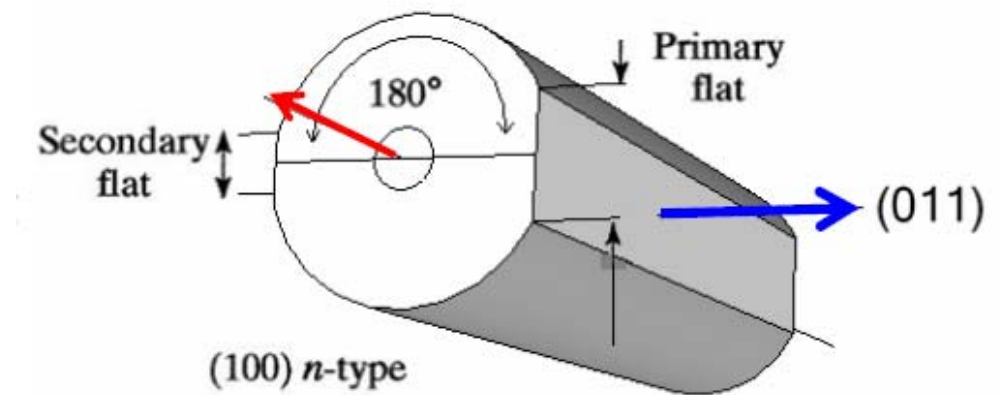
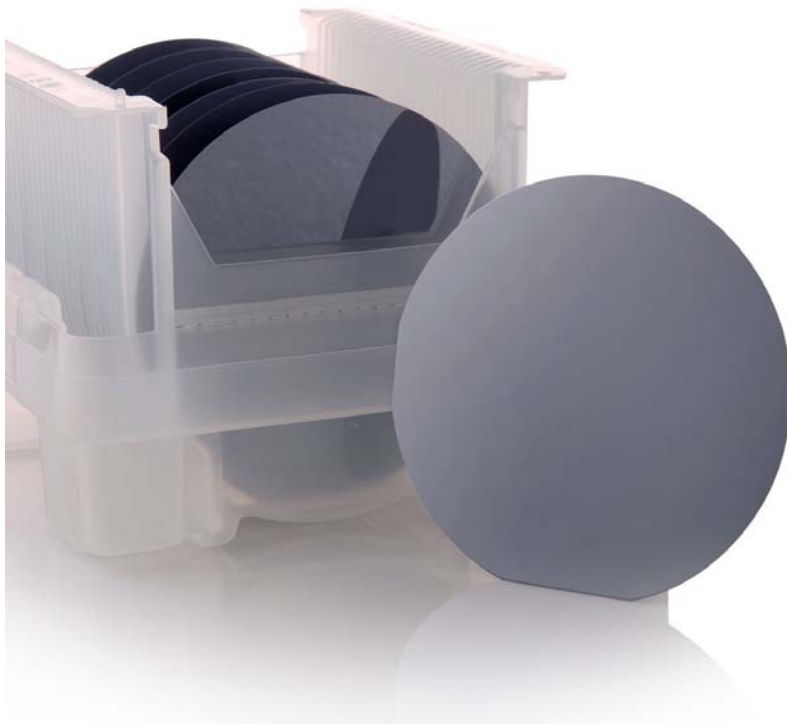
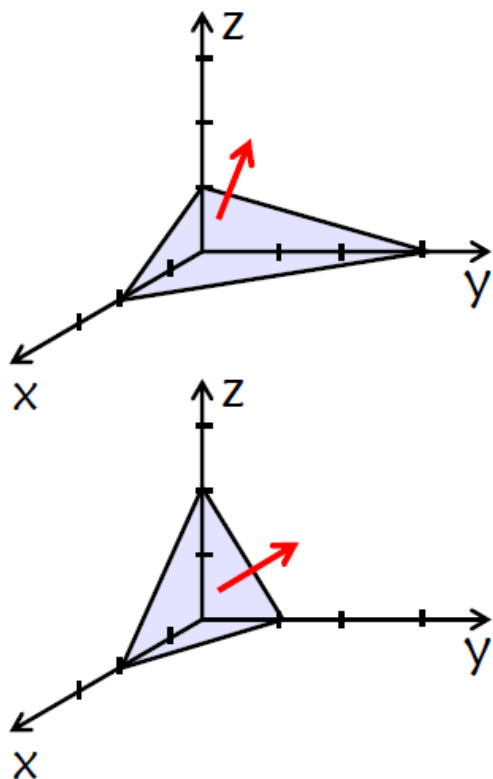


# 硅片中的晶向



怎样计算  $(100)$  和  $(011)$  的夹角？

# 计算任意两个晶面的夹角



晶面1法向的单位矢量：

$$N_1 = (h_1 \vec{a} + k_1 \vec{b} + l_1 \vec{c}) / (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}$$

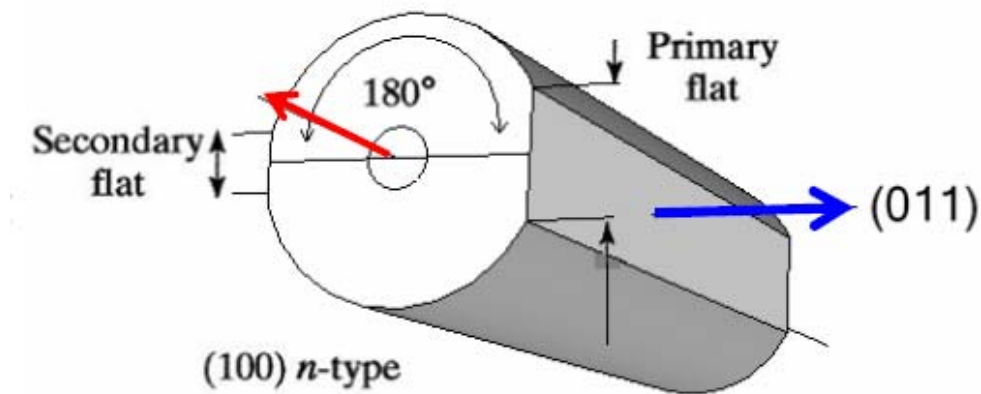
晶面2法向的单位矢量：

$$N_2 = (h_2 \vec{a} + k_2 \vec{b} + l_2 \vec{c}) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}$$

$$\cos(\theta) = N_1 \bullet N_2$$

$$= (h_2 h_1 + k_2 k_1 + l_2 l_1) / (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2} (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2}$$

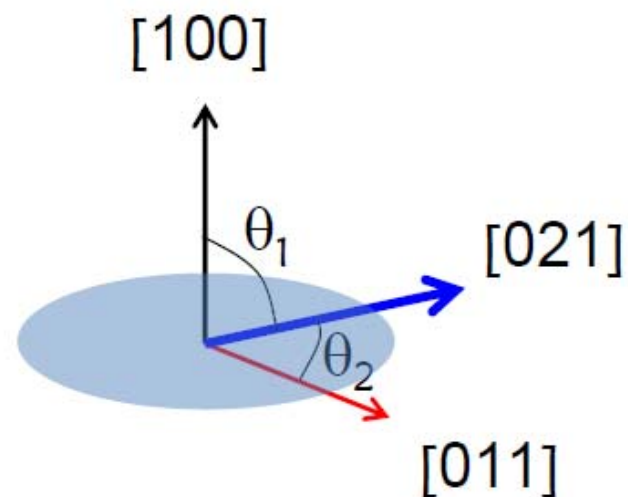
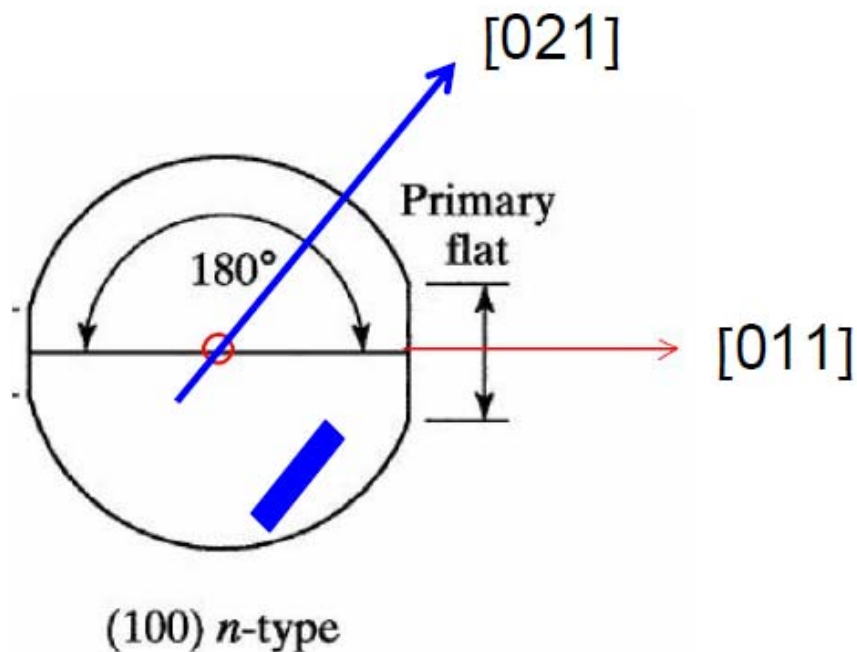
## 计算 (100) 和 (011) 的夹角



$$\cos(\theta) = (1 \times 0 + 0 \times 1 + 0 \times 1) / (\sqrt{1} \times \sqrt{2}) = 0$$

so  $\theta = 90$  degrees      (100) 和 (011) 垂直

## 例题：在硅片内找到[021]晶向



$$\cos(\theta_1) = (1 \times 0 + 0 \times 2 + 0 \times 1) / (1 \times \sqrt{5}) = 0, \text{ so } \theta_1 = 90$$

$$\cos(\theta_2) = (0 \times 0 + 2 \times 1 + 1 \times 1) / (\sqrt{5} \sqrt{2}), \text{ so } \theta_2 = 18.5 \text{ degrees}$$

# 晶体结构

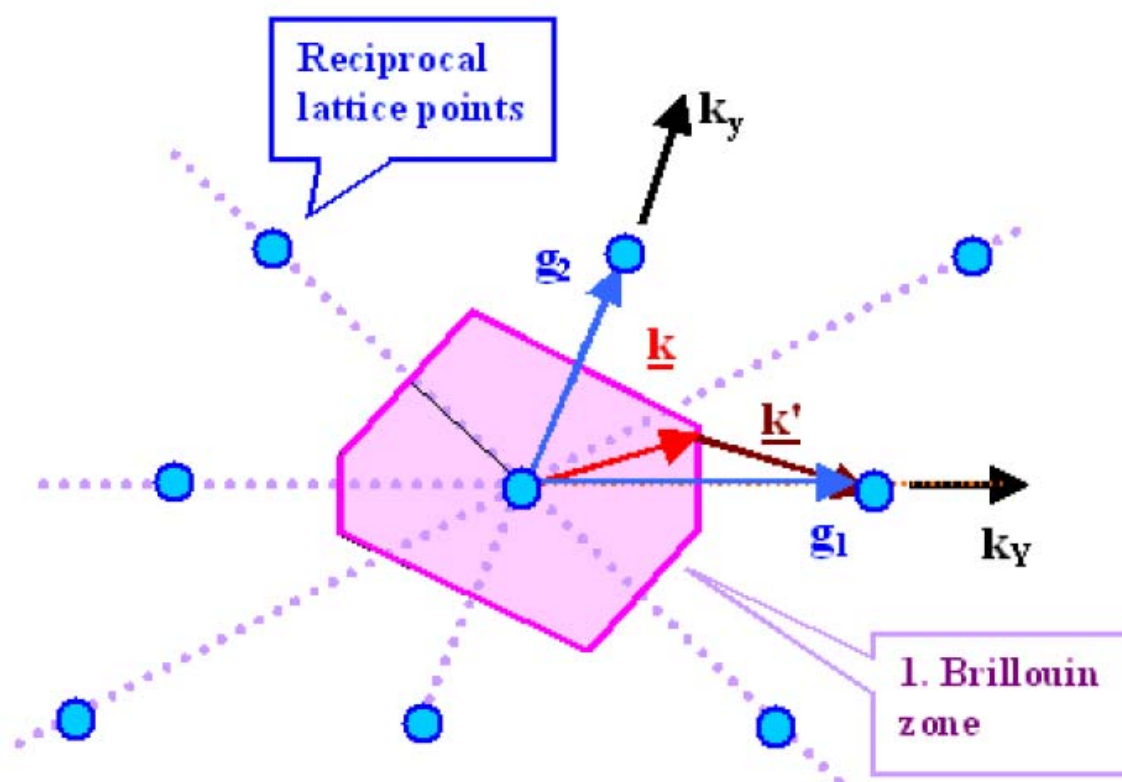
## 正格

1.  $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$
2. 与晶体中原子位置相对应;
3. 是真实空间中点的周期性排列;
4. 线度量纲为[长度]

## 倒格

1.  $\vec{K}_n = h'_1 \vec{b}_1 + h'_2 \vec{b}_2 + h'_3 \vec{b}_3$
2. 与晶体中一族晶面对应;
3. 是与真实空间相联系的傅里叶空间中点的周期性排列;
4. 线度量纲为[长度]<sup>-1</sup>

任选一倒格点为原点，从原点向它的第一、第二、第三.....近邻倒格点画出倒格矢，并作这些倒格矢的中垂面，这些中垂面绕原点所围成的多面体称第一布里渊区，其“体积”为倒格子原胞体积  $\Omega^* = b_1 \cdot (b_2 \times b_3)$



◆第一布里渊区又可表述为从原点出发，不与任何中垂面相交，所能达到的倒空间区域。第 $n$ 个布里渊区则是从原点出发跨过 $(n-1)$ 个倒格矢中垂面所达到的区域；

◆各级布里渊区的体积相等。



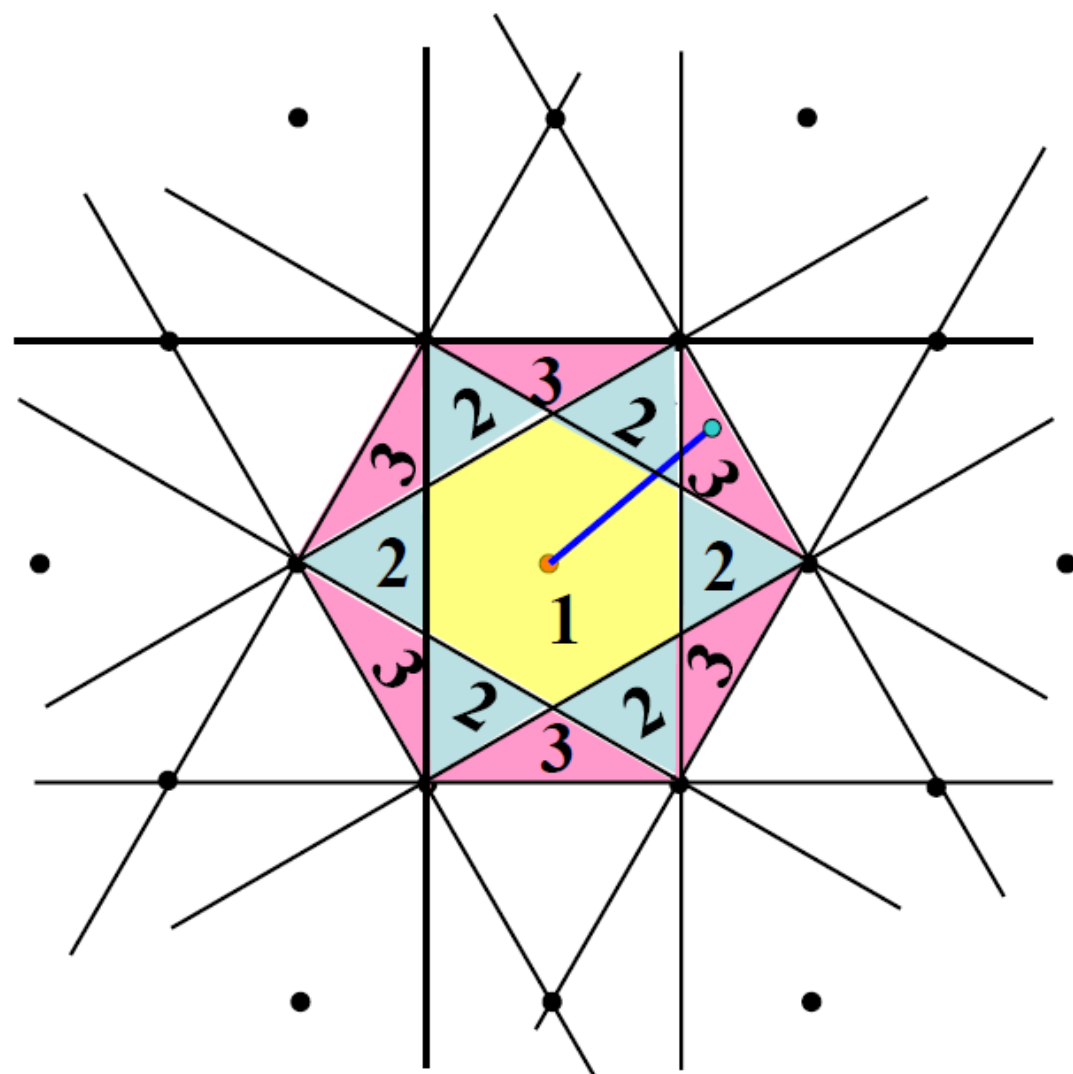
布里渊区的边界面是倒格矢的垂直平分面

布里渊区的几何作图法：

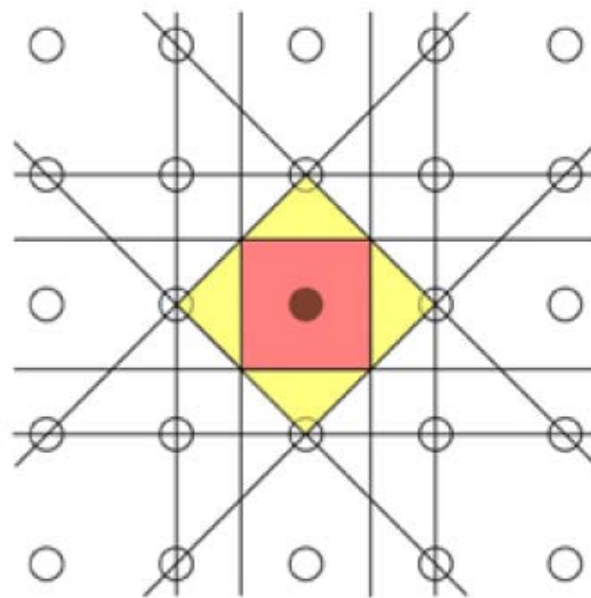
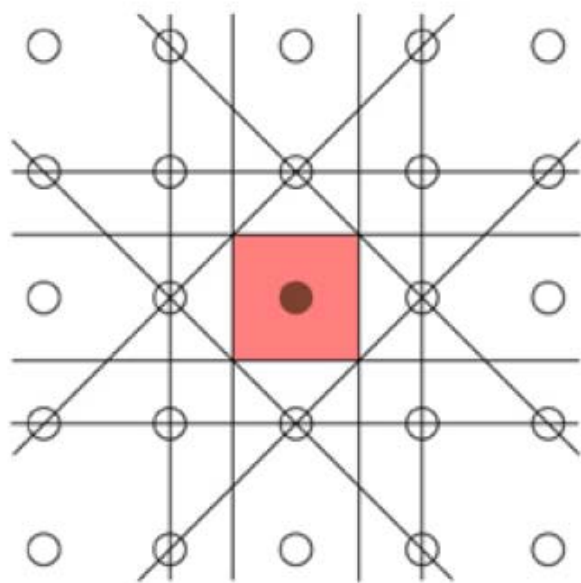
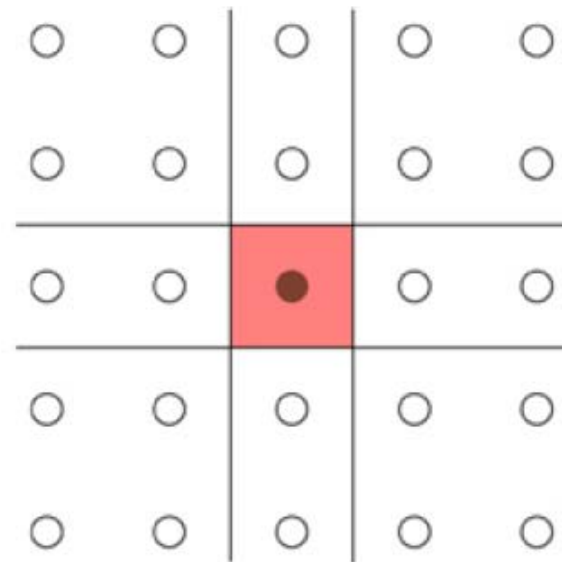
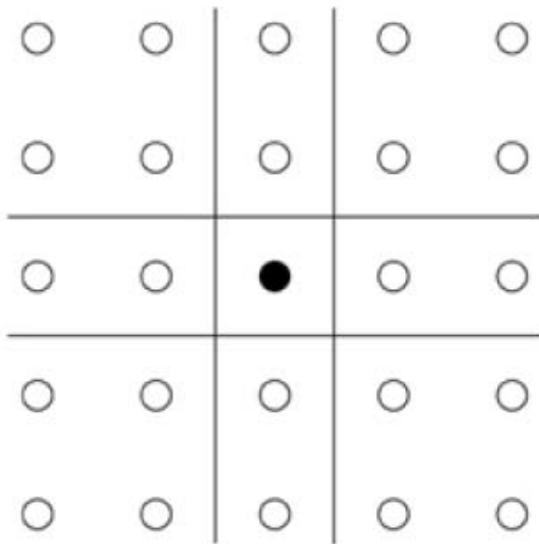
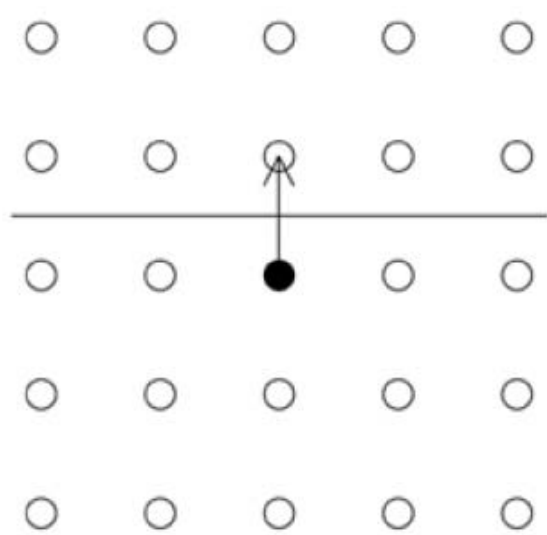
- ❖ 根据晶体结构，作出该晶体的倒易空间点阵，任取一个倒格点为原点；
- ❖ 由近到远作各倒格矢的垂直平分面；
- ❖ 在原点周围围成一个包含原点在内的最小封闭体积，即为简约区或第一布里渊区。

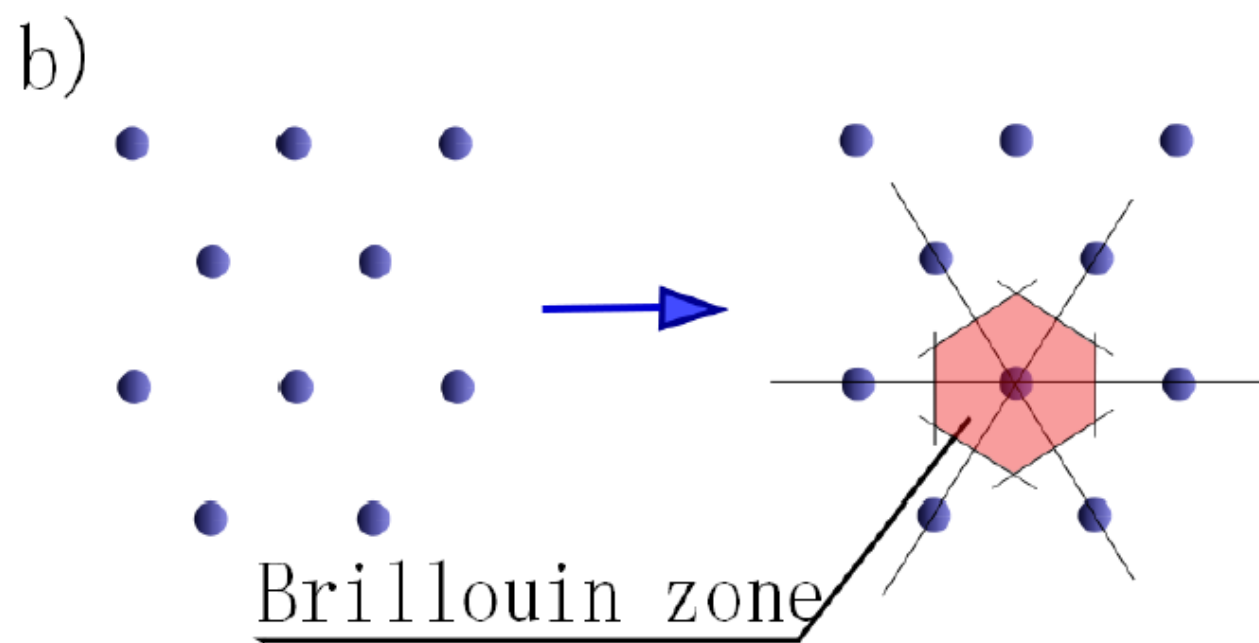
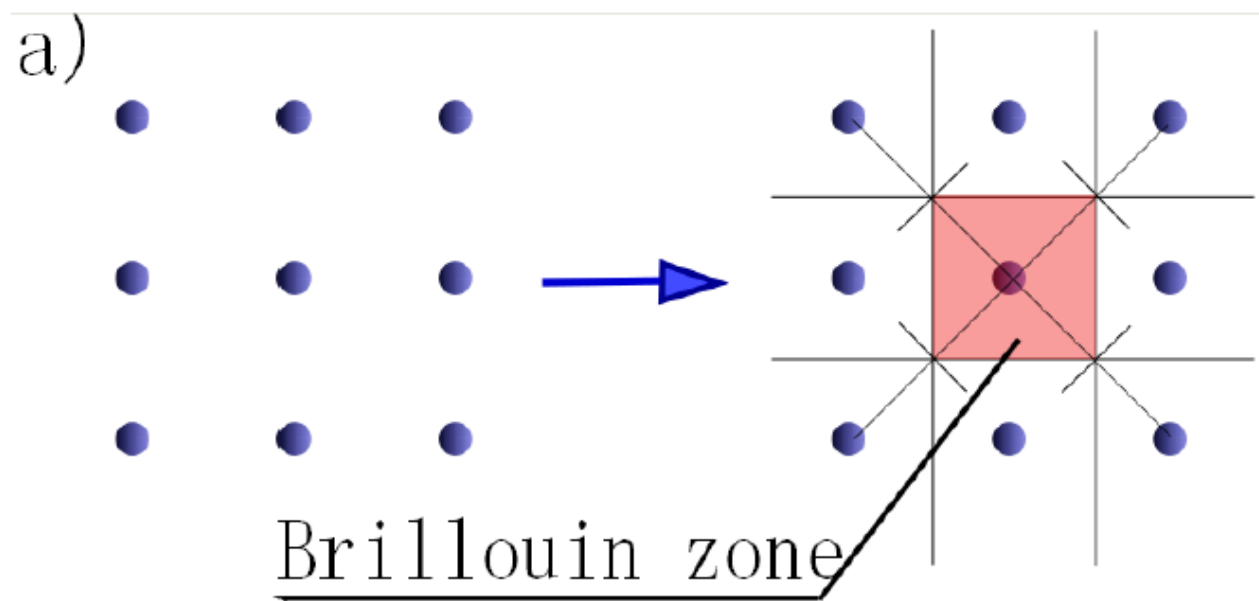
简约区就是倒易空间中的Wigner-Seitz原胞

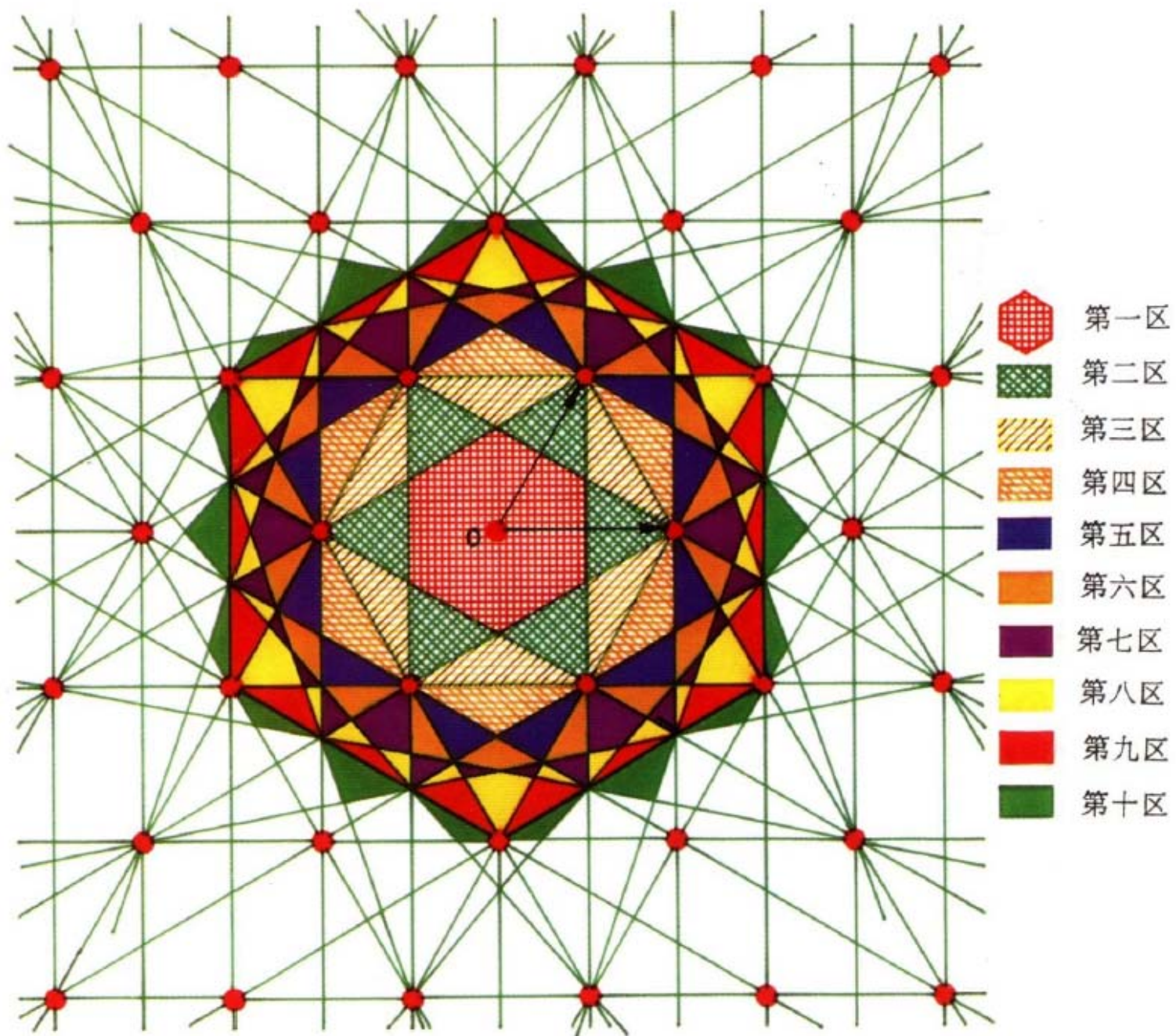




每个布里渊区的体积均相等，都等于第一布里渊区的体积，即倒格子原胞的体积 $\Omega_b$

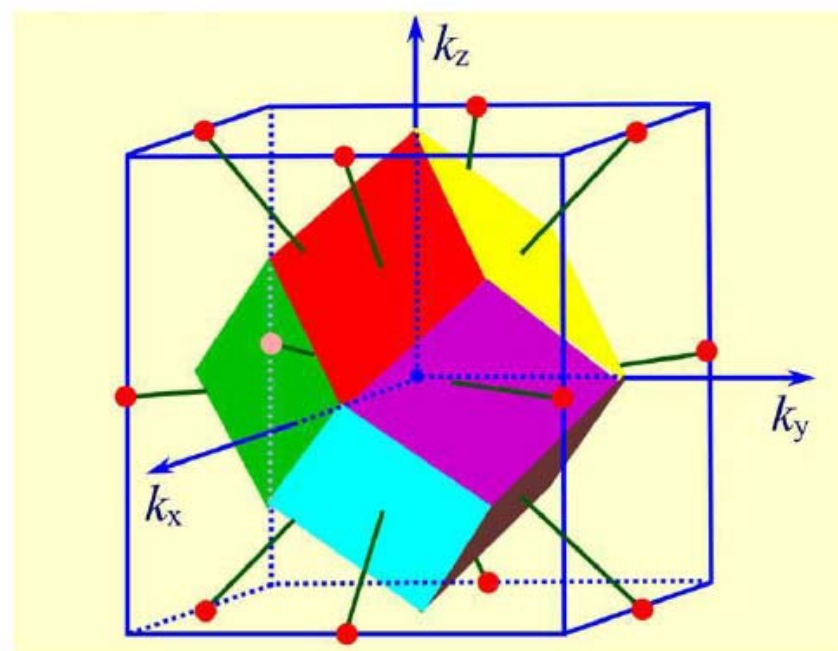
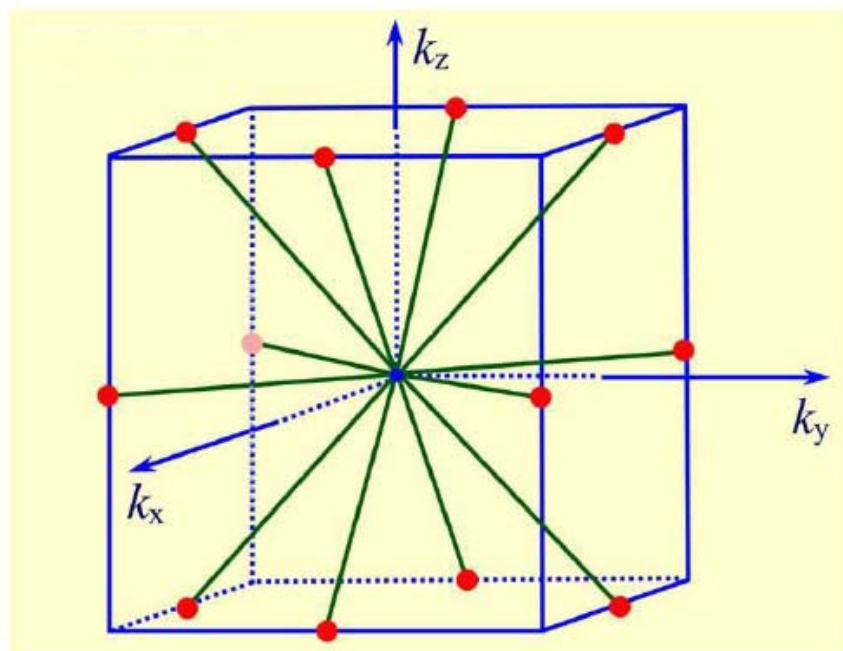




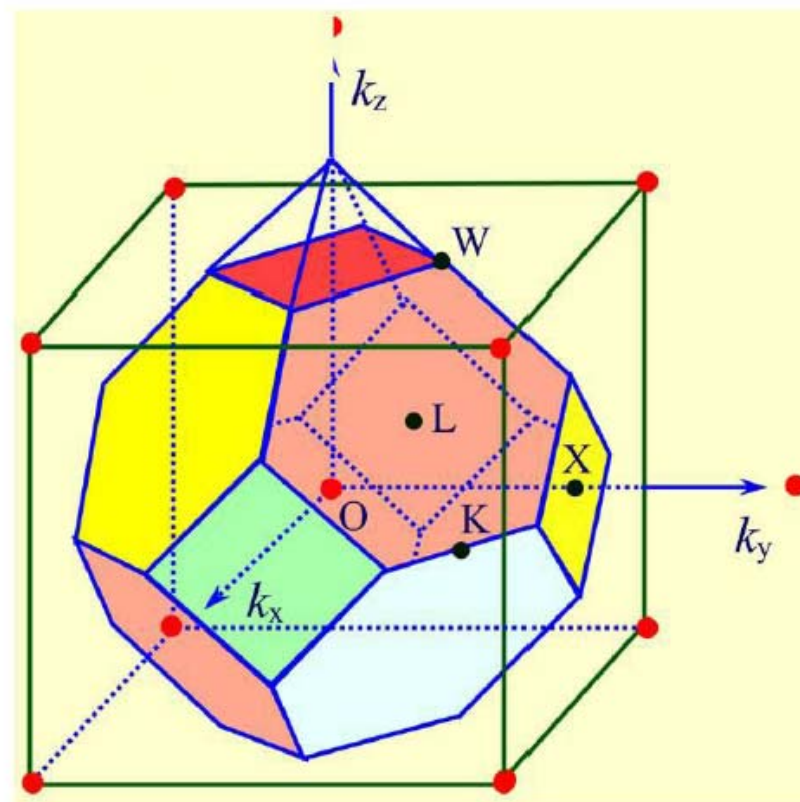
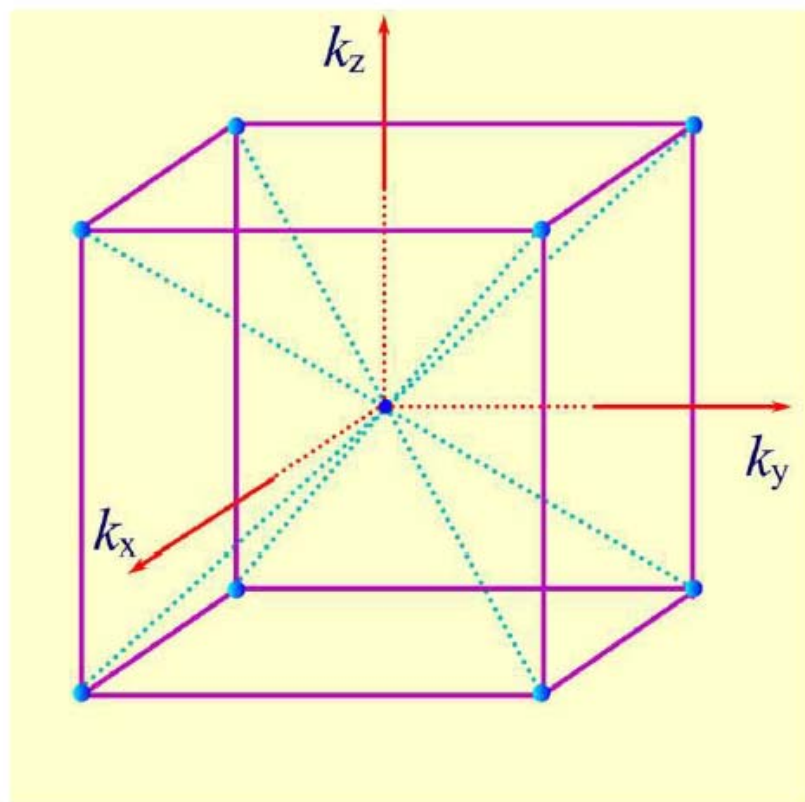


正格子	格常数	倒格子	格常数	简约区 (第一布里渊区)
sc	a	sc	$\frac{2\pi}{a}$	由6个{100}面围成的立方体
bcc	a	fcc	$\frac{4\pi}{a}$	由12个{110}面围成的正12面体
fcc	a	bcc	$\frac{4\pi}{a}$	由8个{111}面和6个{100}面围成的14面体





体心立方晶格的倒格子与简约区



面心立方晶格的倒格子与简约区



## 晶体表面相（扩展知识，不做要求）

对于晶体表面结构的研究表明，晶体表面的结构不完全是晶体内部相应结构的面的延续

晶体表面是晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层，可以将它看作是特殊的相——表面相

晶体内部与表面平行的平面基矢  $\bar{a}_1 \text{ and } \bar{a}_2$

晶体表面二维晶格基矢  $\bar{a}_1^s \text{ and } \bar{a}_2^s$

这两族基矢有可能是不同的——表面的再构

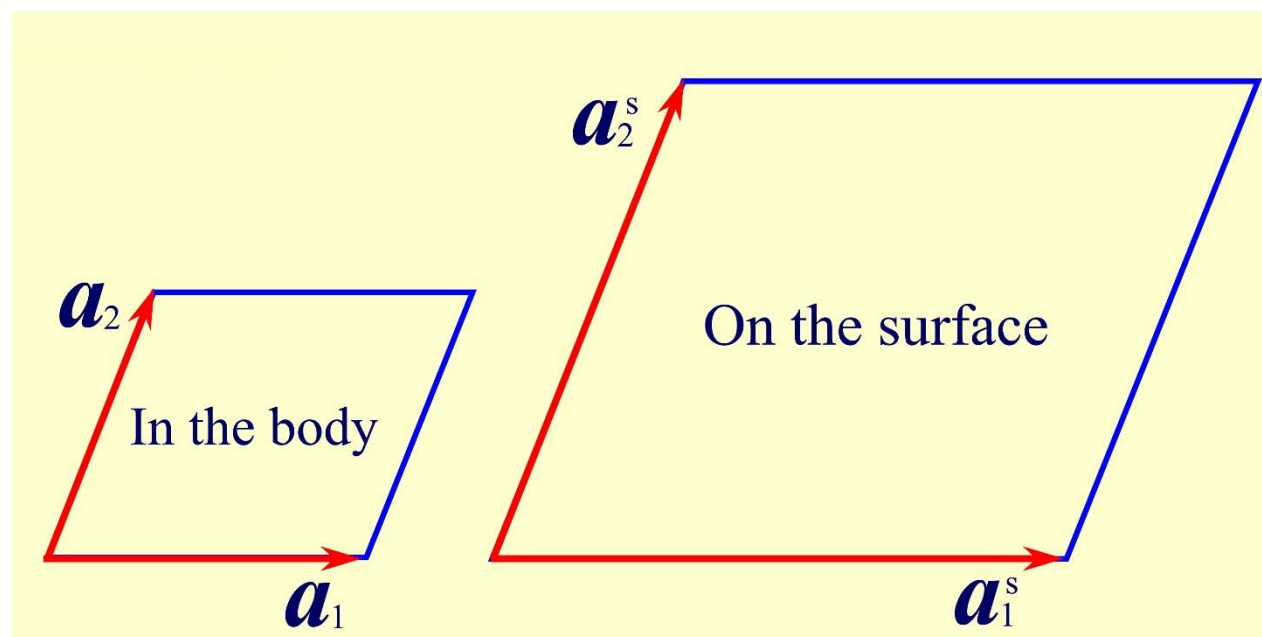
典型表面再构之一 ——  $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q}$

$$\vec{a}_1 \parallel \vec{a}_1^s \text{ and } \vec{a}_2 \parallel \vec{a}_2^s; \quad \vec{a}_1^s = p\vec{a}_1 \text{ and } \vec{a}_2^s = q\vec{a}_2$$

**R** —— 晶体材料      **$h_1 h_2 h_3$**  —— 晶体表面平面的密勒指数

$Si(111)_{7 \times 7}$

—— 硅 (111) 表面原子排列的周期为体内相应平面的7倍



## 典型表面再构之二 —— $R(h_1, h_2, h_3)_{p \times q - Q}$

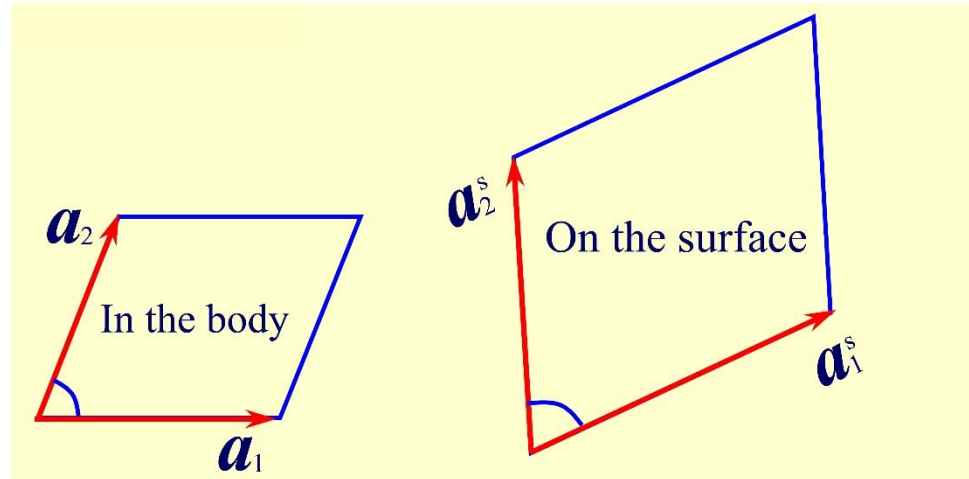
*No  $\vec{a}_1 \parallel \vec{a}_1^s$  and  $\vec{a}_2 \parallel \vec{a}_2^s$*

$$\angle \vec{a}_1, \vec{a}_2 = \angle \vec{a}_1^s, \vec{a}_2^s$$

例如  $Ni(100)_{\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^\circ (S)}$

—— 其中S为表面吸附原子

—— 不同的方法可以获得不同的再构表面，表面的再构现象与表面原子的驰豫、原子的吸附有关，通常可由低能电子衍射(LEED)获得表面再构的几何规律



# 第二章

## 固体的结合

## 第二章 固体的结合

- 2.1: 离子性结合
- 2.2: 共价结合
- 2.3: 金属性结合
- 2.4: 范德瓦尔斯结合
- 2.5: 元素和化合物结合的规律性

## 学习目的:

从晶体的几何对称性观点讨论了固体的分类!

很难直接看到晶体结构对其性能影响的物理本质

原子或离子间的相互作用 或 结合的性质 与固体材料的结构和物理、化学性质有密切关系，是研究固体材料性质的重要基础!

( 物理本质: ) 全部归因于静电吸引作用!

( 规律性:

晶体的结合决定于其组成粒子间的相互作用 → 化学键 → 由结合能及结合力来反映!

# 晶体结合能的普遍规律

晶体的结合能就是将自由的原子(离子或分子)结合成晶体时所释放的能量。

$$E_b = E_N - E_0$$

$E_0$ 是晶体的总能量， $E_N$ 是组成该晶体的 $N$ 个原子在自由状态时的总能量， $E_b$ 即为晶体的结合能。



原子间的相互作用力  $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸引力} \text{—— 库仑引力} \\ \text{排斥力} \text{——} \left\{ \begin{array}{l} \text{库仑斥力} \\ \text{泡利原理引起} \end{array} \right. \end{array} \right.$

### 相互作用势能

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$$

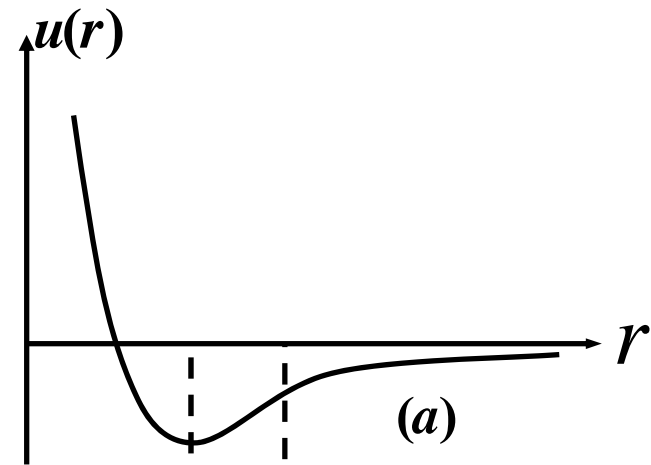
$r$ ——两原子间的距离；  $A$ 、 $B$ 、 $m$ 、 $n > 0$ ,

$-\frac{A}{r^m}$  —— 吸引能  $+\frac{B}{r^n}$  —— 排斥能

假设相距无穷远的两个自由原子间的相互作用能为零，相互作用力为零。

(a) 相互作用势能和原子间距的关系

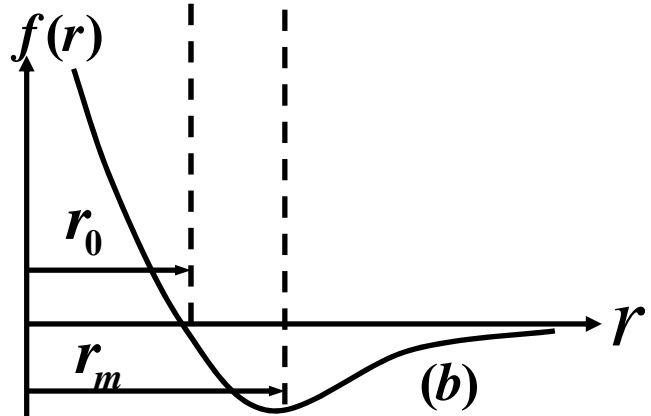
(b) 相互作用力和原子间距的关系



$r < r_0, f(r) > 0$ , 斥力

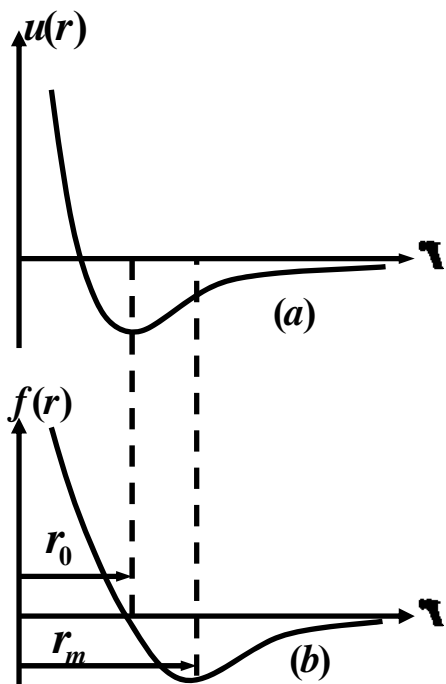
$r > r_0, f(r) < 0$ , 引力

$r = r_0, f(r) = 0, u(r)_{\min}$



$r = r_m, f(r_m) \rightarrow$  最大有效引力

两原子间的相互作用力  $f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$



$$-\left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 \implies r_0$$

( $r_0$  平衡时原子间最近邻的距离。)

$$\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0} > 0$$

( $r=r_0$  处相互作用能有最小值。)

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

$$\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right) = \frac{m(m+1)(n-m)A}{(m+1)r_0^{m+2}} > 0$$

可知  $n > m$ ，排斥作用是短程的。

$$\left(\frac{df}{dr}\right) = -\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_m} = 0 \implies r = r_m, f(r_m) \rightarrow \text{最大有效引力}$$

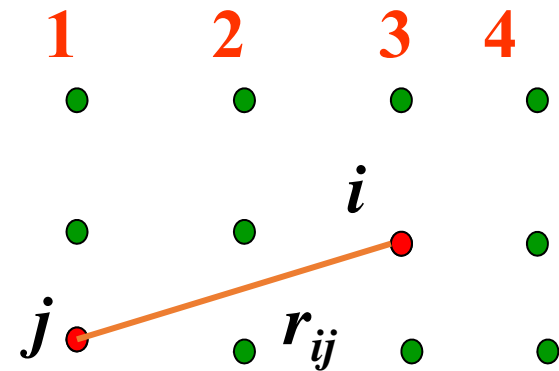
## 晶体总的相互作用能

设晶体中第*i*个原子与第*j*个原子之间的相互作用势能为 $u(r_{ij})$ ,

第*i*个原子与晶体中所有其它原子的相互作用势能为:

$$u_i = \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

则由*N*个原子组成的晶体的总的相互作用势能为:



$$u(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

因为晶体中原子数很多，因此晶体表面原子与晶体内部原子的差别可以忽略，上式近似为：

$$U(r) = \frac{N}{2} u_i = \frac{N}{2} \sum_{j=1}^N u(r_{ij})$$

$U(r)$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{原子数目} \\ \text{原子间距} \end{array} \right\}$  晶体体积的函数  $U(v)$

若取  $E_N=0$ ，则晶体的结合能：

$$E_b = E_N - E_0 = -E_0 = -U(r_0)$$

## § 2.1 离子性结合

I 族碱金属元素 —— Li、Na、K、Rb、Cs

VII 族的卤素元素 —— F、Cl、Br、I

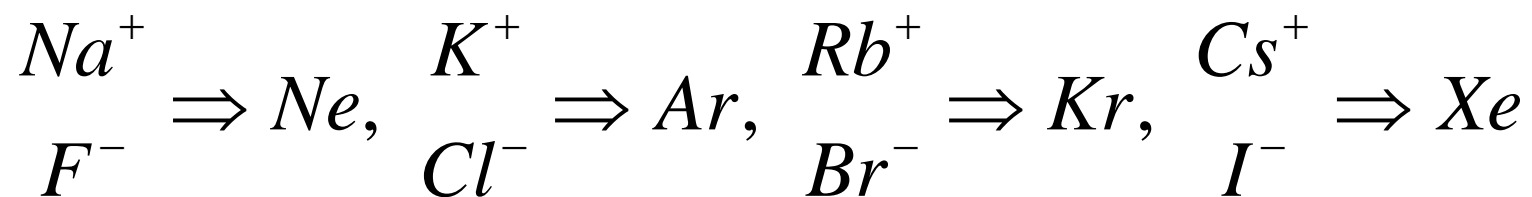
结合为离子晶体 —— NaCl, CsCl等

半导体材料 —— CdS、ZnS

### 1. 离子晶体结合的特点

CsCl晶体 —— Cs原子失去电子，Cl获得电子，形成离子键

—— 离子为结合单元，电子分布高度局域在离子实的附近，形成稳定的球对称性的电子壳层结构



☒ 离子晶体的模型：正、负离子 —— 刚球

☒ 离子晶体结合力

—— 库仑吸引力作用

—— 排斥力：靠近到一定程度，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层电子云的交迭产生强大的排斥力

—— 排斥力和吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体

☒ 一种离子的最近邻离子为异性离子

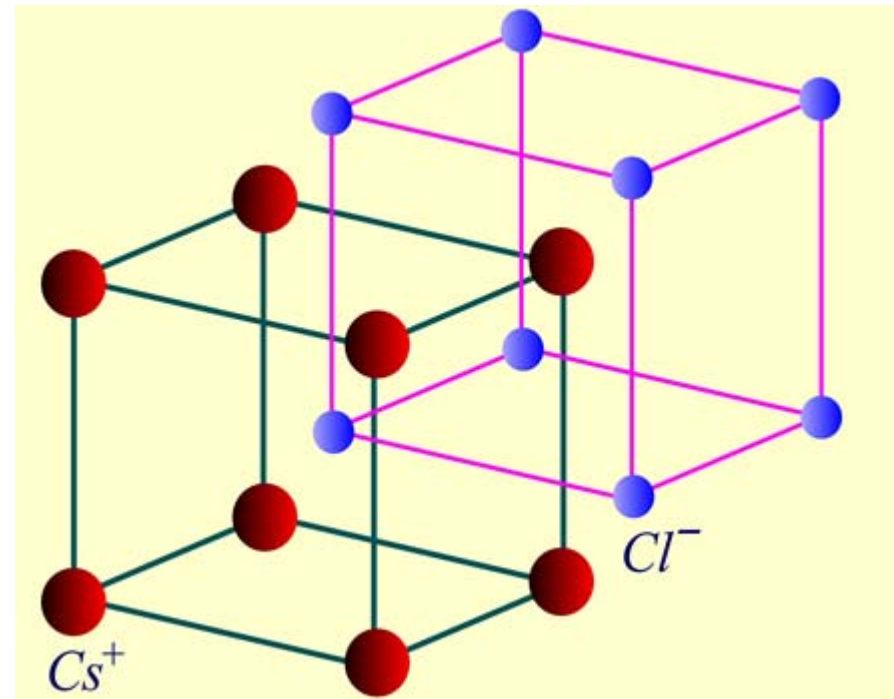
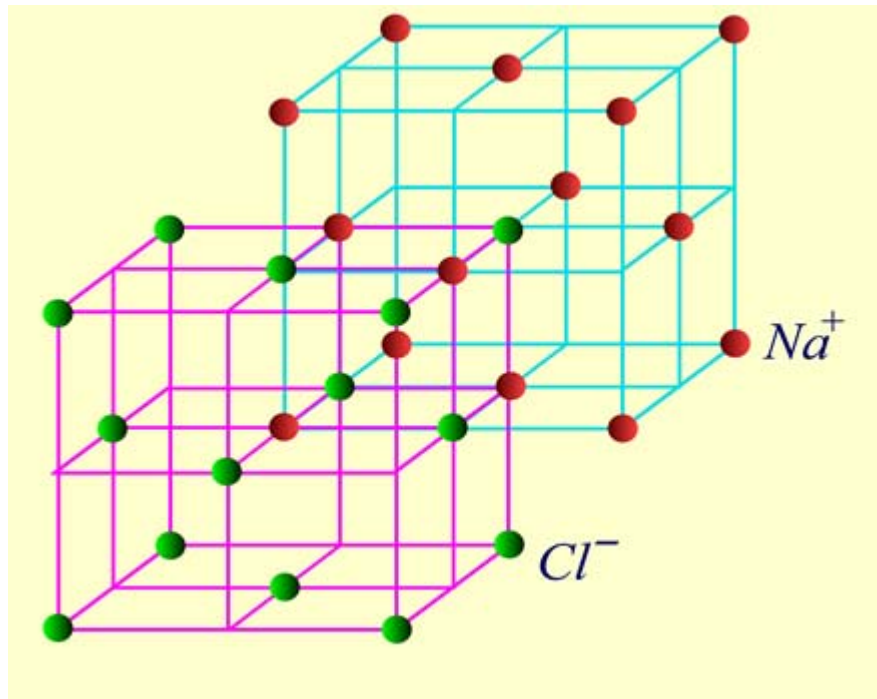
☒ 离子晶体的配位数最多只能是8（例如CsCl晶体）

☒ 离子晶体结合的稳定性 —— 导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小

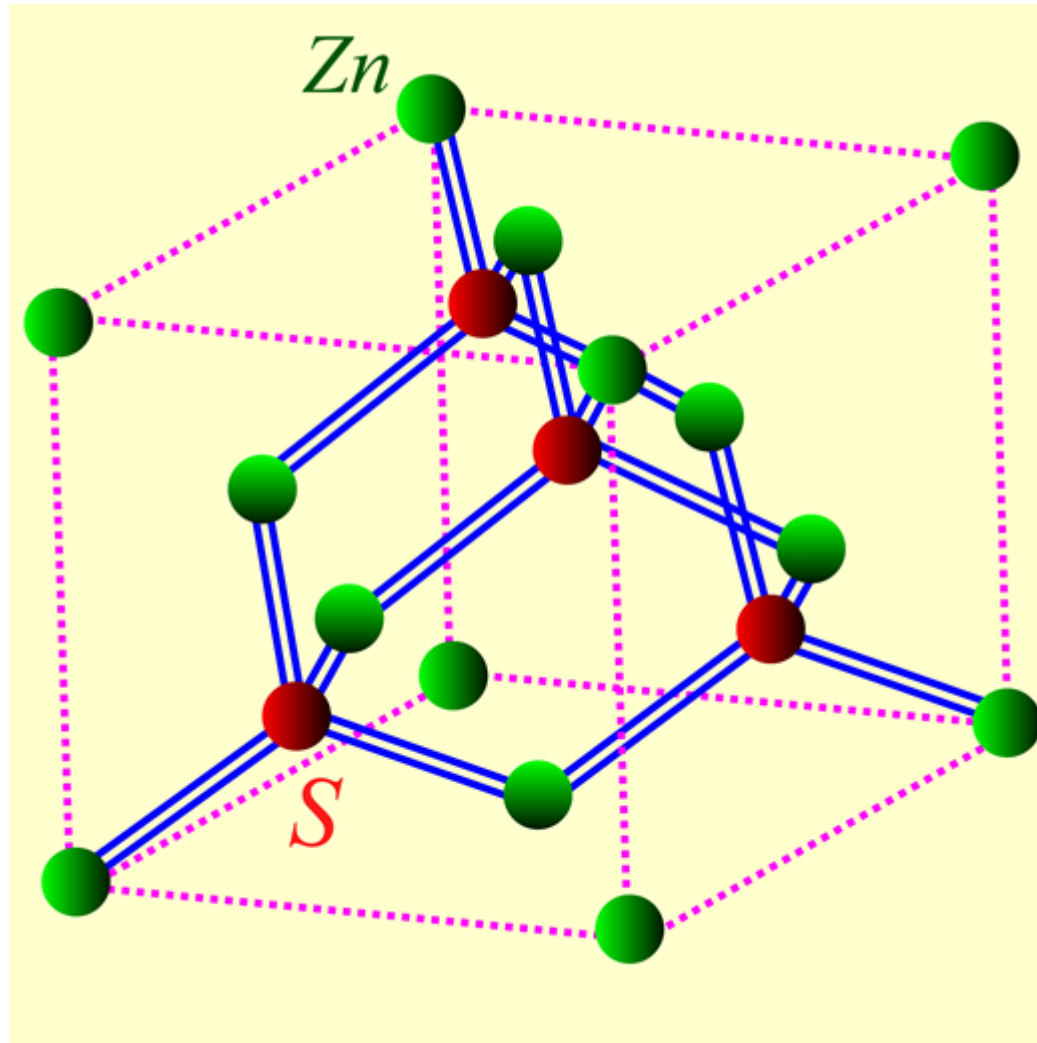


氯化钠型 ——  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{MgO}$  (配位数6)

氯化铯型 ——  $\text{CsCl}$ 、 $\text{TlBr}$ 、 $\text{TlI}$  (配位数8)



离子结合成分较大的半导体材料 $\text{ZnS}$ 等（配位数4）



## 2. 离子晶体结合的性质

### 1) 系统内能的计算

晶体内能 —— 所有离子相互吸引库仑能和重叠排斥能之和

以NaCl晶体为例,  $r$  —— 相邻正负离子的距离

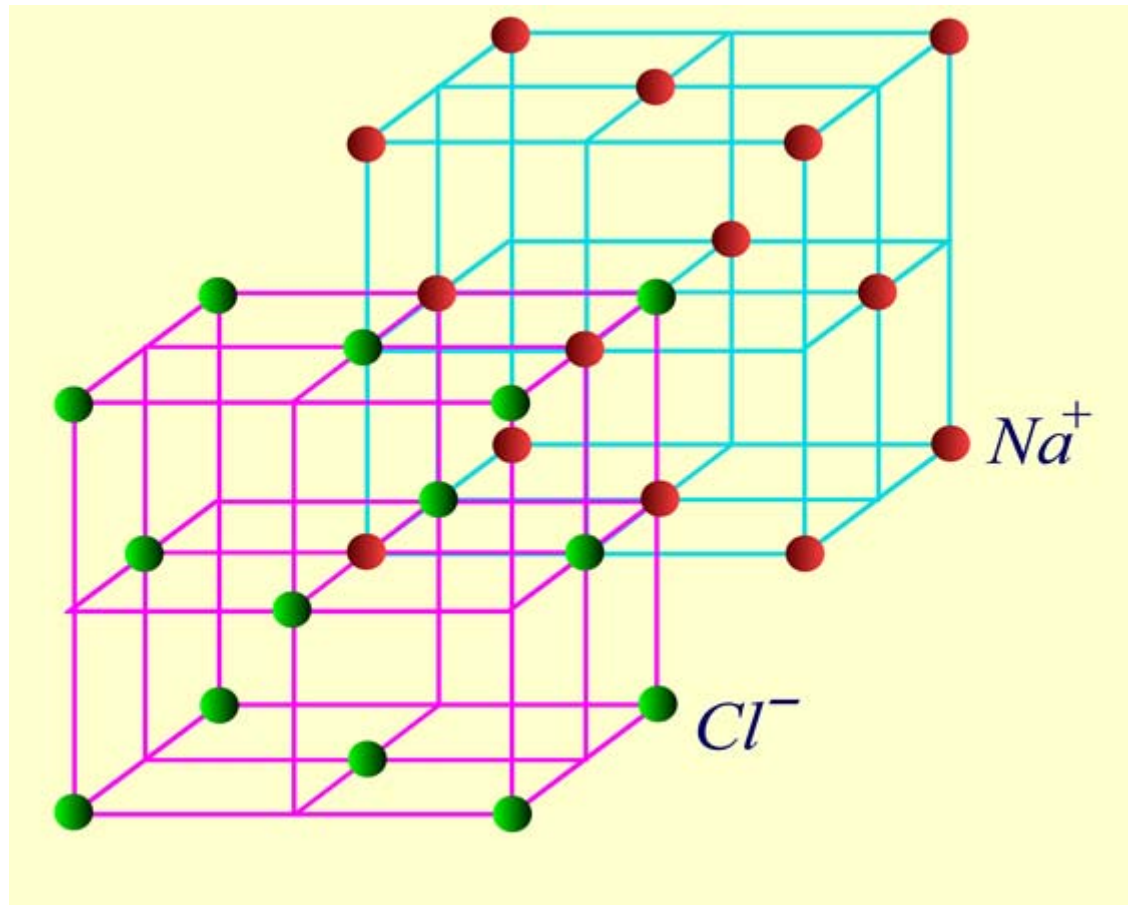
☒ 一个正离子的平均库仑能

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \quad n_1, n_2, n_3 \text{ —— 正整数}$$

—— 求和遍及所有正负离子

—— 因子1/2: 库仑相互作用能为两个离子所共有

正离子的平均库仑能  $\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$



✉ 一个负离子的平均库仑能

$$\frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, n_3}, \frac{(-q)^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}} \quad n_1, n_2, n_3$$

—— 求和遍及所有正负离子

—— 因子1/2: 库仑相互作用能为两个离子所共有

✉ 一个原胞有两个离子, 其原胞的能量

$$\sum_{n_1, n_2, n_3}, \frac{q^2 (-1)^{n_1+n_2+n_3}}{4\pi\epsilon_0 (n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}}$$

$$\text{令 } \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$-\alpha = \sum_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{1/2}} \quad \text{— } \alpha \text{ 马德隆常数}$$

取决于晶体的结构

几种常见的晶体晶格的马德隆常数

离子晶体	NaCl	CsCl	ZnS
马德隆常数	1.748	1.763	1.638

相邻两个离子因电子云有显著重叠时的排斥能

$$be^{-r/r_0} \quad \text{or} \quad \frac{b}{r^n}$$

**NaCl**——计近邻离子排斥作用，每个原胞平均排斥能

☒ 晶体中有N个原胞，系统的内能

$$U = N \left[ -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + 6\frac{b}{r^n} \right] = N \left[ -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

$$A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad B = 6b$$

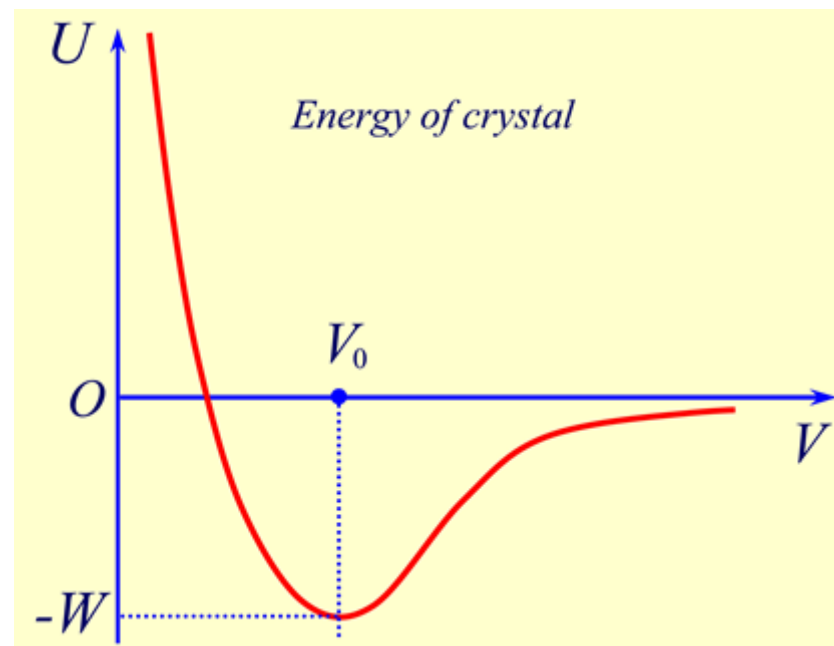
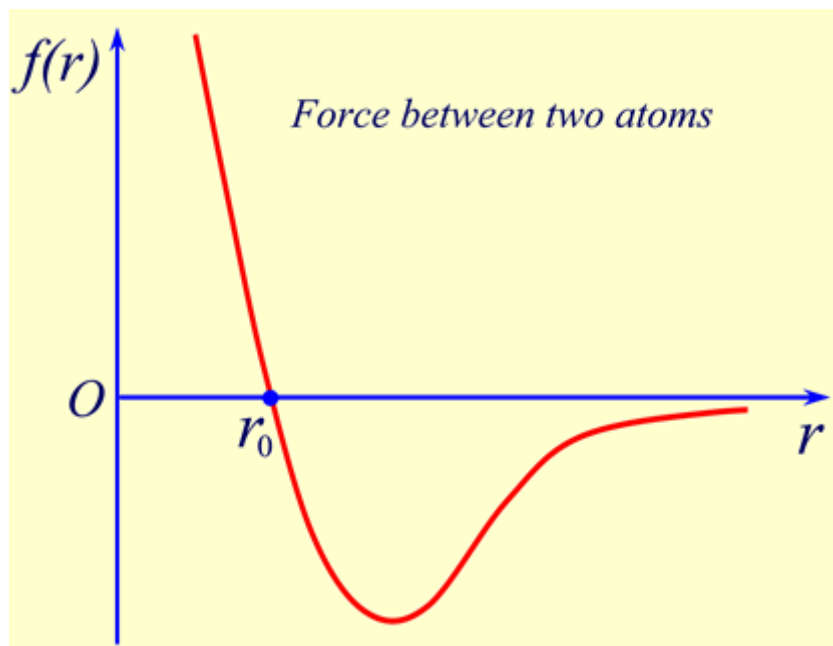


## 2) 平衡时晶体的体积和晶格常数

原子形成晶体以后，系统具有更低能量

—— 如果分散周期性排列的原子构成的系统，其内能为零，形成晶体时内能降低，放出能量 $W$ ，称 $W$ 为结合能

— $W$ —— 结合成晶体后系统的内能

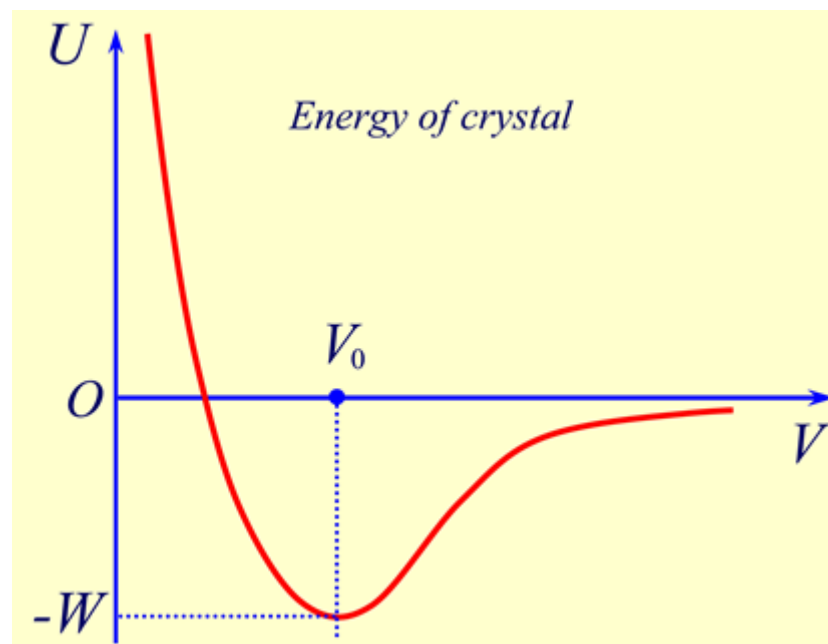


不考虑热效应，外界做功等于系统内能增量

$$-pdV = dU \quad p = -\frac{dU}{dV}$$

一般条件下，晶体只受大气压的作用，对晶体体积的影响很小

—— 如果已知晶体的内能，根据极值条件来确定晶体平衡时的体积和晶格常数



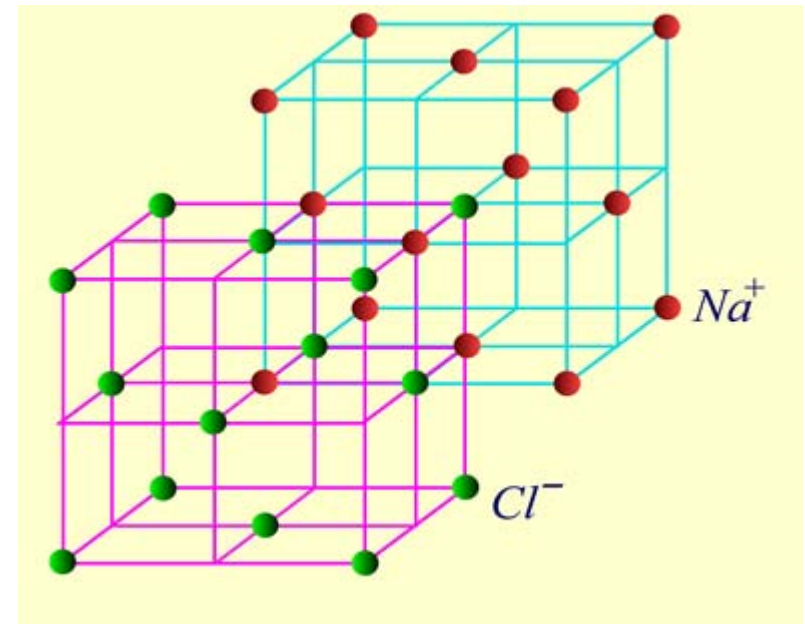
**NaCl晶体的内能**  $U = N\left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}\right]$

**晶格常数**  $\left.\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$

**NaCl的晶格常数**  $r_0 = \left(\frac{nB}{A}\right)^{\frac{1}{n-1}}$

**NaCl原胞体积**  $\frac{1}{4}a^3 = \frac{1}{4}(2r_0)^3$   
 $= 2r_0^3$

**NaCl晶体体积**  $V_0 = 2Nr_0^3$



### 3) 晶体的体变模量和结合能

体变模量  $K = \frac{dp}{-dV/V}$      $p = -\frac{dU}{dV}$      $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})$

平衡状态  $K = (V \frac{d^2U}{dV^2})_{V_0}$      $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$      $V_0 = 2Nr_0^3$

利用  $K = \frac{1}{18r_0} [-\frac{2A}{r_0^3} + \frac{n(n+1)B}{r_0^{n+2}}]$

$$\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad -\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

体变模量  $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

体变模量  $K = \frac{(n-1)\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 \times 18r_0^4}$

—— 实验测得的晶格常数 $r_0$ 和体变模量 $K$ ,  
由上式可以确定排斥力中的参数  $n$

晶体的结合能  $W = -U(r_0)$   $U = N[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n}]$

利用  $\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$   $-\frac{A}{r_0^2} + \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$   $A = -\frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0}$

$$W = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$