和晶体的结合

固体可以分为晶体（晶态）和非晶体（非晶态）两大类。晶体是结构规则的固体，其中的分子、原子或离子（以后统称为粒子）是按一定的周期排列的。而非晶体的结构不规则，其中粒子的排列没有明确的周期性。

由于粒子排列的规则性以及由此产生的几何规则性是晶体的最基本的特征，也是研究晶体其他宏观性质和微观过程的基础，所以我们将首先讨论晶体中粒子规则排列的一些基本概念和基本规律，然后阐明粒子是怎样相互作用结合成晶体的。

§1.1　晶体的特征

常见的晶体往往是个凸多面体，围成这个凸多面体的面是光滑的，称为单晶体。晶态物质在适当的条件下都能自发地发展为单晶体。发育良好的单晶体，外形上最显著的特征是晶面有规则的配置。晶体外形上的规则性反映着内部分子（原子）间排列的有序。单晶体就是在整块材料中，粒子都是有规则地、周期性地重复排列着。由于粒子排列具有方向性，所以单晶体的宏观性质也往往呈现各向异性，即在不同方向上晶体具有不同的物理性质，如力学性质（硬度、弹性模量等）、光学性质(折射率等)、电学性质(电阻系数等)。微小的单晶也称作晶粒。晶粒的大小可以小到微米量级，也可以大到眼睛能够清晰看到的程度。由大量晶粒组成的晶体称为多晶体(多晶)。在每个晶粒内部,粒子的排列是规则的,但是在晶粒的交界处,粒子排列的规则性被破坏。由于晶粒有各种取向，所以多晶体的外形不具有规则性，其宏观性质往往表现为各向同性的。金属一般都属于多晶体，用显微镜观察金属，可知金属由许多小晶粒组成；用 X 射线衍射方法对小晶粒进行的研究表明，小晶粒（线度为微米量级）内部是有序排列的。本章所讨论的晶体，如不特别说明，都是指单晶体。

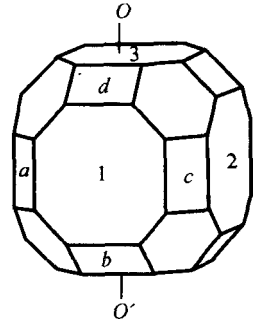


图 1-1　晶体的外形

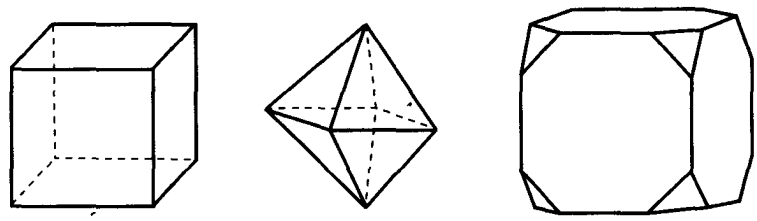
晶体常具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质，这种性质称为晶体的解理性，这样的晶面称为解理面。显露在晶体外表的往往是一些解理面。单晶体的

需要全本请访问 www.ertongbook.com

晶面往往排列成带状：晶面的交线（称为晶棱）互相平行，这些晶面的组合称为晶带（如图 1-1 中 a-1—c-2 面形成一个带）。这些互相平行的晶棱的共同方向称为该晶带的带轴(如图 1-1 中 $O'O$表示带轴）。通常所说的晶轴是重要的带轴。在不同的带轴方向上晶体的物理性质不同，这是晶体的各向异性。

由于生长条件的不同，同一品种的晶体，其外形不是一样的，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 1-3 表示石英晶体的一些外形。

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。因此，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。



(a) 立方体　(b) 八面体　(c) 立方和八面混合体

图 1-2　氯化钠的若干外形

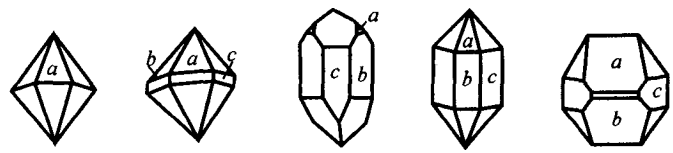


图 1-3　石英晶体的若干外形

那么在晶体外形中，有没有受内在结构决定而不受外界条件影响的主要因素呢？这样的因素是有的，晶面间的夹角就是晶体品种的特征因素。每一品种，不论其外形如何，总具有一套特征性的夹角。例如石英晶体。图 1-3 所示的 a、b 面间的夹角总是 141°47′，b、c 面间的夹角总是 120°00′，a、c 面间的夹角总是 113°08′。这个普遍的规律被概括为晶面角守恒定律：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，但因内部结构相同。这共同性就表现为晶面间夹角的守恒。

因为晶面的相对大小和形状都是不重要的，重要的是晶面的相对方位，所以可以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（两个晶面的法线间的夹角是这两个晶面夹角的补角）。

测量晶面间夹角可以有多种方法，例如利用分光计就能测量晶面夹角。但要准

确测定晶面间夹角，需要专用测角仪。晶面角测定常用于矿石的鉴别。

晶态固体，例如金属、岩盐等等具有一定的熔点；非晶态固体，例如白蜡、玻璃、橡胶等等则没有固定的熔点。非晶态固体又叫做过冷液体，它们在凝结过程中不经过结晶（即有序化）的阶段，非晶体中分子与分子的结合是无规的。雪花往往呈六角，这是因为水在凝结的时候，分子是按着一定的规则排列的。晶态固体的内部，至少在微米量级的范围是有序排列的，这叫做长程有序。在熔化过程中，晶态固体的长程序解体时对应着一定的熔点，非晶态固体因为没有长程序，故也就没有固定的熔点。

§1.2 晶体结构的周期性描述

从 X 射线研究的结果，我们知道晶体确实是由粒子有规则地、周期性地重复排列而成的。这种性质称为晶体结构的周期性。那么应当如何描写各种不同晶体的周期性呢？16 世纪至 18 世纪，阿羽依等人认为晶体由一些相同的“基石”重复地规则地排列而成，把重复单元看作是“实心”的基石；这种认为晶体内部结构是毫无空隙的想法，显然同物质结构的微粒性相抵触。但是，将晶体看作是某种基本单元在空间不断重复而成的想法是正确的。实际上，讨论晶体结构就是要搞清晶体的基本结构单元以及这些单元如何在空间排列的问题。

晶体结构中存在基本的结构单元，称为基元。基元的某个特征点如重心可表征基元在空间的位置，此点代表着结构中相同的位置，以后叫做结点或格点。一般而言，结点可以是基元中任意的点子，但各个基元中相应的点子的位置取法应是相同的。

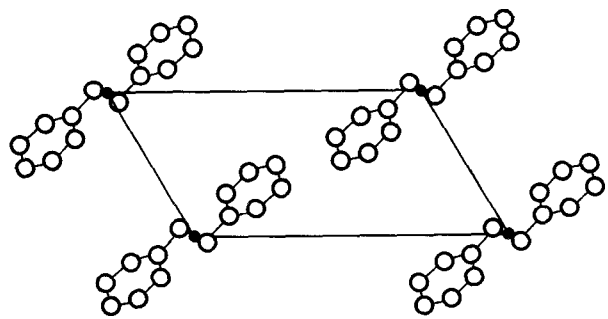


图 1-4 结点示例图

晶体中所有的基元都是等同的。整个晶体的结构，可以看作是由这种基元沿空间三个不同的方向，各按一定的距离周期性地平移而构成，每一平移的距离称为周

期。因此，在一定的方向有着一定的周期；不同方向上的周期一般不相同，这样，点阵中每个结点的周围情况都是一样的。实际上，任何两个基元中相应原子周围的情况是相同的，而每个基元中各个原子的周围情况当然是不相同的。

结点的总体，称为布喇菲点阵或布喇菲格子，这种格子的特点，是每点周围的情况都一样。晶体的布喇菲格子描写了基元在空间的排列情况，可以这样概括晶体的结构,即

晶体结构 ＝ 基元＋布喇菲格子

即使微小的晶粒也包含了成千上万个粒子，所以布喇菲格子中的结点可以看作是无限多的。通过这些结点，可以作许多平行的直线族和平行的晶面族。这样，点阵就成为一些网格，称为晶格，如图 1-5 所示。

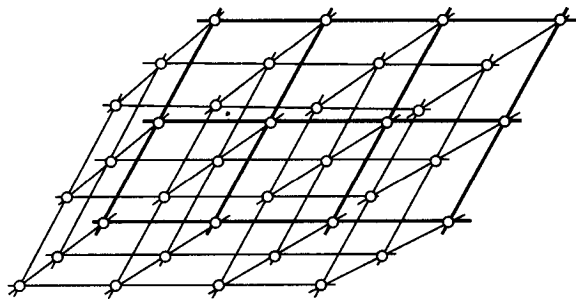


图 1-5　晶体的网格

由于晶格的周期性，可取一个以结点为顶点，边长就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。将晶体看作某种最小单元无空隙地堆砌而成，此最小重复单元固体物理学称作原胞或简称原胞。显然原胞包含基元及其周围空间，在三维情况，原胞总可以取为平行六面体。如果只要求反映周期性的特征（即只须概括空间三个方向上的周期的大小），选取的重复单元可让结点只在顶角上，内部和面上皆不含其他的结点。实际上，除了周期性外，每种晶体还有自己特殊的对称性，为了同时反映对称的特征，结晶学上所取的重复单元体积不一定最小，结点不仅在顶角上，通常还可以在体心或面心上。这样的重复单元称作结晶学原胞或简称晶胞（也称布喇菲原胞），晶胞边长为一个周期，并各沿三个晶轴的方向。

图 1-6 表示在二维情况下晶体结构、基元、原胞、布喇菲格子的一个例子。在二维情况原胞一般取为平行四边形，两边长方向正好为一个周期。应当指出，原胞的取法不是唯一的，即两边长的方向可以有不同取法，但平行四边形面积总是相同的。另外，不管原胞如何选取，布喇菲格子是唯一的。

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

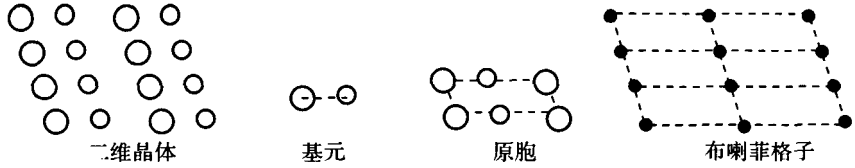


图 1-6　基元、原胞、布喇菲格子示例图

是很有用的，但是，固体物理还要讨论晶体内部粒子的集体运动。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重要，因为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。

在三维情况，原胞取为平行六面体，如图 1-7 所示。原胞交于一点(如 O)的三条棱(如 OA、OB、OC)代表了三个不同空间取向的三个周期，可以取作三个基矢，即 $\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{OA}$、$\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{OB}$、$\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{OC}$。基矢是三个独立矢量，如果以某一格点为坐标原点，则任一格点的位矢 $\boldsymbol{R}$ 都可表示为

$$\boldsymbol{R}=m_1\boldsymbol{a}_1+m_2\boldsymbol{a}_2+m_3\boldsymbol{a}_3 \tag{1-1}$$

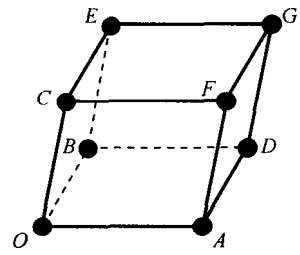


图 1-7　平行六面体原胞

其中，m_1、m_2、m_3 都是整数。$\boldsymbol{R}$ 也称为格矢。显然，基矢确定了，则原胞就确定了，同时也可以由(1-1)式把任意格点的位置决定下来。所以说基矢描述了原胞和布喇菲格子。

如果晶体由完全相同的一种原子组成，叫做简单格子。在简单格子中，每个原子的周围情况完全相同，所以有时简单格子也叫布喇菲格子。如果晶体的基元中包含两种或两种以上的原子，则每个基元中，相应的同种原子各构成和结点相同的网格，称为子晶格，它们相对位移而形成所谓复式格子，显然，复式格子是由若干相同结构的子晶格相互位移套构而成。

应该指出：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同（例如用 X 射线方法，鉴别出原子周围电子云的分布不一样），则这样的晶格，虽由一种原子组成，但不是简单格子，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，因为必须这样，才能反映原子周围两类不同的情况，方能表述晶格周期性的特征。例如在图 1-8 中，由 A 原子所组成一维晶格的左右两边的间距不等，所以 A_1 周围情况和 A_2 不同。这样晶格的原胞如图 1-8 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。

由于晶体结构的周期性，在任何两个原胞中相对应的点上，晶体的微观物理性质完全相同。若设 $\boldsymbol{r}$ 为原胞中任意一点的位矢，$V(\boldsymbol{r})$ 为该点的某一微观物理量（如静电势能、电子云密度等），则

需要全本请访问 www.ertongbook.com

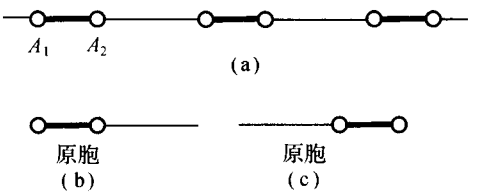


图 1-8　同种原子组成的复式格子

$$V(\boldsymbol{r})=V(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}) \tag{1-2}$$

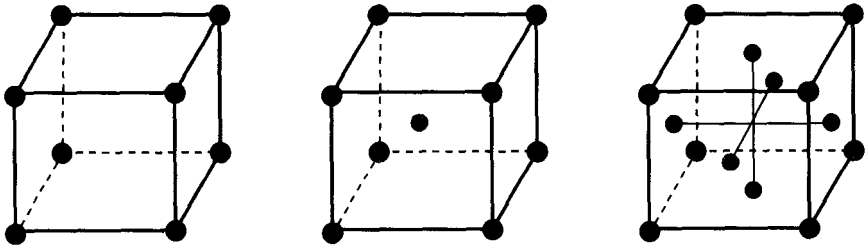
或者说，把一个晶体结构平移任一格矢 R，结果将与原来的晶体结构完全重合，没有任何改变。晶体结构的这种性质被称为平移对称性（平移不变性）。这里，我们认为从微观上看晶体是无限大的。

§1.3　布喇菲格子与实际晶体举例

在固体物理学中通常只选取反映晶格周期性的原胞，原胞自然是个最小的重复单元，因此，对于简单格子，固体物理学中的原胞就只包含一个原子；对于复式格子，原胞中所包含原子的数目正是每个基元中原子的数目。这种最小的重复单元，就是固体物理学原胞；自然也可以选取最小重复单元的几倍，作为晶体的重复单元。需要注意，简单格子的基本特征是：所有原子周围的情况都是一样的。对于一维的情况不牵涉对称性的问题，所以重复单元总是取最小的；对于三维的情况，为了同时反映对称性，结晶学中常取的重复单元往往是固体物理学原胞的若干倍，即晶胞。因此结点就不仅在晶胞的顶角上，而且也可以在体心或面心上。晶胞的边在晶轴方向，边长等于该方向上的一个周期，代表晶胞三个边的矢量称为晶胞的基矢。

三维格子的重复单元是平行六面体，最小重复单元（原胞）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取向和长度可以是多种多样的。结晶学中的重复单元（晶胞）是按对称性的特点来选取的，基矢在晶轴方向。由于晶胞可能是原胞的若干倍，所以结点不一定全在顶角上。一般用 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 表示原胞的基矢，而用 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 表示晶胞的基矢。

结晶学中，属于立方晶系的布喇菲格子有简立方、体心立方和面心立方三种，其晶胞如图 1-9 所示。立方晶系的三个基矢长度相等，并且互相垂直，即 $\boldsymbol{a}=\boldsymbol{b}=\boldsymbol{c}$；$\boldsymbol{a}\perp\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}\perp\boldsymbol{c}$，$\boldsymbol{c}\perp\boldsymbol{a}$，图 1-9 中的晶胞上的点子实际上是结点，但因为简单格子和复式格子可以分开讨论，姑且把这些结点直接理解为原子。这些晶胞的基矢在晶轴方向，取晶轴作为坐标轴，而 i、j、k 表示坐标系的单位矢量。下面对这三种结构分别讨论。



(a) 简立方　　(b) 体心立方　　(c) 面心立方

图 1-9　立方晶系的晶胞

(一)简立方

结点在立方体的顶角上，晶胞其他部分没有结点，这样的晶胞自然也是最小的重复单元，也即原胞。每个原胞实际上只包含一个结点，因为每一个结点为 8 个原胞所共有，所以它对一个原胞的贡献只有 1/8 现在原胞有 8 个结点在其顶点，这 8 个结点对一个原胞的贡献恰好是一个结点。原胞的体积也是一个结点所“占”有的体积，这个原胞只包含一个结点，因此，原胞的基矢为

$$\boldsymbol{a}_1=i a,\boldsymbol{a}_2=j a,\boldsymbol{a}_2=k a$$

容易看出，对于简立方，一个结点周围最近邻的结点有 6 个，距离为 a。

(二) 体心立方

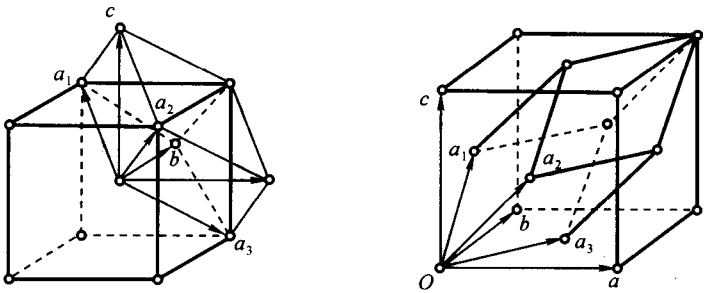
除顶角上有结点外，还有一个结点在立方体的中心，故称体心。乍看之下，顶角和体心上结点周围情况似乎不同，实际上就整个空间的晶格来看，完全可把晶胞的顶点取在晶胞的体心上。这样心就变成角，角也就变成心。所以在顶角和体心上结点周围的情况仍是一样的。不过晶胞中包含两个结点，固体物理中常要求布喇菲格子的原胞中只包含一个结点，即按最小重复单元选取原胞，如图 1-10(a) 所示。

按这个取法，基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}_1&=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k});\\ \boldsymbol{a}_2&=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k});\\ \boldsymbol{a}_3&=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}).\end{aligned}\qquad (1\text{-}3)$$

容易证明，新取原胞的体积为 $\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\frac{1}{2}a^3$

因为原来晶胞体积为 a^3，含有两个结点 新取原胞的体积恰为 $\frac{1}{2}a^3$，所以包含



(a)体心立方　　(b) 面心立方

图 1-10　固体物理学中原胞选取

一个结点。

容易看出，对于体心立方，一个结点周围最近邻的结点有 8 个，距离为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$；次近邻的结点有 6 个，距离为 a。

（三）面心立方

这里除顶角上有结点外，在立方体的六个面的中心还有 6 个结点，故称面心立方。同对体心立方情形的论证相同，面心的结点和顶角的结点周围的情况实际上是一样的。每个面为两个相邻的晶胞所公有，于是每个面心结点只有是属于一个晶胞，六个面心结点事实上只有 3个是属于这个晶胞的，因此面心立方的布喇菲原胞(晶胞)具有 4 个结点。固体物理学中对面心立方晶格所选取的原胞如图 1-10(b)所示。原来面心立方的六个面心结点和两个顶角结点构成了新取的原胞的 8 个顶角结点。它的基矢为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}_1 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}); \\ \boldsymbol{a}_2 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}); \\ \boldsymbol{a}_3 &= \frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}). \end{aligned} \tag{1-4}$$

并且新取原胞的体积 $\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$，原胞中只包含一个结点。

(1-3)式和(1-4)式具有旋环性，数学上表述很方便，它们分别是体心立方和面心立方的固体物理学原胞基矢的特征表示。

对于面心立方，一个结点周围最近邻的结点数不容易看出。考虑一个面心，通过它作与上下面平行的平面，此面上有 4 个最近邻；通过它作与左右面平行的平面，此面上也有 4 个最近邻；同理，在与前后面平行的面上也有 4个，所以总共有

12个最近邻结点，距离都为 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$。

再看立方晶系中几种常遇到的复式格子。

1. 氯化铯结构

氯化铯（CsCl）由铯离子（Cs^+）和氯离子（Cl^-）结合而成，是一种典型的离子晶体，它的结晶学原胞如图 1-11 所示。在立方体的顶角上是 Cl^-、在体心上是 Cs^+（如取立方体，顶角上为 Cs^+，体心上是 Cl^- 也是一样的），但 Cl^- 或 Cs^+ 则各自组成简立方结构的子晶格。氯化铯结构是由两个简立方的子晶格彼此沿立方体空间对角线位移 1/2 的长度套构而成。氯化铯型结构是复式格子，它的固体物理原胞是简立方，不过每个原胞中包含两个原子（离子），但不把它的结构说成是"体心立方"。

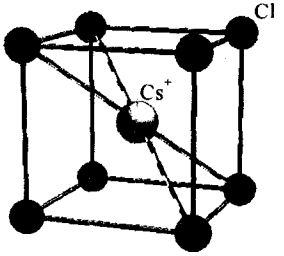


图 1-11　氯化铯结构

2. 氯化钠结构

另一种典型的离子晶体是氯化钠，由钠离子（Na^+）和氯离子（Cl^-）结合而成，是一种典型的离子晶体，它的结晶学原胞如图 1-12 所示（钠离子和氯离子分别用较黑的小圆球和较亮的大圆球表示）。从图看出，如果只看 Na^+，它构成面心立方格子；同样 Cl^- 也构成面心立方格子。这两个面心立方子晶格各自的原胞具有相同的基矢，只不过互相有一位移。氯化钠结构的固体物理学原胞的取法，可以按 Na^+ 的面心立方格子选基矢，新取的原胞的顶角上为 Na^+，而内部包含一个 Cl^-，所以这个原胞中包含一个 Na^+ 和一个 Cl^-。如果按 Cl^- 的面心立方格子选基矢，其结果是一样的。

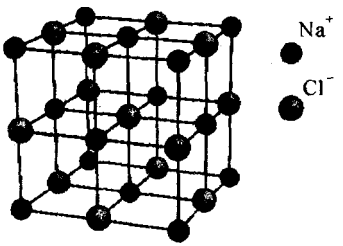


图 1-12　氯化钠结构

为了避免混淆，这里强调指出：按固体物理的观点，复式格子总是由若干相同结构的子晶格互相位移套构而成；说结构、取原胞都是对布喇菲格子而言的。因此，例如说氯化钠型的结构是面心立方（而不是说成简立方）；说氯化铯型的结构是简立方（而不是说成体心立方）。

3. 金刚石结构

金刚石是由碳原子组成的。它虽由一种原子构成，但是它的晶格是一个复式格子。金刚石结构的晶胞如图 1-13 所示，碳原子分成两类，一类碳原子（不妨称作 A 类）在晶胞的表面上，构成面心立方排列。在晶胞内部还有 4 个碳原子（不妨称作 B 类），这 4 个原子分别位于 4 个空间对角线的 1/4 处，它们与晶胞最近的 4 个顶

角互不相邻。B 类碳原子的位置正好是 A 类碳原子沿某条体对角线方向平移 $1/4$ 到达的位置上，$A_1 \rightarrow B_1$，$A_2 \rightarrow B_2$，$A_3 \rightarrow B_3$，$A_4 \rightarrow B_4$。

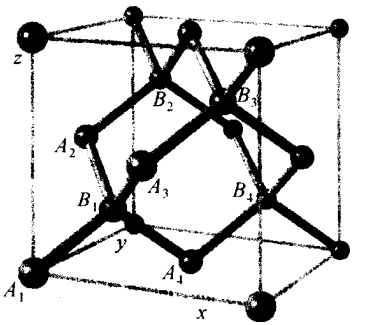


图 1-13　金刚石的结构

金刚石中碳原子的结合是由于碳原子公有外壳层的四个价电子形成共价键，每个碳原子和周围四个原子共价。由图 1-13 可以看出一个 B 类碳原子周围有 4 个 A 类碳原子，构成一个正四面体，B 在正四面体的中心，同它共价的 4 个 A 类碳原子在正四面体的顶角上，中心的 B 类碳原子和顶角上每一个 A 类碳原子公有两个价电子。如图中，棒状线条即代表共价键。可以想象，在正四面体中心的 B 类碳原子价键的取向，同顶角上的 A 类碳原子是不同的，若一个的价键指向左上方，则另一个的价键必指向右下方，如图 1-13 所示。由于价键的取向不同，这两种碳原子的周围情况不同，因此，金刚石结构是个复式格子，由两个面心立方的子晶格彼此沿其空间对角线位移 1/4 的长度套构而成。图 1-13 画的是金刚石晶胞，不是最小重复单元，如果要取金刚石的原胞，则其取法与前面说的面心立方的原胞的取法相同，原胞中包含 A 类、B 类碳原子各一个。

例 以图 1-13 所示的晶胞中心为原点，写出金刚石晶胞中 B 类碳原子的直角坐标。

解：为讨论方便，假设晶胞边长 $a=1$。A 类碳原子位于顶角和面心，顶角坐标可表示为 $(\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2})$，面心坐标可表示为 $(\pm\frac{1}{2},0,0),(0,\pm\frac{1}{2},0),(0,0,\pm\frac{1}{2})$，$A$ 类碳原子沿体对角线方向平移 $\frac{1}{4}$ 到 B 类碳原子，则坐标由 (x,y,z) 变为 $(x+\frac{1}{4},y+\frac{1}{4},z+\frac{1}{4})$，留在晶胞内的点应满足 $|x|<\frac{1}{2}$，$|y|<\frac{1}{2}$，$|z|<\frac{1}{2}$。所以有 4 点，即 $B_1(-\frac{1}{4},-\frac{1}{4},-\frac{1}{4})$、$B_2(-\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$、$B_3(\frac{1}{4},-\frac{1}{4},\frac{1}{4})$、$B_4(\frac{1}{4},\frac{1}{4},-\frac{1}{4})$。

图 1-14 画出了这 4 个碳原子的排列情况。可见，金刚石晶胞内的 4 个碳原子排列在边长为 $\frac{1}{2}a$ 的小立方体的顶角上，互不相邻，两个碳原子的连线沿小立方体的面对角线方向。任意 3 个碳原子可确定一个面，共有 4 个面，围成一个正四面体。所以 4 个碳原子也可看作位于一个正四面体的四个顶角上。另外，由图 1-13 可以看出，B_1 周围的 4 个碳原子 A_1、A_2、A_3、A_4 的相对排列也可以用一个小立方体联系起来，B_1 在中心，而 A_1、A_2、A_3、A_4 在小立方体的 4 个互不相邻的顶角上。搞清碳原子的排列情况，对于分析金刚石晶体的对称性十分重要。

重要的半导体材料，如锗、硅等，都有四个价电子，它们的晶体结构和金刚石的结构相同。

4. 闪锌矿结构

Ⅲ族元素 Al、Ga、In 和 Ⅴ族元素 P、As、Sb 按照 1∶1化学比合成 Ⅲ-Ⅴ族化合物，它们绝大多数是闪锌矿型的晶体结构，与金刚石型结构类似。所不同的是，闪锌矿型结构由不同的两种原子组成，即两类原子各构成面心立方子晶格，沿空间对角线位移 1/4 的长度套构而成。许多重要的化合物半导体，如锑化铟、砷化镓等都是闪锌矿结构，在集成光学上显得很重要的磷化铟也是闪锌矿结构。

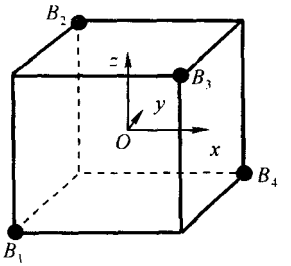


图 1-14　金刚石晶胞内四个碳原子排列

5. 钙钛矿结构

所谓钙钛矿结构，本是指钛酸钙($CaTiO_3$)的结构。现在发现，许多重要的介电晶体，例如，钛酸钡（$BaTiO_3$）、锆酸铅（$PbZrO_3$）、铌酸锂（$LiNbO_3$）、钽酸锂($LiTaO_3$)等都属于这种类型的结构，今以钛酸钡为例，加以说明。

钛酸钡在室温附近（20℃左右），它的介电系数可达 4000，是一种铁电晶体（具有电滞回线、自发极化的晶体的统称）；但当温度高于 120℃，它的铁电性消失，这时，钛酸钡的结晶学原胞如图 1-15 所示，在立方体的顶角上是钡(Ba)，钛(Ti)位于体心，面心上是三组氧（O）。三组氧($O_{\text{Ⅰ}}$,$O_{\text{Ⅱ}}$,$O_{\text{Ⅲ}}$）周围的情况各不相同，整个晶格是由 Ba、Ti 和 $O_{\text{Ⅰ}}$、$O_{\text{Ⅱ}}$、$O_{\text{Ⅲ}}$各自组成的简立方结构子晶格（共 5 个）套构而成的，这就是所称的钙钛矿结构。

如果把 $O_{\text{Ⅰ}}$、$O_{\text{Ⅱ}}$、$O_{\text{Ⅲ}}$连结起来，它们构成等边三角形；整个原胞共有 8 个这样的三角形面，围成一个八面体，这称为氧八面体。钛在氧八面体的中央。整个结构又可看作为氧八面体的排列，如图 1-16 所示。从图看出，钡(Ba)则在 8 个氧八面体的间隙里。倘若取钛(Ti)为顶点的立方体(见图 1-15 中虚线)，钡(Ba)虽在体心上，但氧落在边长的中央。注意：这样的立方体并不是原胞（即不是结晶学原胞）。

钙钛矿型的化学式可写为 ABO_3，其中 A 一般代表二价或一价的金属，B 代表四价或五价的金属。常把 BO_3 称为氧八面体基团。氧八面体是钙钛矿型晶体结构上的特点，它与这类晶体的一些重要物理性质很有关系。

实际上，许多具有亚铁磁性的晶体（通称铁氧体），也具有氧八面体结构，但不属钙钛矿型。这里所介绍的氧八面体结构和前面所介绍的金刚石或闪锌矿型中的正四面体结构是固体物理领域中很受重视的两大典型结构。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

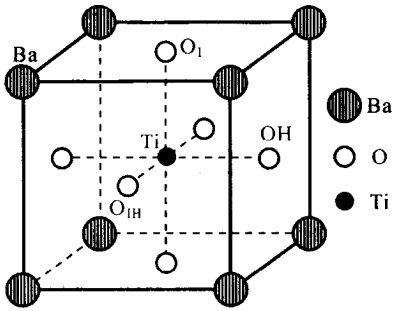


图 1-15　钛酸钡的结晶学原胞

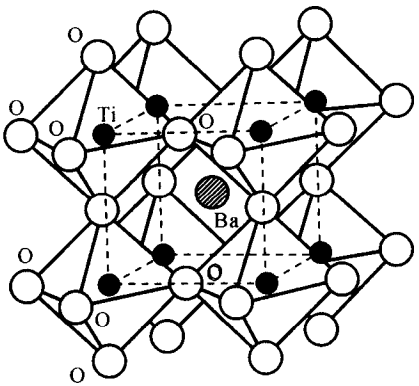


图 1-16　氧八面体的排列

§1.4　晶列、晶面和它们的标志　密勒指数

对于布喇菲格子的情形，所有格点周围的情况都是一样的；如果通过任何两个格点连一直线(图 1-17),则这一直线上包含无限个相同格点。这样的直线称为晶列，晶体外表上所见的晶棱是重要的晶列。晶列上格点的分布具有一定的周期（即其上任何两相邻格点的间距）。由于所有格点周围的情况都是一样的，因此通过任何其他的格点都有一晶列和原来晶列平行，而且具有相同的周期。这些平行的晶列就把所有的格点包括无遗。在一平面中，相邻晶列之间的距离相等。此外，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，所以共有无限多族的平行晶列。同样，通过任一格点，可以作全同的晶面和一晶面平行，构成一族平行晶面，所有的格点都在一族平行的晶面上而无遗漏。这样一族晶面不仅平行，而且等距，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（图 1-18）。

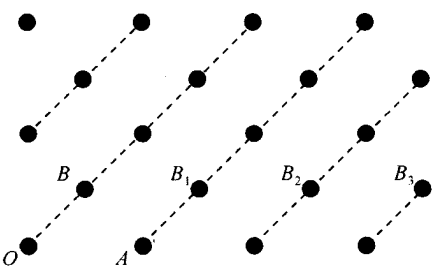


图 1-17　晶列

由于每一族中的晶列互相平行，并且完全等同，一族晶列的特点是晶列的取向，称为晶向。同样，在每一族中晶面也是互相平行，并且完全等同，晶面的特点也由取向决定，因此无论对于晶列或晶面，只须标志其取向。为明确起见，下面仍只讨论布喇菲格子。

先叙述标示晶列的方法。固体物理学中的原胞是最小的重复单元，格点只在原

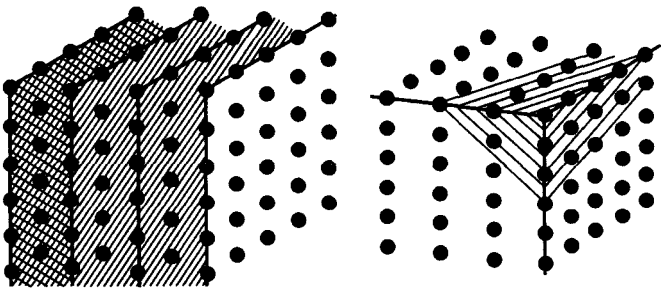


图 1-18　晶面族

胞的顶角上。取某一格点 O 为原点，$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为原胞的三个基矢，则晶格中其他任一格点 B 的位矢 $\boldsymbol{R}_l$ 为

$$\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3 \tag{1-5}$$

式中 l_1、l_2、l_3 是整数。

若 l_1、l_2、l_3 是互质的，就直接用它们来表征晶列 OB 的方向(图 1-17)。这样的三个互质整数称为晶列的指数，习惯上用方括弧来表示，记以 $[l_1, l_2, l_3]$。如果 l_1、l_2、l_3 不是互质的，也可以简约为互质的。在结晶学上，晶胞不是最小的重复单元，而晶胞的体积是最小重复单元的简单整数倍。实际上，除顶角外，格点也只在晶胞体心或面心上，所以当取任一格点 O 为原点，$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 为基矢时，任何其他格点 B 的位矢为

$$m'\boldsymbol{a} + n'\boldsymbol{b} + p'\boldsymbol{c}$$

式中 m'、n'、p' 是有理数。也可以取三个互质的整数 m、n、p，使 $m : n : p = m' : n' : p'$，于是用 m、n、p 来标示晶列 OB 的方向，记以 $[m\ n\ p]$，所以晶列的指数总是互质的整数。当然带轴的指数也就是 $[l_1 l_2 l_3]$ 或 $[m\ n\ p]$，因为带轴只不过是一些特殊的晶列。

再介绍标示晶面的方法。要描写一个平面的方位，就是在一个坐标系中表示出该平面的法线的方向余弦；或者表示出这平面在三个坐标轴上的截距。对于描写晶面方位的情形基本上是一样的。选取某一格点为原点，原胞的三个基矢 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 为坐标系的三个轴，这三个轴不一定相互正交，晶格中一族的晶面不仅平行，并且等距。考虑晶面族中离原点最近的晶面，它在 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 方向的截距分别为 d_1、d_2、d_3。由于 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$ 矢量端点为格点，而一族晶面必包含了所有的格点，则 d_1 必为 a_1 的若干分之一，d_2 必为 a_2 的若干分之一，d_3 必为 a_3 的若干分之一，即

$$d_1 = \frac{a_1}{h_1}, \quad d_2 = \frac{a_2}{h_2}, \quad d_3 = \frac{a_3}{h_3} \tag{1-6}$$

式中：h_1、h_2、h_3 为整数。

用（h_1,h_2,h_3）表示晶面的取向，称晶面指数或密勒指数。

若记晶面族中任一晶面的截距为 ra_1、sa_2、ta_3 ,则应有

$$ra_1 : sa_2 : ta_3 = d_1 : d_2 : d_3 \tag{1-7}$$

结合(1-6)式即得

$$r : s : t = \frac{1}{h_1} : \frac{1}{h_2} : \frac{1}{h_3} \tag{1-8}$$

容易看出，任一晶面的截距 r、s、t 必是一组有理数，这就是阿羽依的有理指数定律。

可以证明三个整数 h_1、h_2、h_3 是互质的。把晶面在坐标轴（基矢）上的截距（用天然长度单位表示）的倒数的比简约为互质的整数的比，所得的互质整数就是面指数。

实际工作中，常以结晶学原胞的基矢 a、b、c 为坐标轴来表示面指数。以结晶学原胞的基矢（晶轴）为参考系，所得出的晶列指数和晶面的密勒指数，有着重要的意义。因为基矢是在晶轴方向，晶轴本身的指数就特别简单，为[100]、[010]、[001]。事实上，晶体中重要带轴的指数，都是简单的。此外，密勒指数简单的也是重要的晶面,如(110)、(111)之类。实际上，密勒指数简单的晶面族中，面间距 d 大，所以这种晶面容易解理。对于一定的晶格,结点所‘占’的体积(即最小重复单元的体积)是一定的，因此在面间距大的晶面上，格点的（即原子的）面密度必然大。这样的晶面，由于单位表面能量小，容易在晶体生长过程中显露在外表。又由于面上的原子密度大，对射线的散射强，因而密勒指数简单的晶面族，在 X 射线衍射中，往往为照片中的浓黑斑点所对应。

§1.5 倒格子

本节将介绍一个重要的概念——倒格子，利用它，便于处理有关的固体问题。为了帮助理解，先作些形象化的说明。

由于晶格的周期性，标志晶体中一族晶面特征的是它的法线的取向。如果已知晶格的基矢和法线的取向，即可得出晶面的密勒指数，因而晶面族中最靠近原点的晶面的截距和面间距都可得出，这样，晶面族就完全决定。设想有这样的情况：晶格的基矢是未知的，现在只有一些周期性分布的点子，同所讨论的晶格中的每族晶面有一一对应的关系，那么通过对应关系所联系的规律，原则上可以把晶格的基矢确定出来。这种设想的情况是有其现实意义的，譬如晶体的 X 射线衍射照片上的斑点和晶体中的每一族晶面有一一对应的关系。通过这个一一对应的规律，对斑点的

分布进行分析，可以决定所讨论的晶格的基矢。所谓倒格子，就是类似上面所设想的那些点子所组成的格子，所说的对应关系所联系的规律，即晶格与倒格子之间联系的规律，是傅里叶变换。今分别加以阐述。

（一）倒格子基矢

下面给出倒格子基矢的定义。设晶格的基矢为 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$，倒格子基矢的定义是

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega} \tag{1-9(a)}$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega} \tag{1-9(b)}$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega} \tag{1-9(c)}$$

式中 Ω 是晶格原胞的体积，即 $\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]$

不难验证，(1-9)式的定义满足下面关系

$$\boldsymbol{a}_j\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta=\begin{cases}2\pi & (i=j)\\ 0 & (i\neq j)\end{cases} \tag{1-10}$$

特例：$\boldsymbol{a}_i$ 为正交系时，则 $\boldsymbol{b}_i=\dfrac{2\pi}{a_i^2}\boldsymbol{a}_i$。

（二）倒格子与晶格的几何关系

自原点 O 引晶面族 ABC（图 1-19(a)）的法线 ON 在法线上截取一段 $OP=\rho$，使，$\rho d=2\pi$，d 是晶面族 ABC 的面间距。对于每一族晶面都有一点 P，以 OP 为该方向的周期，把 P 平移，得出一个新的点阵。这个新格子就为原来的晶格的倒格子，而把原来的晶格称为正格子。

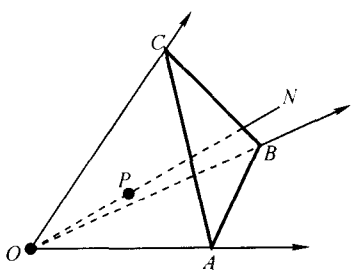


图 1-19(a)　点 P 的选取

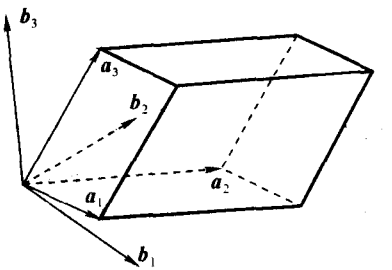


图 1-19(b)　倒格子基矢

再来求倒格子基矢和正格子基矢间的关系。令正格子的基矢为 $\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$；正格子的坐标面 a_1a_2，a_2a_3，a_3a_1 各有其对应的晶面族（图 1-19(b)）。设 a_1a_2，a_2a_3，a_3a_1 面族的面间距分别为 d_3，d_1，d_2。作 $OP\perp a_1a_2$ 面，在 OP 上截取一段 $OP=b_3$，使 $b_3=$

$2\pi/d_3$同样，对于 a_2a_3 面，得出 $b_1=2\pi/d_1$，对于 a_3a_1 面，得出 $b_2=2\pi/d_2$。这样得出的三个矢量 $\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$ 满足(1-9)关系式，即为倒格子的基矢。因为基矢 $\boldsymbol{a}_1、\boldsymbol{a}_2、\boldsymbol{a}_3$ 所组成的平行六面体就是原胞，原胞的底面是 a_1a_2 面，高就是 a_1a_2 面族的面间距 d_3，所以正格子原胞的体积

$$\Omega=d_3\cdot(a_1a_2\sin\theta)=d_3|\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2|\ .$$

即 $$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{d_3}=\frac{2\pi|\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2|}{\Omega}\ 。$$

又因矢量 $\boldsymbol{b}_3$ 和矢量 $\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2$ 的方向一致，即 $\boldsymbol{b}_3=\dfrac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega}$ 。

同样 $$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega};\ \boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega}\ 。$$

这就是正格子和倒格子基矢间的关系，有了正格子就可得出倒格子；反之亦然。

把晶格的一族晶面转化为倒格子中的一点，这在处理晶格的问题上有很大的意义。晶体的衍射是由于晶格和波的互相作用，一族晶面干涉的结果，在照片上得出一点。所以用倒格点来描写晶格衍射的问题，是生动而直接的。

正格子和倒格子的线度关系除 2π 因子外，互为倒数；正格子线度的量纲为[米]，倒格子线度的量纲为[米]$^{-1}$。这一点也很重要，顺便指出，以引起注意。

（三）倒格子一些性质

再进一步论证倒格子和正格子间的一些常用的关系，从而也加深对倒格子的认识。

(1)除 $(2\pi)^3$ 因子外，正格子原胞的体积 Ω 和倒格子原胞体积 Ω^* 互为倒数。

因为 $$\Omega^*=\boldsymbol{b}_1\cdot[\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3]=\frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]\cdot[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]\times[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2],$$

应用 $$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C},$$

$$[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]\times[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]=\{[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]\cdot\boldsymbol{a}_2\}\boldsymbol{a}_1-\{[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]\cdot\boldsymbol{a}_1\}\boldsymbol{a}_2=\Omega\boldsymbol{a}_1$$

所以 $$\Omega^*=\frac{(2\pi)^3}{\Omega^3}[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]\cdot\Omega\boldsymbol{a}_1=\frac{(2\pi)^3}{\Omega^2}[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]\cdot\boldsymbol{a}_1=\frac{(2\pi)^3}{\Omega}\qquad(1\text{-}11)$$

(2)正格子与倒格子互为傅氏变换空间。

我们知道，一个周期函数可以展开成傅里叶级数，即

若 $$f(x+a)=f(x)$$

则 $$f(x)=\sum_n c_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}\rightarrow\sum_n c(k_n)e^{ik_nx}$$

c_n 为展开系数。对于三维情况也有类似关系。

晶体中的物理量具有周期性，若以 $\Gamma(\boldsymbol{r})$ 代表某一物理量在晶体中任一处 r 的值，则有

$$\Gamma(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)=\Gamma(\boldsymbol{r}) \tag{1-12}$$

其中，$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$代表晶体中的平移矢(正格矢)。把 $\Gamma(\boldsymbol{r})$展为傅里叶级数

$$\Gamma(\boldsymbol{r})=\sum\Gamma(\boldsymbol{K}_h)\mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}} \tag{1-13}$$

其中，矢量 $\boldsymbol{K}_h$ 的意义将在下面说明，这里 h代表三个整数 (h_1,h_2,h_3)，求和号 $\sum$ 实际上代表 $\sum\limits_{h_1}\sum\limits_{h_2}\sum\limits_{h_3}$。于是

$$\Gamma(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)=\sum_h\Gamma(\boldsymbol{K}_h)\mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{r}}\cdot\mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}_l} \tag{1-14}$$

再把(1-13)和(1-14)式代入(1-12)式，可见

$$\mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}_l}=1 \tag{1-15}$$

亦即

$$\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}_l=2\pi\mu\ (\mu\text{是整数}) \tag{1-16}$$

因为 $\boldsymbol{R}_l$ 是正格矢，我们把 $\boldsymbol{K}_h$ 称为倒格矢。设倒格子的基矢为 $\boldsymbol{b}_1$、$\boldsymbol{b}_2$、$\boldsymbol{b}_3$，则

$$\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3 \tag{1-17}$$

显然，当倒格子基矢 $\boldsymbol{b}_j(j=1,2,3)$与正格子基矢 $\boldsymbol{a}_i(i=1,2,3)$ 之间符合(1-10)式时，(1-14)式自然满足。(1-13)式表示同一物理量 Γ 在正格子中的表述和在倒格于中的表述之间遵守傅里叶变换关系。实际上，具有晶格周期性的物理量（Γ），例如，晶格中电子的势能以及电子电荷密度都应当满足上述傅里叶变换。由（1-10)式看出，以 $\boldsymbol{a}_i$ 为基矢的格子与以 $\boldsymbol{b}_j$ 为基矢的格子，互为正、倒格子。

倒格子线度的量纲为[米]$^{-1}$，而波矢的量纲也是[米]$^{-1}$。(1-13)式中的 $\boldsymbol{K}_h$ 本是倒格矢，但也可以理解为波矢。常用波矢来描述运动状态（例如，电子在晶格中的运动状态或晶格的振动状态）。由倒格子所组成的空间可理解为状态空间（K 空间），而由正格子所组成的空间是位置空间或称为坐标空间。

光波通过光栅衍射的过程，其实质是把光栅从坐标空间（坐标域）变换到了状态空间（频率域）。晶体的 X 射线衍射照片上的斑点分布或图谱分布，一定程度上是晶体结构在状态空间的化身。倒格子是晶格在状态空间的化身。

(3) 正格子中一族晶面(h_1,h_2,h_3)和倒格矢 $\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3$ 正交。

晶面族(h_1,h_2,h_3) 中最靠近原点的晶面 ABC在基矢 a_1、a_2、a_3 上的截距为 a_1/h_1、a_2/h_2、a_3/h_3，如图 1-20所示。由图可知，矢量

$$\boldsymbol{CA}=\boldsymbol{OA}-\boldsymbol{OC}=\boldsymbol{a}_1/h_1-\boldsymbol{a}_3/h_3$$

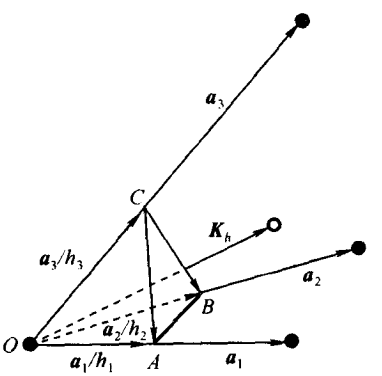


图 1-20　晶面 ABC 图

需要全本请访问 www.ertongbook.com