

第一章 晶体结构

固体材料是由大量的原子(或离子)组成的,每 1cm^3 体积中大约有 10^{23} 个原子.如此巨大数目的原子以一定方式排列,原子排列的方式称为固体的结构.长期以来,人们认为固体材料分为两大类:晶体和非晶体.理想晶体中原子排列是十分有规则的,主要体现是原子排列具有周期性,或者称为是长程有序的.而非晶体则不然,它不具有长程的周期性.1984 年从实验上发现了一类既区别与晶体又区别于非晶体的固体材料,称为准晶体,准晶体的发现开辟了固体结构研究的新领域.

固体中原子排列的形式是研究固体材料的宏观性质和各种微观过程的基础.早在两个世纪以前,就开始了晶体结构的研究.阿羽依(Haüy)从理论上推断,晶体具有规则的几何外形,是晶体中原子、分子规则排列的结果.本世纪由劳埃(Laue)等提出的 X 射线衍射方法,从实验上验证了这一结论.通过几十年的工作,已经测定了大量晶体原子排列的具体形式.对非晶体材料的结构也进行了大量的研究工作,对其主要特征有了一定的了解,但还有不少问题有待研究解决.而对准晶体材料结构的研究还仅仅是开始.本章的主要内容将是阐明晶体中原子排列的几何规则性.

§ 1-1 一些晶格的实例

晶体中原子排列的具体形式一般称为晶体格子,或简称为晶格.不同晶体原子规则排列的具体形式可能是不同的,我们就说它们具有不同的晶格结构;有些晶体之间(例如:Cu 和 Ag、Ge 和 Si 等)原子规则排列形式相同,只是原子间的距离不同,我们就说它们具有相同的晶格结构.这一节先介绍几个最常遇到的典型的晶

格结构的实例。

把晶格设想成为原子球的规则堆积,有助于比较直观地理解晶格的组成。

图 1-1 示意画出在一个平面内,原子球规则排列的一种最简单的形式,可以形象地称为正方排列。如果把这样的原子层叠起来,各层的球完全对应,就形成所谓简单立方晶格。没有实际的晶体具有简单立方晶格的结构,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显然形成一个三维的立方格子的结构,往往用图 1-2 的形式表示这种晶格结构,它表示出这个格子的一个典型单元,用黑圆点表示原子球,黑圆点所在的位置就是原子球心的位置,整个晶格可以看做是这样一个典型单元沿着三个方向重复排列构成的结果。

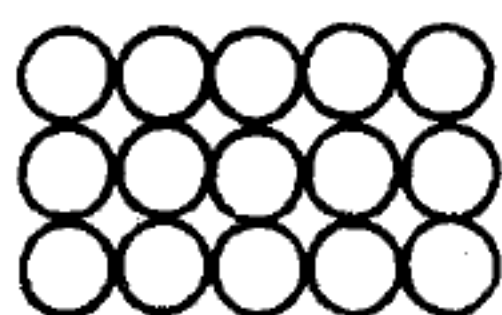


图 1-1 原子球的正方排列

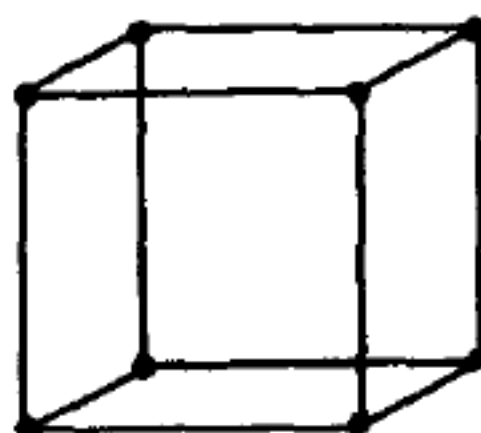


图 1-2 简单立方晶格的典型单元

图 1-3 中画出了体心立方晶格的典型单元,可以看出除了在立方体的顶角位置有原子以外,在体心位置还有一个原子。在每一层内原子球仍然是正方排列,与简单立方晶格的区别在于层与层堆积的方式不同。体心立方晶格的堆积方式是上面一层原子球心对准下面一层的球隙,如图 1-4 中所示意。如果我们把某一层原子球心的排列位置用 A 标记;其球隙的排列位置,也就是上面一层原子球心的排列位置,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

$AB AB AB \cdots$

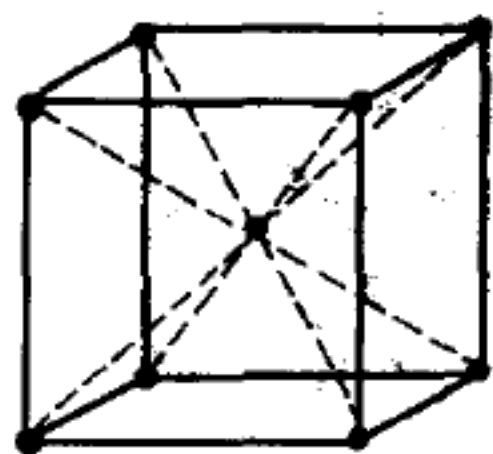


图 1-3 体心立方晶格的
典型单元

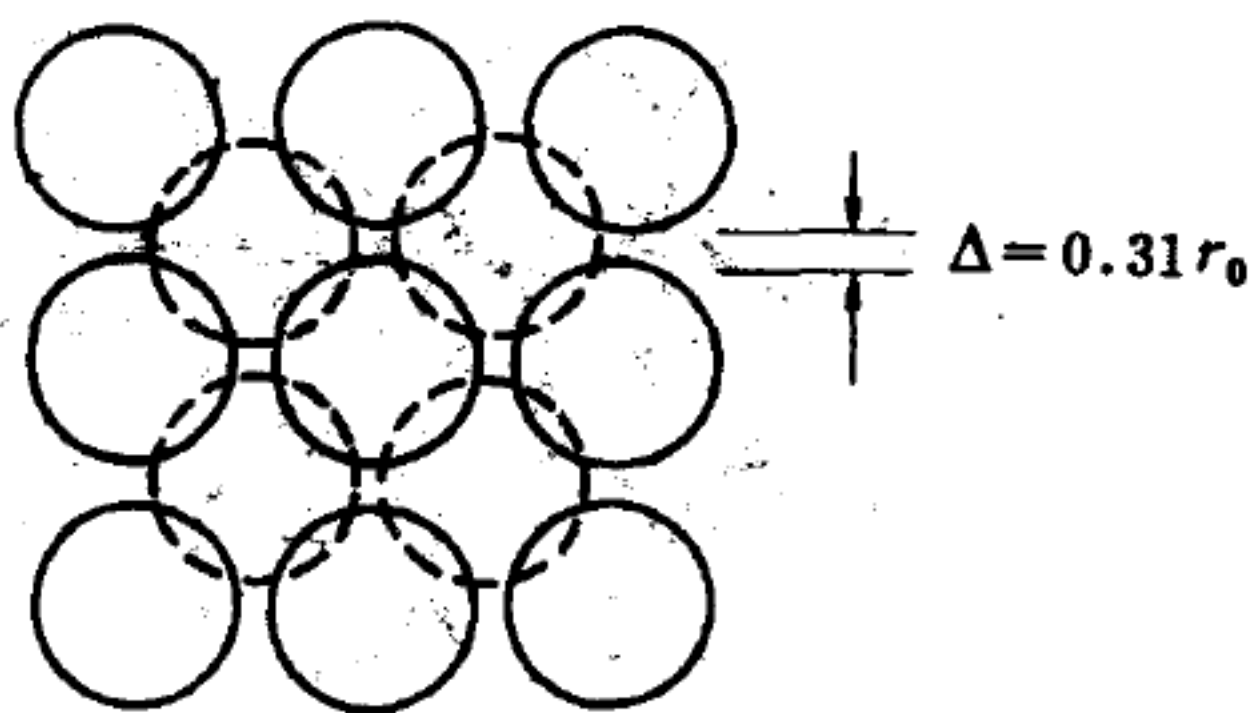


图 1-4 体心立方晶格的堆积方式

应该指出的是体心立方晶格中 A 层中原子球的距离应该等于 $A-A$ 层之间的距离, 为了保证这一点, 正方排列的原子球并不是紧密靠在一起的, 很容易证明, 间隙 $\Delta = 0.31r_0$, r_0 为原子球的半径. 有相当多的金属如 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Fe 等, 具有体心立方晶格结构.

图 1-5 表示原子球在一个平面内最紧密排列的方式, 称为密排面. 把密排面叠起来可以形成原子球最紧密堆积的晶格. 为了堆积最紧密, 在堆积时把一层的球心对准另一层的球隙. 仔细分析就会发现, 这样实际上可以形成两种不同的最紧密的晶格排列. 首先我们注意到, 密排原子层的间隙可以分成两套, 在图 1-5 中把它们分别用实线和虚线圆圈标出. 如果把某一层原子球心的排列位置用 A 标记; 把两套球隙的排列位置分别用 B 和 C 标记. 两种密排晶格密排层之间的堆积方式可以表示为

$AB AB AB \dots$

$ABC ABC ABC \dots$

前一种晶格称为六角密排晶格, 典型单元如图 1-6 所示, 上、下两个底面为 A 层, 中间的三个原子表示 B 层. 后一种晶格称为立方密排晶格, 或面心立方晶格. 图 1-7(a) 表示这种晶格的典型单元, 它和简单立方相似, 但在每个立方面中心有一个原子, 图

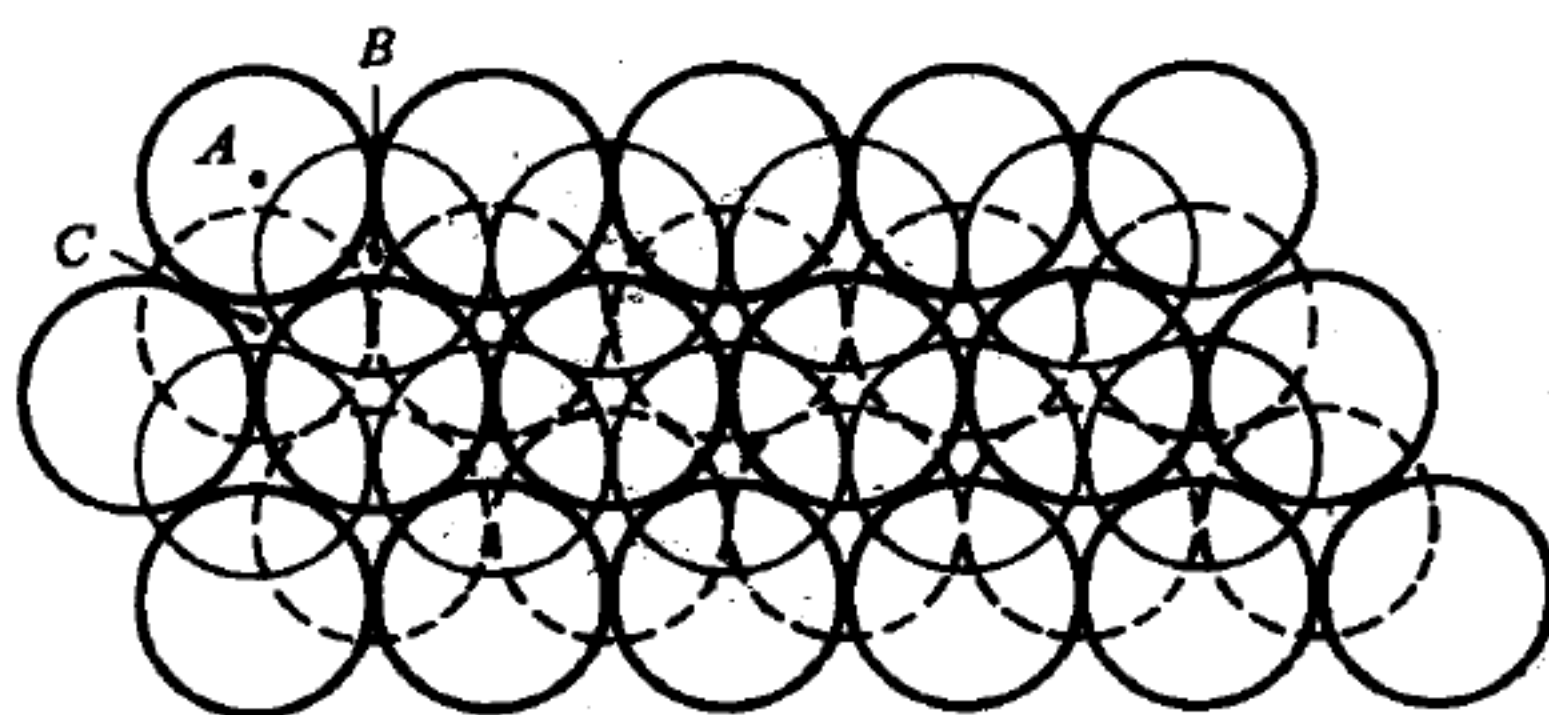


图 1-5 原子球的密排面

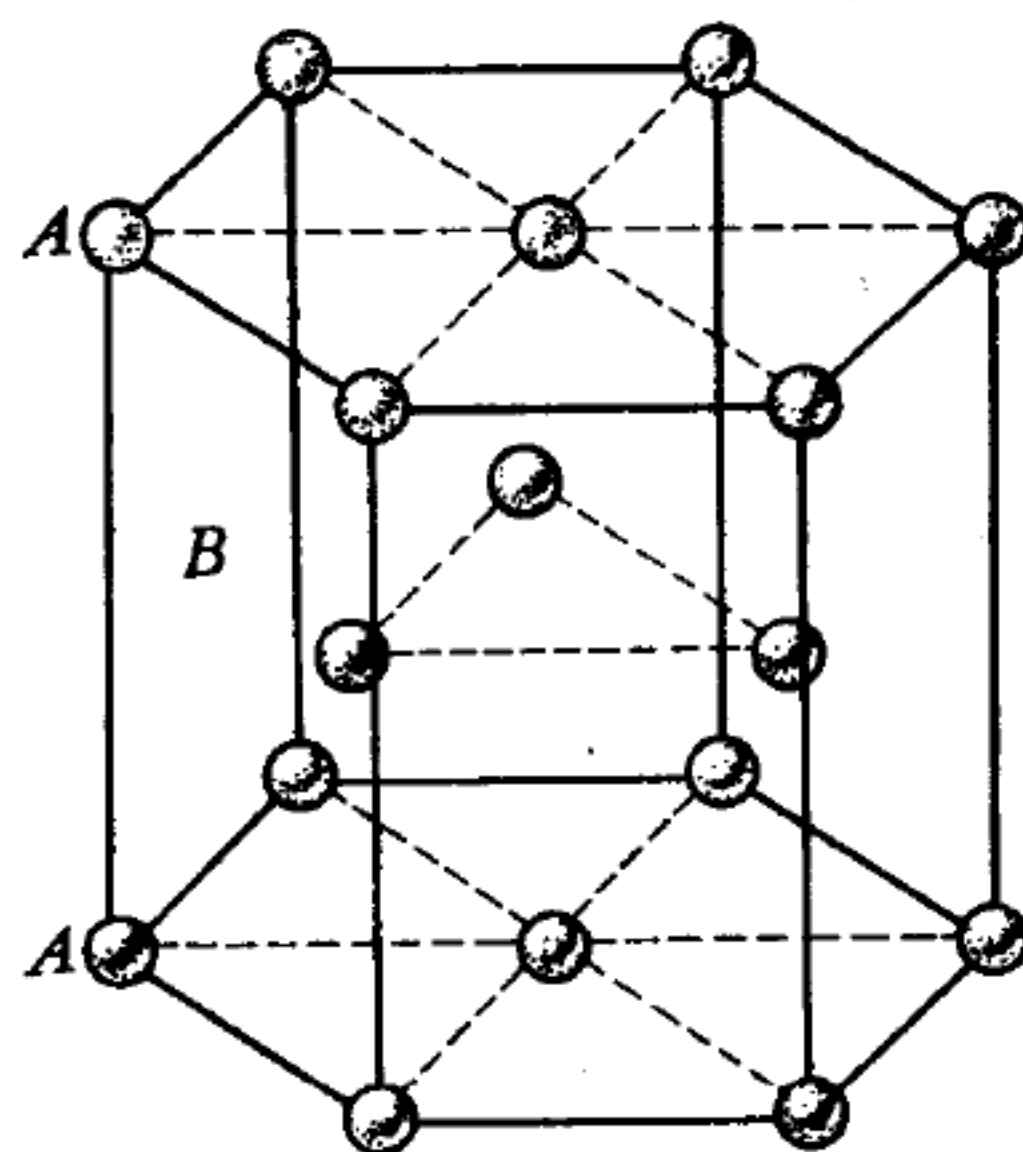
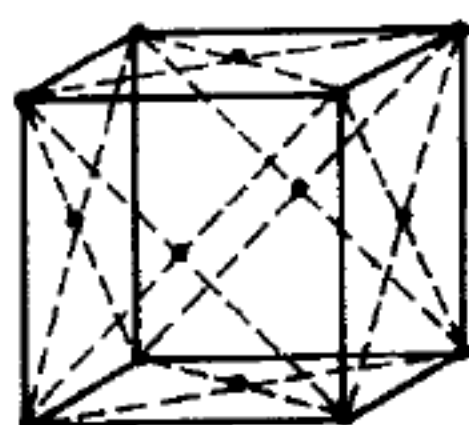
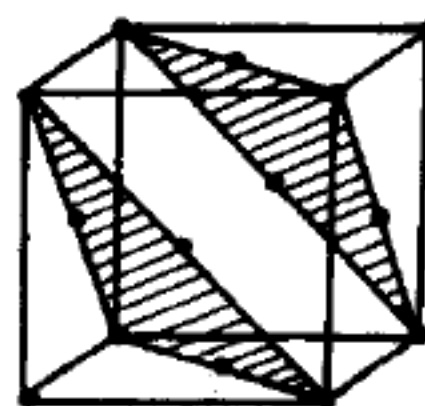


图 1-6 六角密排晶格的典型单元



(a)



(b)

图 1-7 面心立方晶格的典型单元

1-7(b)表示面心立方晶格的原子密排面,若假定图中两个阴影面分别为B层和C层,则不在阴影面上、顶角上的原子则表示A层.很多金属元素具有两种密排结构之一,例如Cu、Ag、Au、Al具有面心立方晶格结构,Be、Mg、Zn、Cd则具有六角密排晶格结构.

由碳原子形成的金刚石晶格是另一个重要的基本晶格结构.它的典型单元往往用图1-8表示.由面心立方单元的中心到顶角引8条对角线,在其中互不相邻的4条对角线的中点,各加一个原子就得到金刚石晶格结构.这个结构的一个重要特点是:每个原子有4个最近邻,它们正好在一个正四面体的顶角位置,如图1-8所示.除金刚石外,重要的半导体材料硅和锗也具有这种晶格结构.

以上介绍的都是同一种原子组成的元素晶体,下面介绍几种化合物晶体的结构.

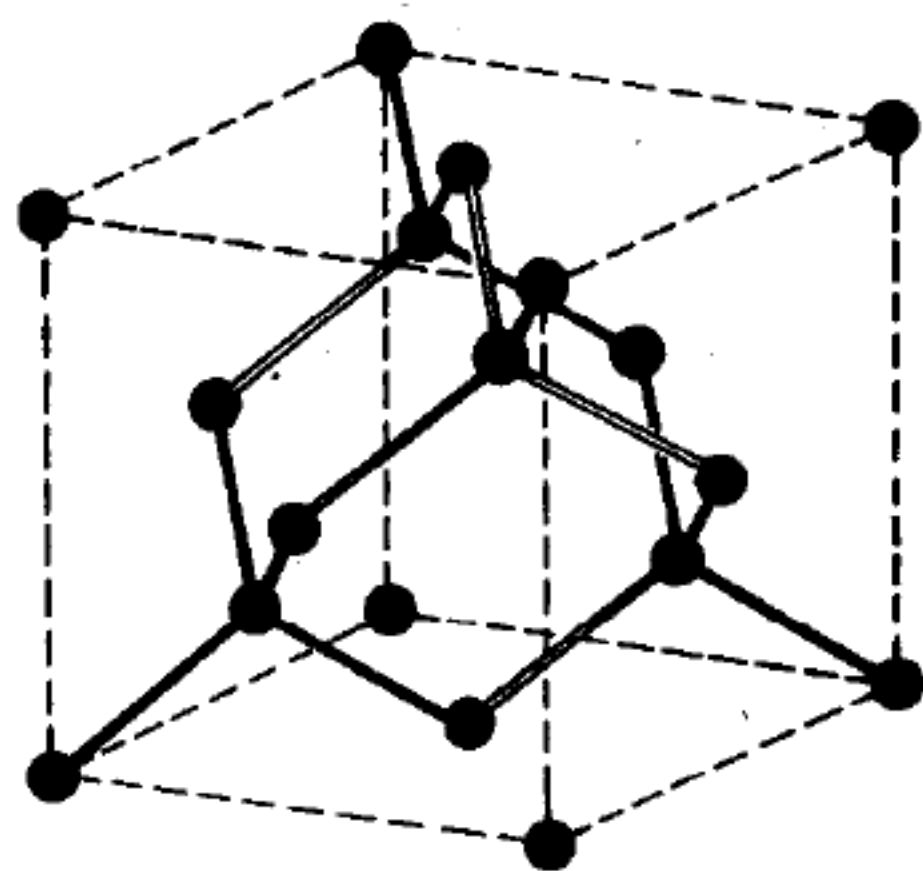


图1-8 金刚石晶格结构的典型单元

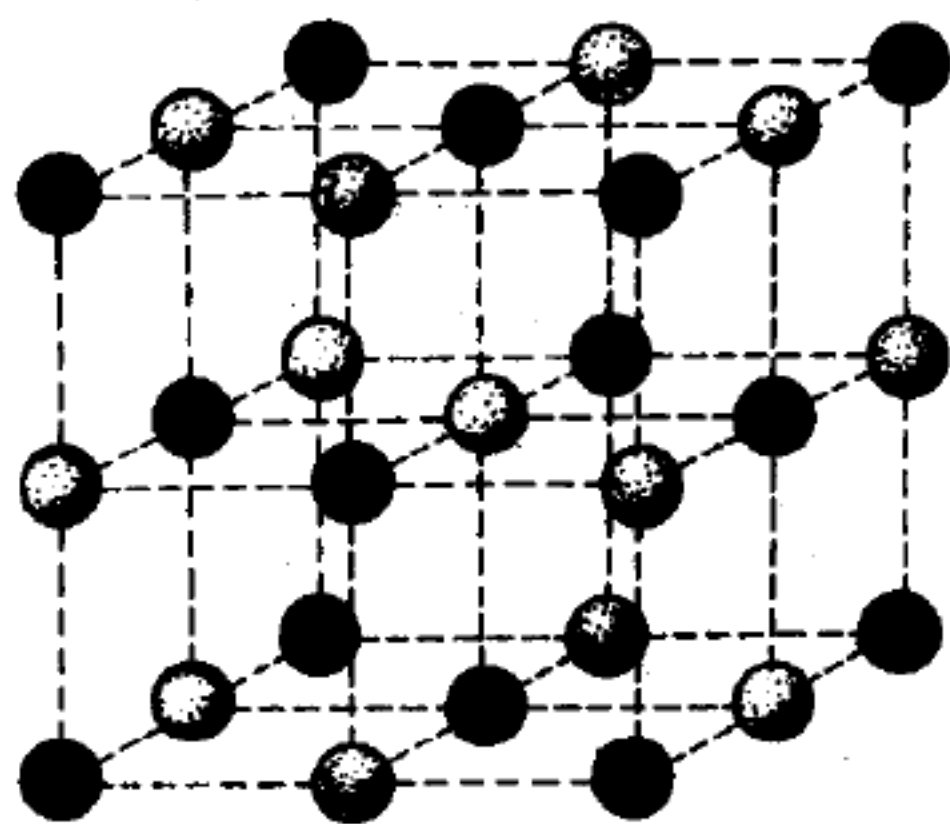


图1-9 NaCl晶格结构的典型单元

最熟知的是岩盐NaCl结构,它好象是一个简单立方晶格,但每一行上相间地排列着正的和负的离子 Na^+ 和 Cl^- ,如图1-9所示.碱金属Li、Na、K、Rb和卤族元素F、Cl、Br、I的化合物都具有NaCl晶格结构.

另一种基本的化合物晶格结构是CsCl晶格,如图1-10所

示,它和体心立方相仿,只是体心位置为一种离子,顶角为另一种离子,如果把整个晶格画出来,体心位置和顶角位置实际上完全等效,各占一半,正好容纳数目相等的正、负离子.

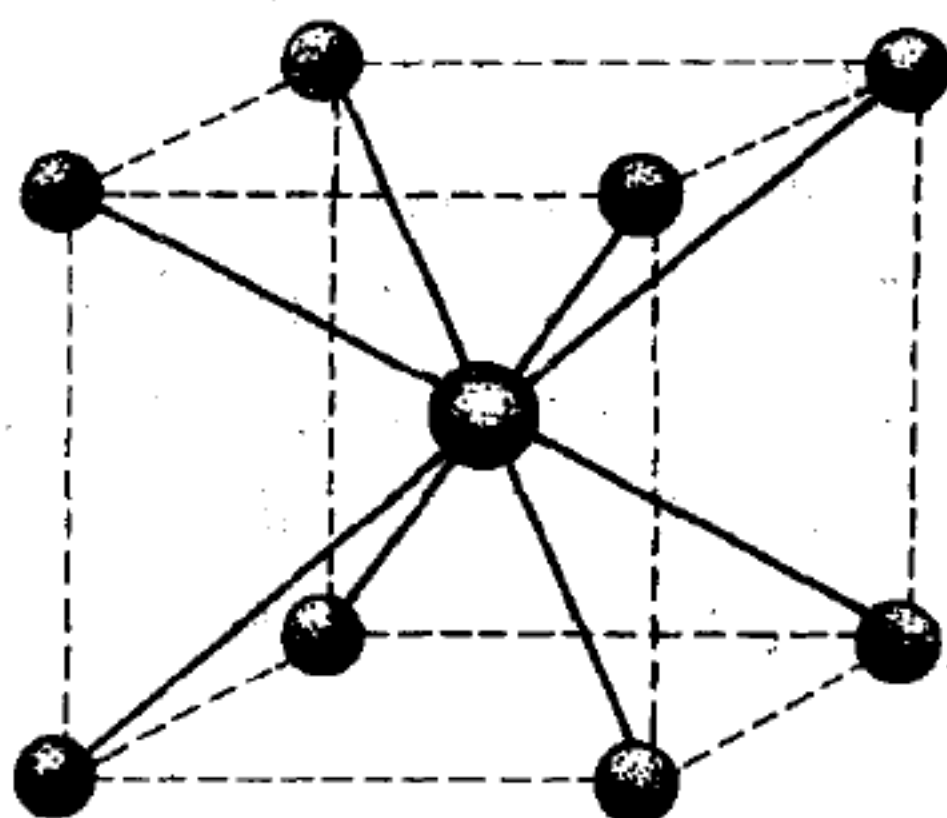


图 1-10 CsCl 晶格结构的典型单元

闪锌矿 ZnS 的晶格是另一种常见的化合物晶格结构.它与金刚石晶格结构相仿,只要在金刚石晶格立方单元的对角线位置上放一种原子,在面心立方位置上放另一种原子,就得到闪锌矿晶格结构.很多 III 族元素和 V 族元素的化合物,例如 GaAs 、 InSb 都具有闪锌矿晶格结构.

以上都是一些常见的典型的晶格结构,熟悉这些结构不仅有助于了解下面的讨论,而且在实际中也是很有用的.

§ 1-2 晶格的周期性

所有晶格的共同特点是具有周期性,下面用一个典型单元来表示各种晶格结构便体现了这一基本特点.通常用原胞和基矢来描述晶格的周期性.所谓晶格的原胞是指一个晶格最小的周期性单元,图 1-11 中画出平面示意图,图中 1、2、3 是最小周期性单元,4 不是最小周期性单元.原胞的选取是不唯一的,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

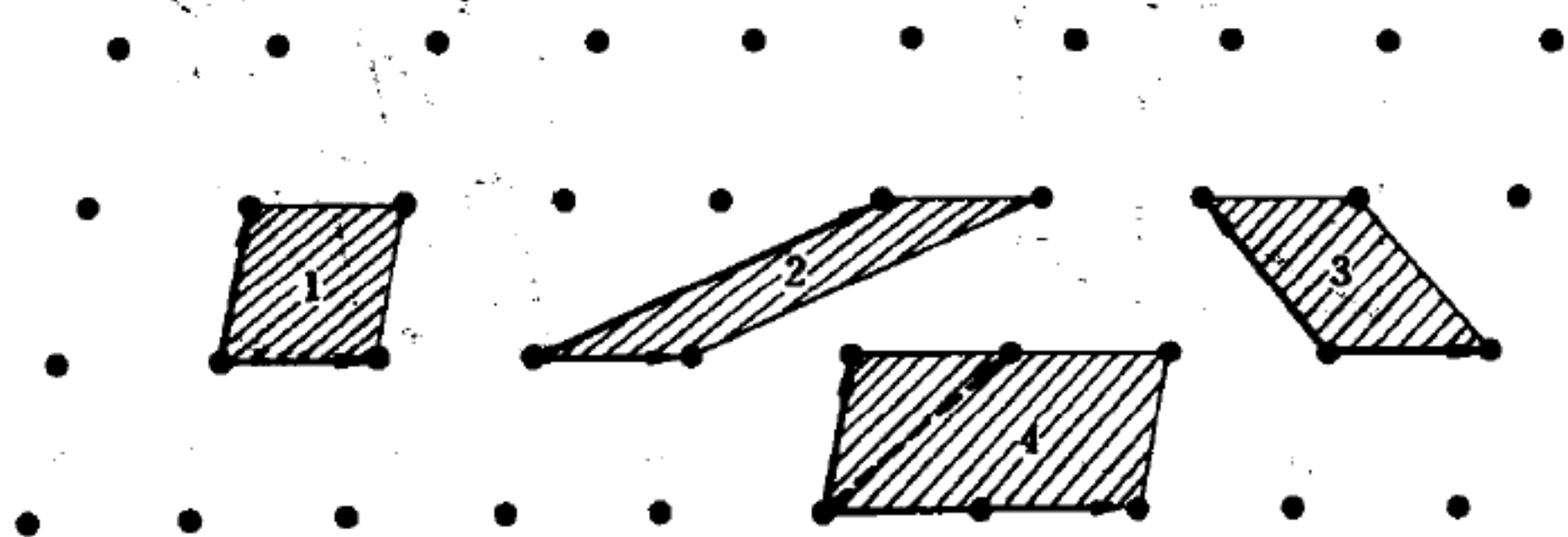


图 1-11 原胞示意图

原胞选取的方式. 三维晶格的原胞通常是一个平行六面体. 所谓晶格基矢是指原胞的边矢量, 一般用 α_1 、 α_2 、 α_3 表示. 例如简单立方晶格的立方单元就是最小的周期性单元, 通常就选取它为原胞, 晶格基矢沿三个立方边, 长短相等, 如图 1-12 所示. 三个基矢可以写成:

$$\begin{cases} \alpha_1 = ai \\ \alpha_2 = aj \\ \alpha_3 = ak \end{cases} \quad (1-1)$$

体心立方晶格和面心立方晶格的立方单元都不是最小的周期性单元. 在面心立方晶格中, 可以由一个立方体顶点到三个近邻的面心引晶格基矢 α_1 、 α_2 、 α_3 , 以三个晶格基矢为边导出相应的原胞, 如图 1-13 所示. 三个基矢可以写成:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{a}{2}(i + j) \\ \alpha_2 = \frac{a}{2}(j + k) \\ \alpha_3 = \frac{a}{2}(k + i) \end{cases} \quad (1-2)$$

a 为立方单元的边长. 可以验证这个原胞的体积为 $\frac{a^3}{4}$, 只有立方单

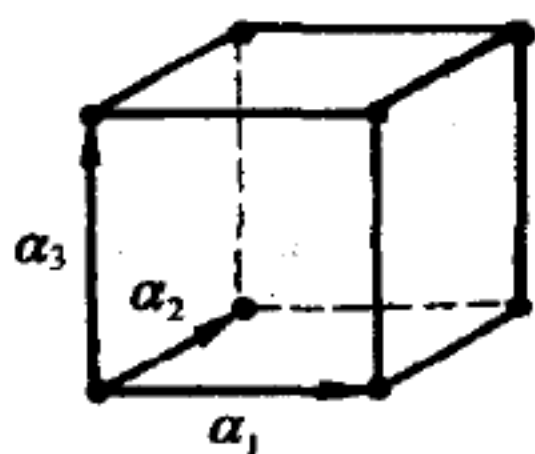


图 1-12 简单立方晶格的原胞

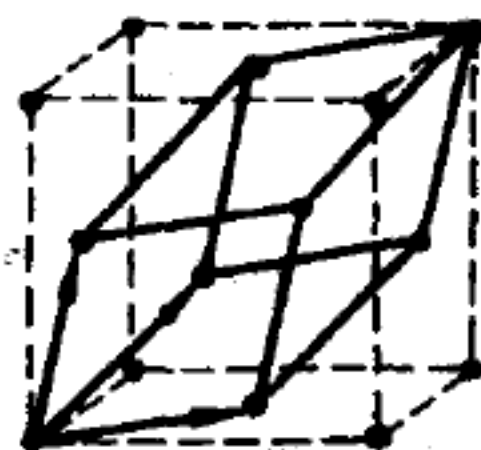


图 1-13 面心立方晶格的原胞

元体积的 $\frac{1}{4}$. 如何判断它是否为最小周期性单元? 仔细考查面心立方晶格的一个立方单元体积中, 实际包含有 4 个原子, (顶角处的原子应视为共顶点的 8 个立方单元所共有; 面上的原子应视为共面的两个立方单元所共有.) 图 1-13 所示原胞体积为立方单元的 $\frac{1}{4}$, 意味着原胞中只包含有 1 个原子, 因而是最小周期性单元. 在体心立方晶格中, 可以由一个立方体顶点到最近的三个体心得到晶格基矢 α_1 、 α_2 、 α_3 , 以它们为棱形成的平行六面体构成原胞, 如图 1-14 所示. 三个晶格基矢可以写成:

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{a}{2}(i + j - k) \\ \alpha_2 = \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ \alpha_3 = \frac{a}{2}(i - j + k) \end{cases} \quad (1-3)$$

a 亦为立方单元的边长. 可以验证这个原胞的体积是 $\frac{a^3}{2}$, 只有立方单元体积的一半. 考虑到体心立方晶格的一个立方单元体积中, 包含有 2 个原子, 因而图 1-14 所示的平行六面体是最小周期性单元.

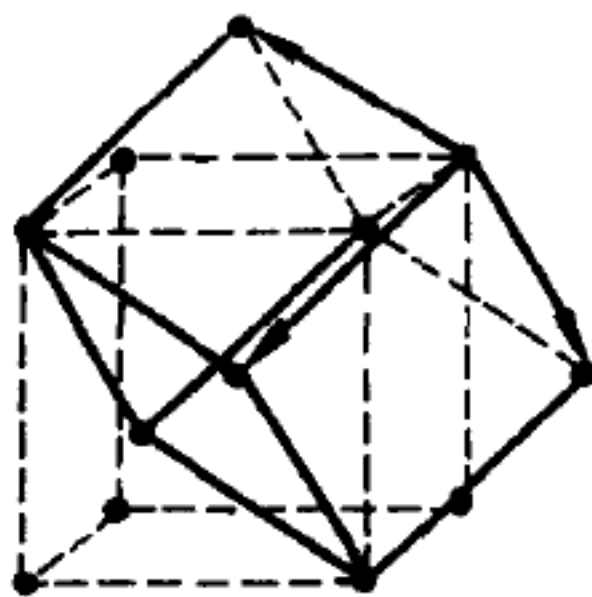


图 1-14 体心立方晶格的原胞

晶格分为简单晶格和复式晶格两类.在简单晶格中,每一个原胞有一个原子;在复式晶格中,每一个原胞包含两个或更多的原子.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 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.用比较生动的比喻来说,如果我们站在一个原子上或另一个原子上将察觉不出任何差别.复式晶格实际上表示晶格包含两种或更多种等价的原子(或离子).NaCl 晶格包含 Na^+ 和 Cl^- ,它们之间的化学性质不同,当然是不“等价”的.但是所有 Na^+ 离子之间是等价的;所有 Cl^- 离子之间也是等价的,我们说 NaCl 晶格包含有两种等价离子.即使是元素晶体,所有原子都是一样的,也可以是复式晶格,这是因为原子虽然相同,但它们在晶格中占据的位置在几何上可以是不等价的.具有六角密排晶格结构的 Be、Mg、Zn 就是这种情形.六角密排晶格是密排面按 ABABAB……方式堆积而成,A 层中的原子和 B 层中的原子是不等价的,这是因为它们的几何处境不相同.例如,从一个 A 原子来看,上、下两层的原子三角形是朝一个方位,但从一个 B 原子来看,上、下两层的原子三角形则是朝着另一个方位.具有金刚石晶格结构的 C、Si、Ge,也是复式晶格.把图 1-8 中金刚石晶格立方单元体内对角线上的原子称为 A;把在面心立方位置上的原子称为 B.则可以看出 A 和 B 的近邻四面体在空间具有不同的方位,因而我们说金刚石晶格包含有两种等价原子.复式晶格的结构可以看成:每一种等价原子形成一个简单晶格,不同等价原子形成的简单晶格是相同的,复式晶格就是由各等价原子组成的晶格相互穿套而成.例如 NaCl 晶格, Na^+ 离子和 Cl^- 离子本身构成面心立方晶格;NaCl 晶格可以看成是由 Na^+ 的面心立方晶格和 Cl^- 的面心立方晶格穿套而成的.同理,CsCl 晶格可以看成是由 Cs^+ 的简单立方晶格和 Cl^- 的简单立方晶格穿套成的.仔细考查一下,可以看出,金刚石晶格中的 A 和 B 各形成面心立方晶格,金刚石晶格可以看成是 A、B 两个面心立

方晶格套成的,它们之间的相对位移是立方单元体对角线的四分之一.复式晶格的原胞就是相应的简单晶格的原胞,在原胞中包含每种等价原子各一个.例如,CsCl晶格的原胞可以取为图1-10中的立方体,看成是 Cl^- 离子的简单立方原胞中心加一个 Cs^+ 离子. NaCl晶格的原胞,可以看成是 Na^+ 离子的面心立方原胞中心加一个 Cl^- 离子.六角密排晶格的原胞可以选取如图1-15所示的菱形柱体,晶格基矢 α_1 、 α_2 在密排面内,互成 120° 角, α_3 沿垂直密排面的方向,可以看出原胞中含有A层和B层原子各一个.

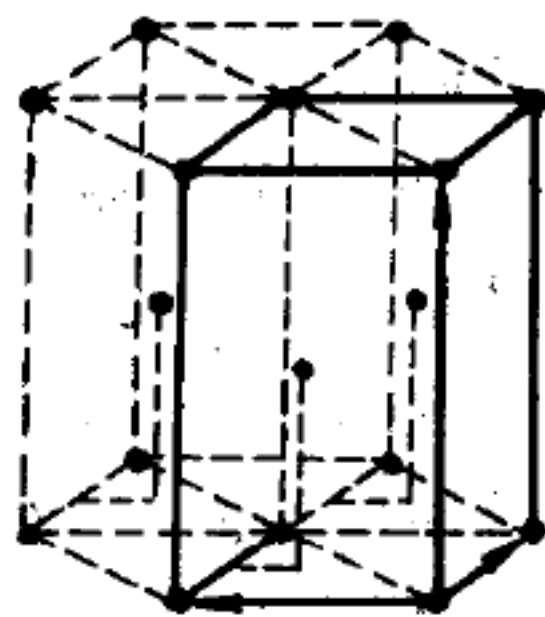


图1-15 六角密排晶格的原胞

还可以用另一种方式来表达晶格的周期性.对于简单晶格每个原子的位置坐标都可以写成

$$l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$$

的形式,其中 α_1 、 α_2 、 α_3 为晶格基矢, l_1 、 l_2 、 l_3 为一组整数.(把坐标原点选在某一原子位置处).对于复式晶格,每个原子的位置坐标可以写成

$$r_a + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3 \quad a = 1, 2, \dots, i$$

的形式, r_a 表示原胞内各种等价原子之间的相对位移.(设有 i 种不等价原子).以金刚石晶格结构为例,若把图1-8中在面心立方位置的B原子表示为 $l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$,则立方单元体内对角线上的A原子表示为 $\tau + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$,其中 τ 为 $\frac{1}{4}$ 体对角线,即 $r_1 = 0$; $r_2 = \tau$.我们可以用 $|l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3|$ 表示一个空间格子,即一组 (l_1, l_2, l_3) 的取值表示格子中的一个格点, (l_1, l_2, l_3) 所有可能取值的集合,就表示一个空间格子(有的书中称为点

阵)。实际晶格可以看成为在上述空间格子的每个格点上放有一组原子,它们的相对位移为 r_0 。这个空间格子表征了晶格的周期性,称为布拉伐格子。为了具体,我们比较一下 Cu 金属的面心立方晶格, Si 的金刚石晶格和 NaCl 晶格,它们的布拉伐格子都是面心立方格子,而只是在每个格点上分别有一个 Cu、两个 Si 和一对 Na^+ 、 Cl^- 离子。它们的晶格结构虽然不同,但是具有相似的周期性。有人把晶格看成是布拉伐格子加基元,布拉伐格子是一种数学上的抽象,是点在空间中周期性的规则排列,当我们以同样的方式把一组原子(也可能只是一个)安置在每个布拉伐格子的格点上,就构成了晶格。自然界中晶格的类型是很多的,但是只可能有十四种布拉伐格子。

在这一节的最后,简单介绍晶体学单胞(有的书中称为晶胞)。前面我们引入了原胞,它是晶格的最小周期性单元,在有些情况下原胞不能反映出晶格的对称性。例如面心立方晶格,图 1-13 中所示的原胞虽然已经选择得尽可能对称,但并不反映整个格子的立方对称性。在这种情况下,晶体学选取的单元便是图 1-13 中的立方,也就是说,为了反映晶格的对称性,选取了较大的周期单元。我们称晶体学中选取的单元为单胞。单胞在有些情况下是原胞,在另一些情况下则不是原胞。沿单胞的三个棱所作的三个矢量通常称为单胞的基矢。在晶体学中已经对各种类型的布拉伐格子如何选取原胞和单胞做了统一的规定。

§ 1-3 晶向、晶面和它们的标志

晶体的一个基本特点是具有方向性,沿晶格的不同方向晶体性质不同,下面介绍怎样区别和标志晶格中的不同方向。

布拉伐格子的格点可以看成分列在一系列相互平行的直线系上,这些直线系称为晶列。图 1-16 中用实线和虚线表示出两个不同的晶列,由此可见,同一个格子可以形成方向不同的晶列,每一个晶列定义了一个方向,称为晶向。如果从一个原子沿晶向到最近

的原子的位移矢量为

$$l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$$

则晶向就用 l_1, l_2, l_3 来标志, 写成 $[l_1 l_2 l_3]$. 标志晶向的这组数称为晶向指数.

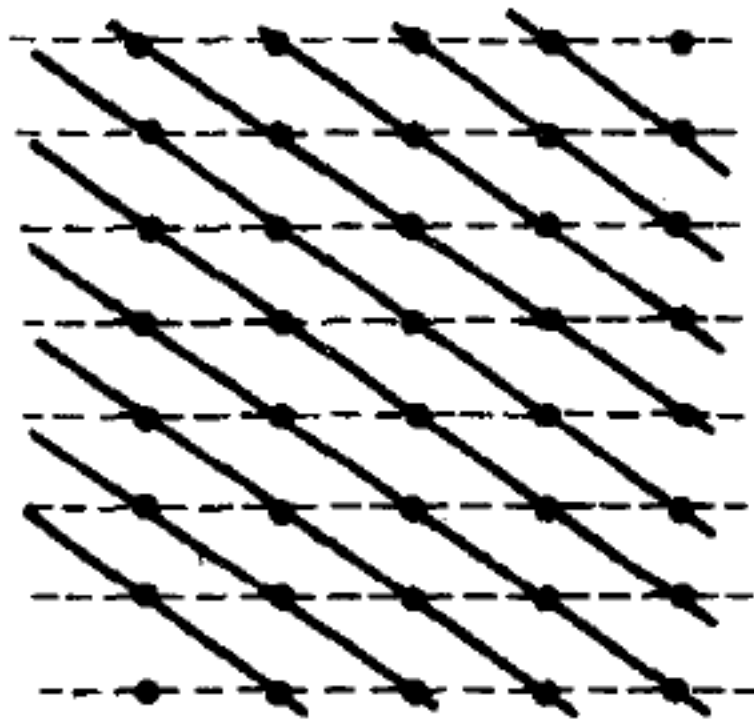


图 1-16 晶列

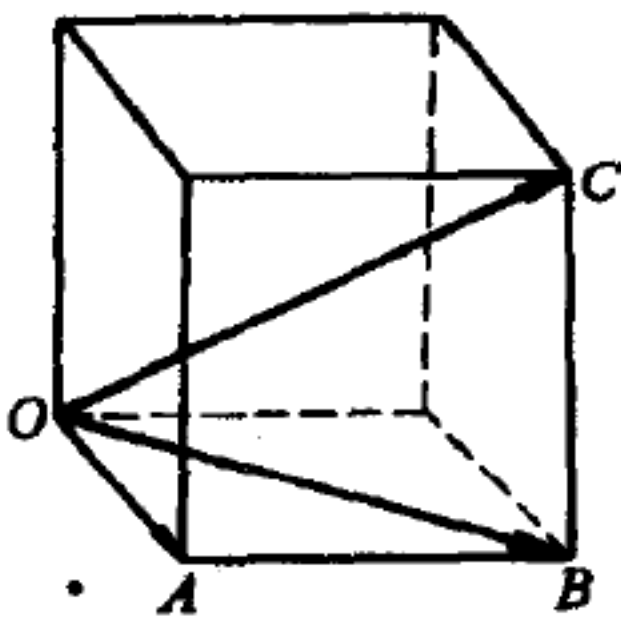


图 1-17 立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 、 $[111]$ 晶向

以简单立方晶格为例, 图 1-17 中画出了立方原胞. 显然立方边 OA 的晶向为 $[100]$; 面对角线 OB 的晶向为 $[110]$; 体对角线 OC 的晶向为 $[111]$. 当然, 立方边、面对角线、体对角线都不止一个, 其它的晶向指数的确定方法和以上是一样的, 然而要涉及负值的指数, 按惯例负值的指数是用头顶上加一横来表示的. 立方边一共有六个不同的晶向, 如图 1-18 所示分别用 $[100]$ $[010]$ $[001]$ $[\bar{1}00]$ $[0\bar{1}0]$ $[00\bar{1}]$ 表示. 由于晶格的对称性, 这六个晶向并没有什么区别, 晶体在这些方向上的性质是完全相同的. 统称这些等效的晶向时, 写成 $\langle 100 \rangle$. 沿立方体对角线的晶向共有 8 个, 如图 1-19 所示, 它们显然也是等效的, 统称这些晶向时, 写成 $\langle 111 \rangle$. 面对角线的晶向共有 12 个, 如图 1-20 所示. 在这张图中, 每一对方向相反的晶向, 只注明其中一个的晶向指数. 统称面对角线的等效晶向时, 写做 $\langle 110 \rangle$.

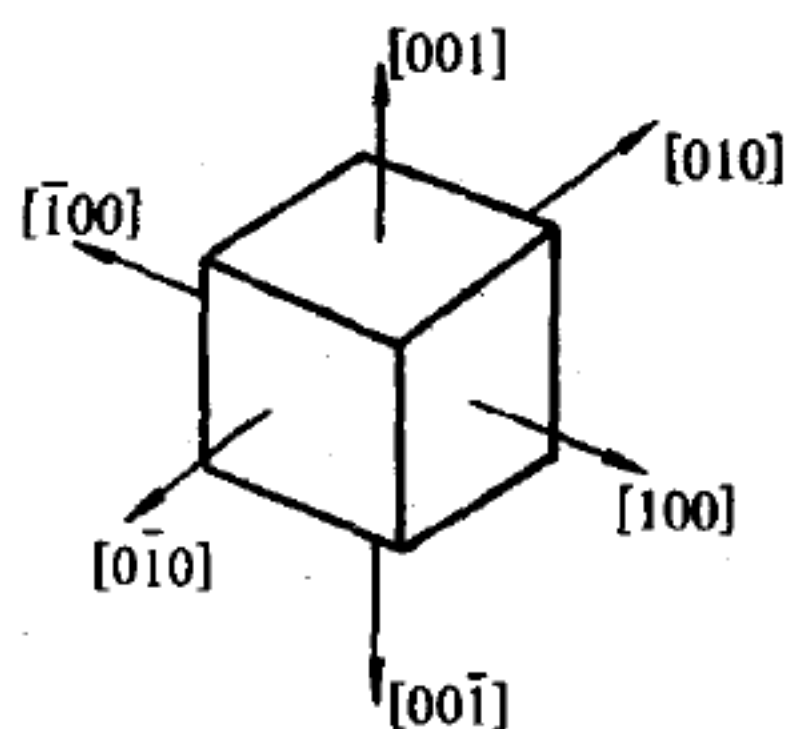


图 1-18 $[100]$ 及其等效晶向

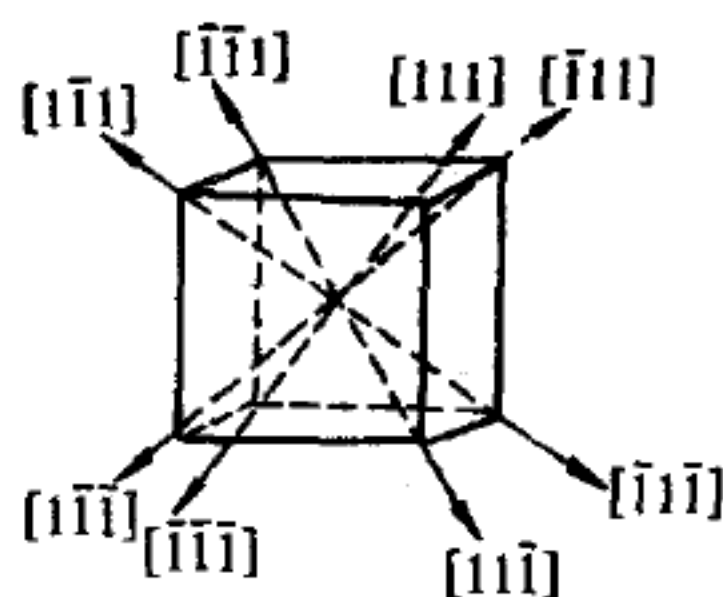


图 1-19 $[111]$ 及其等效晶向

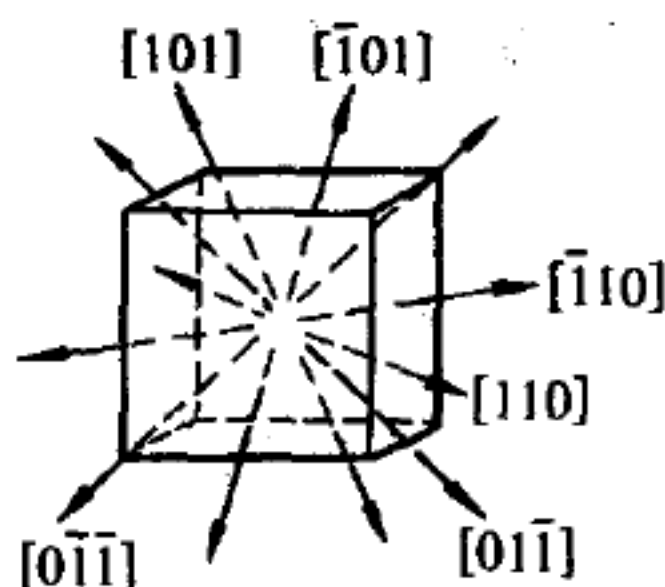


图 1-20 $[110]$ 及其等效晶向

布拉伐格子的格点还可以看成分列在平行等距的平面系上。这样的平面称为晶面。和晶列的情况相似，同一个格子可以有无穷多方向不同的晶面系。图 1-21 中以简单立方为例画出了三个不同方向的晶面。

具体讨论晶体时，常常要谈到某些具体晶面，因此，需要有一定的办法标志不同的晶面。常用的是所谓密勒指数。密勒指数可以这样来确定：设想选一格点为原点并作出沿 α_1 、 α_2 、 α_3 的轴线。我们注意，所有格点都在晶面系上，所以必然有一晶面通过原点，其它晶面既然相互等距，将均匀切割各轴。如果，我们从原点顺序地考查一个个面切割第一轴的情况，显然必将遇到一个面切割在 $+\alpha_1$ 或 $-\alpha_1$ ，因为在 $\pm\alpha_1$ 存在着格点。假使，这是从原点算起的

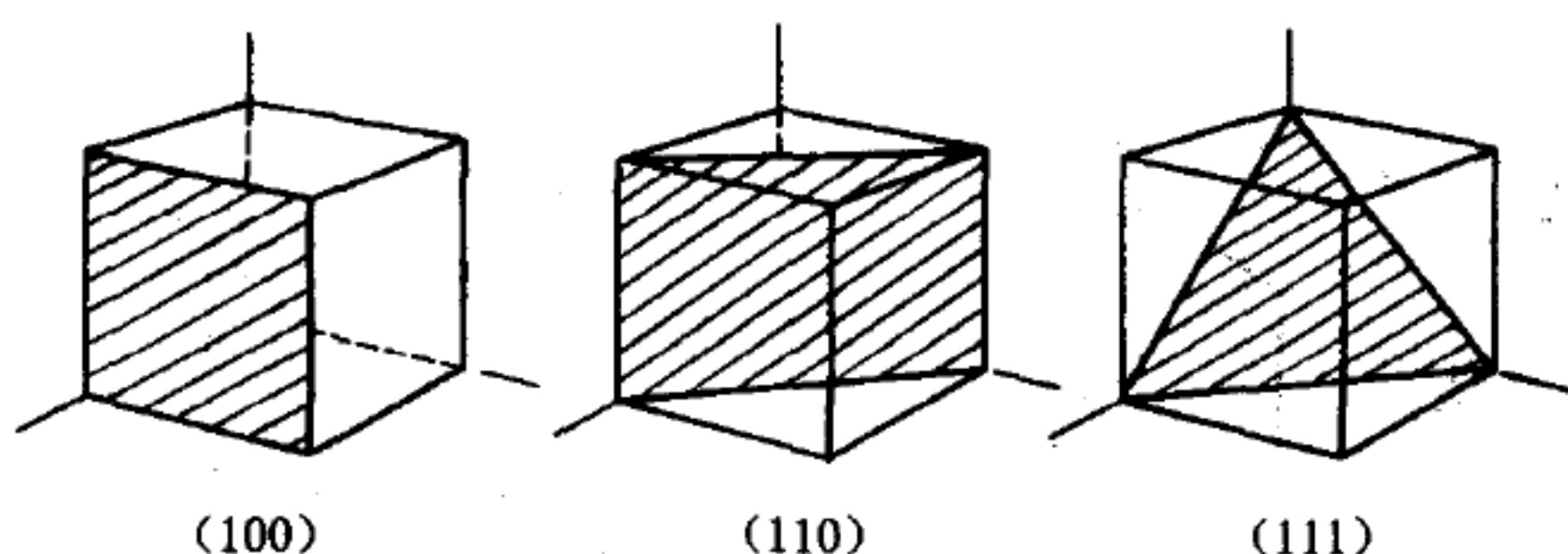


图 1-21 立方晶格中的(100)、(110)、(111)面

第 h_1 个面,那末晶面系的第一个面的截距必然是 $\pm \alpha_1$ 的分数,可以写成

$$\alpha_1/h_1$$

h_1 为正或负的整数.同样可以论证第一个面在其它两个轴上的截距将为

$$\alpha_2/h_2 \quad \text{和} \quad \alpha_3/h_3, \quad (h_2, h_3 \text{ 是整数})$$

平常就是用 $(h_1 h_2 h_3)$ 来标记这个晶面系,称为密勒指数, $|h_1|$ 、 $|h_2|$ 、 $|h_3|$ 实际表明等距的晶面分别把基矢 α_1 (或 $-\alpha_1$)、 α_2 (或 $-\alpha_2$)、 α_3 (或 $-\alpha_3$) 分割成多少个等份.它们也是以 $|\alpha_1|$ 、 $|\alpha_2|$ 、 $|\alpha_3|$ 为各轴的长度单位所求得的晶面截距的倒数值.如果晶面系和某一个轴平行,截距将为 ∞ ,所以相应的指数为 0.在图 1-21 中给出了简单立方晶格的几个晶面的密勒指数.可以证明,简单立方晶格中一个晶面的密勒指数是和晶面法线的晶向指数完全相同的.这给确定晶面指数提供了一个简便途径.例如与立方边 $[100]$ 、面对角线 $[110]$ 和体对角线 $[111]$ 垂直的晶面就分别是 (100)、(110)、(111) 面,如图 1-22 中所示.与其它的立方边、面对角线和体对角线相垂直的晶面,显然是和以上晶面等效的,统称一类等效

晶面时,用花括号代替圆括号,写成 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 等.这几个常用的等效晶面,可以用正立方体、正八面体、正十二面体表示出来,如图 1-22 所示.

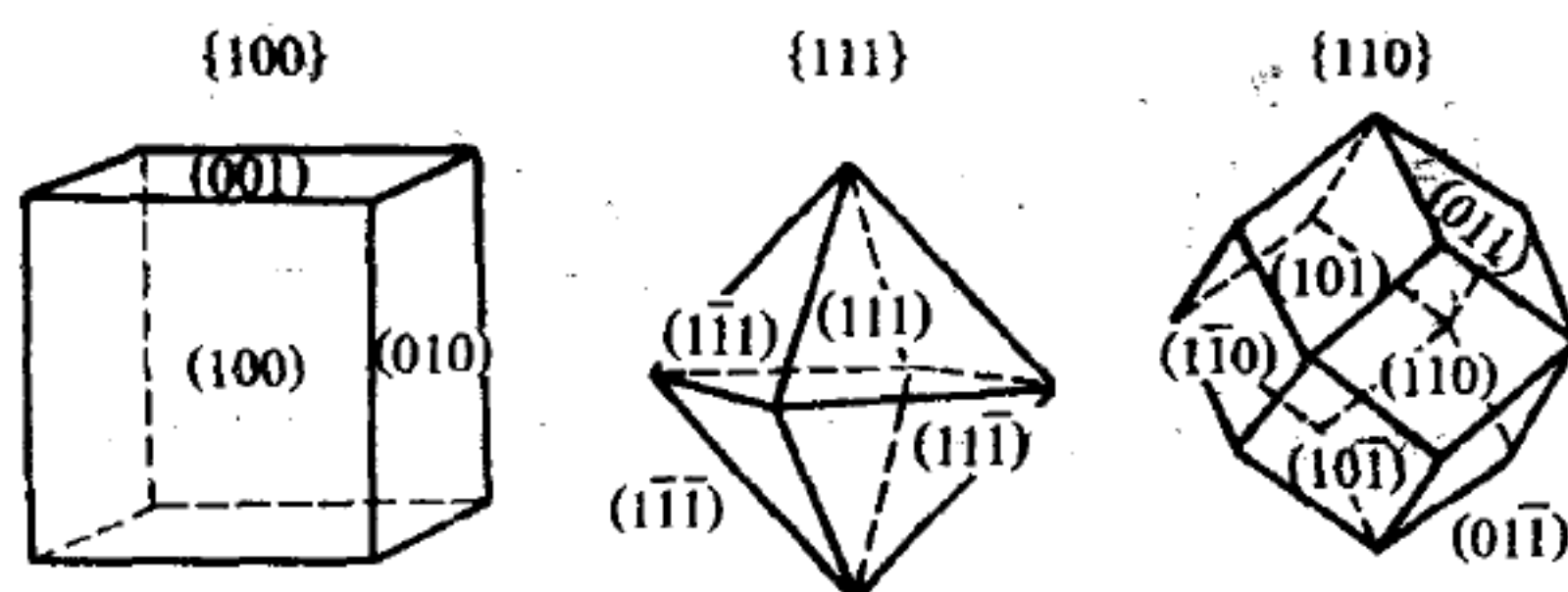


图 1-22 立方晶格中的等效晶面

对于符号相反的晶面指数需要作一些说明.图 1-22 中各多面体相对的两个面都是相互平行的,它们的晶面指数正好相反.例如八面体一个前面的晶面是 (111) ,与它相对的背面就是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.因为符号相反的晶面指数所标志的晶面是相互平行的,所以对标志晶格里面的晶面来讲,是没有什么区别的,因而 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$ 的等效晶面数分别为 3、4、6.符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才是有意义的.

上面以简单立方晶格为例所列举的一些晶向和晶面,在实际问题当中都是很重要的.对于布拉伐格子为面心立方或体心立方的晶格,在标志晶向、晶面时,常常并不是从晶格原胞的基矢出发,而是基于立方单胞的三个基矢,这时它们的晶向、晶面指数,实际上是借用了简单立方晶格的结果.以金刚石晶格为例,图 1-8 中立方单胞的体对角线方向,仍然称为 $[111]$ 方向,与之垂直的晶面仍然称为 (111) 面.在图 1-23 中沿 $[111]$ 方向画出了原子的排列,可以看出其 (111) 面为一个双层密排面.双层面内部相互作用强,两个相邻双层面之间相互作用弱.在晶体生长、晶面解理、化学腐蚀等情况下,表面往往有倾向成为 (111) 面的趋势.

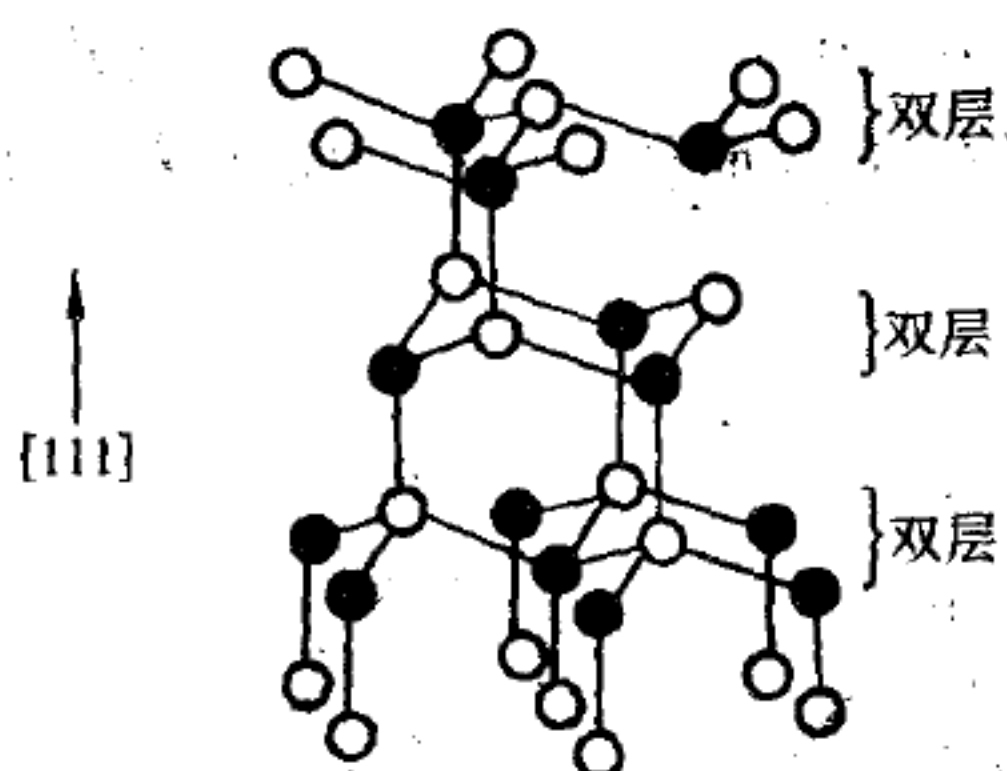


图 1-23 金刚石晶格中的双层密排面

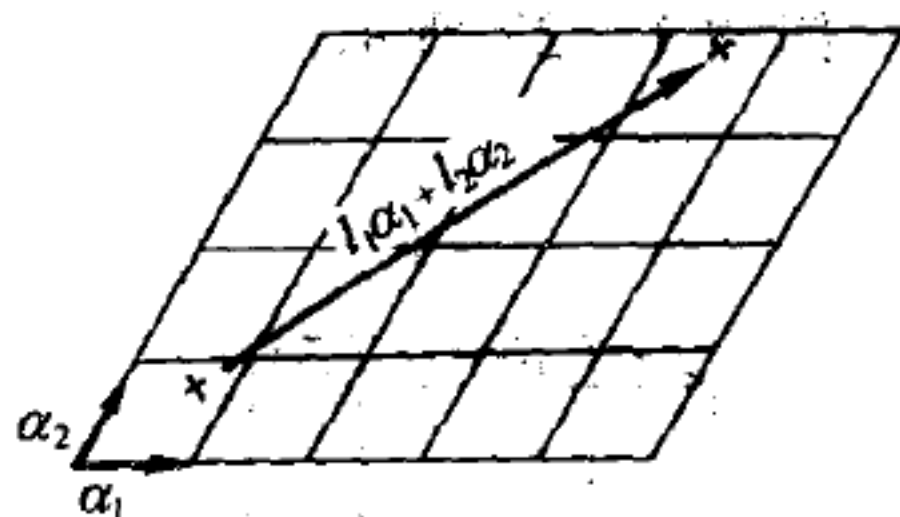


图 1-24 晶格的周期性

§ 1-4 倒 格 子

由于晶格具有周期性, 晶格中 x 点和 $x + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$ 点的情况完全相同, 因为它们表示两个原胞中相对应的点, 图 1-24 中给出了二维示意图. 如 $V(x)$ 表示 x 点某一物理量, 例如静电势能, 电子云密度等, 则有

$$V(x) = V(x + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3) \quad (1-4)$$

(1-4) 式表示 $V(x)$ 是以 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为周期的三维周期函数. 引入倒格子以后, 可以方便地把上述三维周期函数展开成傅里叶级数.

根据基矢 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 定义三个新的矢量

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{\alpha_2 \times \alpha_3}{\alpha_1 \cdot [\alpha_2 \times \alpha_3]} \\ b_2 &= 2\pi \frac{\alpha_3 \times \alpha_1}{\alpha_1 \cdot [\alpha_2 \times \alpha_3]} \\ b_3 &= 2\pi \frac{\alpha_1 \times \alpha_2}{\alpha_1 \cdot [\alpha_2 \times \alpha_3]} \end{aligned} \quad (1-5)$$

称为倒格子基矢量. 正如以 $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 为基矢可以构成布拉伐格子一样, 以 b_1, b_2, b_3 为基矢也可以构成一个倒格子, 倒格子每个格点的位置为

$$G_{n_1 n_2 n_3} = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3$$

其中 n_1, n_2, n_3 为一组整数. 称 $G_{n_1 n_2 n_3}$ 为倒格子矢量, 简称倒格矢. 由倒格子基矢的定义(1-5)式很容易验证它们具有下列基本性质

$$\alpha_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \begin{cases} = 2\pi, i=j, \\ = 0, i \neq j, \end{cases} (i, j = 1, 2, 3) \quad (1-6)$$

也有人把(1-6)式当作倒格子基矢的定义. 值得指出的是倒格子基矢的量纲是[长度] $^{-1}$, 与波数矢量有相同的量纲.

若把晶格中任意一点 x 用基矢表示, 写成

$$x = \xi_1 \alpha_1 + \xi_2 \alpha_2 + \xi_3 \alpha_3 \quad (1-7)$$

则一个具有晶格周期性的函数

$$V(x) = V(x + l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3) \quad (1-8)$$

可以看成是以 ξ_1, ξ_2, ξ_3 为宗量, 周期为 1 的周期函数; 因此可以写成傅里叶级数

$$V(\xi_1, \xi_2, \xi_3) = \sum_{h_1 h_2 h_3} V_{h_1 h_2 h_3} e^{2\pi i(h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3)} \quad (1-9)$$

h_1, h_2, h_3 为整数. 其中系数

$$V_{h_1 h_2 h_3} = \int_0^1 d\xi_1 \int_0^1 d\xi_2 \int_0^1 d\xi_3 e^{-2\pi i(h_1 \xi_1 + h_2 \xi_2 + h_3 \xi_3)} V(\xi_1, \xi_2, \xi_3) \quad (1-10)$$

根据(1-5)式分量 ξ_1, ξ_2, ξ_3 可以简便地用倒格子基矢写出

$$\xi_1 = \frac{1}{2\pi} b_1 \cdot x; \quad \xi_2 = \frac{1}{2\pi} b_2 \cdot x; \quad \xi_3 = \frac{1}{2\pi} b_3 \cdot x \quad (1-11)$$

代入(1-9)式, 傅里叶级数可以直接用 x 表示出来, 即

$$V(x) = \sum_{h_1 h_2 h_3} V_{h_1 h_2 h_3} e^{i(h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3) \cdot x} \quad (1-12)$$

系数也可以相应地写成

$$\frac{1}{|\alpha_1 \cdot \alpha_2 \times \alpha_3|} \int dx e^{-i(h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3) \cdot x} V(x) \quad (1-13)$$

积分为在一个原胞内的体积分. 傅里叶级数中指数上的各矢量

$$h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3, (h_1, h_2, h_3 = \text{整数}) \quad (1-14)$$

就是倒格矢. 在晶体的微观理论中, (1-12)式是很重要的, 这一点我们将在以后几章中逐渐加以阐明.

在这里简章讨论一下倒格矢与晶面之间的关系. 很容易证明倒格矢 $\mathbf{G}_{h_1 h_2 h_3} = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 垂直于密勒指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面系, (这一点留给读者自己去证明), 即 $\mathbf{G}_{h_1 h_2 h_3}$ 为 $(h_1 h_2 h_3)$ 晶面的法线方向. 由此可以直接写出晶面的方程

$$(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{x} = 2\pi n \quad (1-15)$$

其中 $n = -\infty, \dots, -1, 0, +1, \dots, +\infty$, n 取不同整数代表晶面系中不同的晶面. 而且各面与原点的垂直距离为

$$\frac{2\pi |n|}{|h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3|} \quad (1-16)$$

从而知道 $|n| = 1, 2, 3, \dots$ 顺序地表示, 从通过原点的面算起的第一, 第二, 第三, \dots 晶面. 由此得到晶面之间的间距是

$$d = \frac{2\pi}{|h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{h_1 h_2 h_3}|} \quad (1-17)$$

(1-17)表明, 指数小的晶面系, 晶面有较大的间距, 这样的晶面也是原子比较密集的晶面, 因为单位体积中原子数目是一定的. 常见的晶面正是这样的晶面.

§ 1-5 晶体的宏观对称性

一些晶体在几何外形上表现出明显的对称, 如立方、六角等对称, 这种对称性不仅表现在几何外形上, 而且反映在晶体的宏观物理性质中, 对于研究晶体的性质有极重要的意义.

以介电常数为例, 它一般地应表示为一个二阶张量 $\epsilon_{\alpha\beta} (\alpha, \beta = x, y, z)$

$$D_{\alpha} = \sum_{\beta} \epsilon_{\alpha\beta} E_{\beta} \quad (1-18)$$

D 、 E 分别为电位移矢量和电场强度. 后面将证明, 在具有立方对称的晶体中, 它必然是一个对角张量

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_0 \delta_{\alpha\beta}, (\text{立方对称}) \quad (1-19)$$

因而
$$D = \epsilon_0 E \quad (1-20)$$

也就是说, 介电常数可以看成是一个简单的标量. 在具有六角对称的晶体中, 如果坐标轴选取在六角轴的方向和与它垂直的平面内, $\epsilon_{\alpha\beta}$ 以矩阵形式写出, 将有下列形式即

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix}, (\text{六角对称}) \quad (1-21)$$

表明对于平行轴的分量 $E_{//}$, 有

$$D_{//} = \epsilon_{//} E_{//} \quad (1-22)$$

对垂直于轴的分量, 有

$$D_{\perp} = \epsilon_{\perp} E_{\perp} \quad (1-23)$$

我们知道, 正是由于介电性在平行和垂直六角轴方向的差别, 六角对称的晶体有双折射现象; 而立方晶体, 从光学性质来讲, 是各向同性的.

从第一节列举的晶格可以看到, 晶体具有各种宏观对称性, 原因就在于原子的规则排列. 例如, 在一个平面内密排的原子球自然地形成一个具有明显六角对称的晶格. 如果把密排层堆积成三维密排结构则可以形成两种不同的对称: 立方对称(面心立方晶格)和六角对称(六角密排晶格).

周期排列(布拉伐格子)是所有晶体的共同性质, 而正是在原子周期排列的基础之上产生了不同晶体所特有的各式各样的宏观

对称性

对称性,特别是几何形状的对称性,是很直观的性质.例如图 1-25 中的(a)圆形、(b)正方形、(c)等腰梯形和(d)不规则四边形,就有明显的不同程度的对称.但是怎样用一种系统的方法才能科学地、具体地来概括和区别所有这些不同情况的对称性呢?我们可以结合图 1-25 的具体例子来答复这个问题.

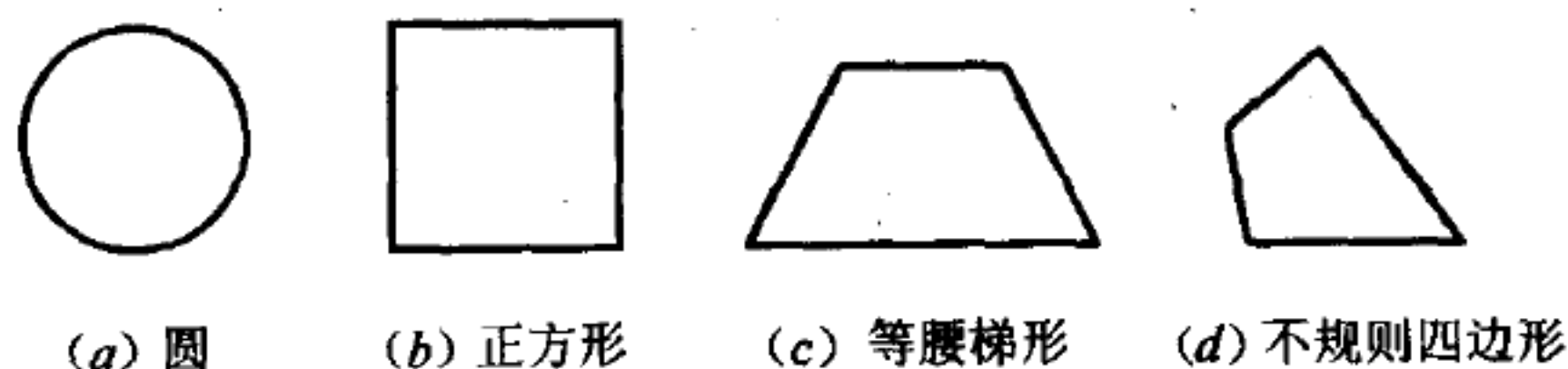


图 1-25 对称形不同的几种图形

首先,它们不同程度的对称性可以从图形的旋转中来分析.显然,圆形对任何绕中心的旋转都是不变的,正方形则只有在旋转 $\frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$ 的情况下才会与自身重合,结果没有改变,而等腰梯形和不规则的 4 边形则在除 2π 以外的任何旋转下都不能保持不变.

上面的分析表明,考查图形在旋转中的变化可以具体地显示出(a)、(b)、(c)之间不同程度的对称,但是,还不足以区别(c)和(d)之间的差别.为了进一步能显示出这样的区别,可以考查图形按一条直线作左右反射后发生怎样的变化.显然,圆形对任意的直径作反射都不改变,正方形则只有对于对边中心的联线以及对角线作反射才保持不变,等腰梯形只有对两底中心联线反射不变,不规则四边形则不存在任何左右对称的线.

以上分析所用的方法,概括起来说,就是考查在一定几何变换之下物体的不变性.我们注意上面所考虑的几何变换(旋转和反射)都是正交变换(保持两点距离不变的变换).概括宏观对称性的系统方法正是考查物体在正交变换下的不变性.在三维情况下,正

交变换可以写成

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

其中矩阵 $\{a_{ij}\}$ 是正交矩阵 ($i, j = 1, 2, 3$). 例如, 绕 z 轴转 θ 角的正交矩阵是

$$\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

中心反演 (即由 $x \rightarrow -x$) 的正交矩阵是

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

当变换是一个空间的转动, 矩阵的行列式等于 $+1$; 当变换是空间转动加上中心反演时, 矩阵的行列式等于 -1 . 如果, 一个物体在某一正交变换下不变, 我们就称这个变换为物体的一个对称操作. 显然, 一个物体的对称操作愈多, 就表明它的对称性愈高. 上面对图 1-25 所做的分析, 实际上就是指出了各图形所具有的对称操作. 下面考查几个三维的实例:

(1) 立方体 (或者称为立方对称) 很容易验证, 存在下列对称操作:

绕图 1-26(a) 所示立方轴转动 $\pi/2, \pi, 3\pi/2$, 有三个立方轴, 共 9 个对称操作.

绕图 1-26(b) 所示面对角线转动 π , 有六条不同的面对角线, 共 6 个对称操作.

绕图 1-26(c) 所示立方体对角线转 $2\pi/3, 4\pi/3$, 有 4 条不同的立方体对角线, 共 8 个对称操作.

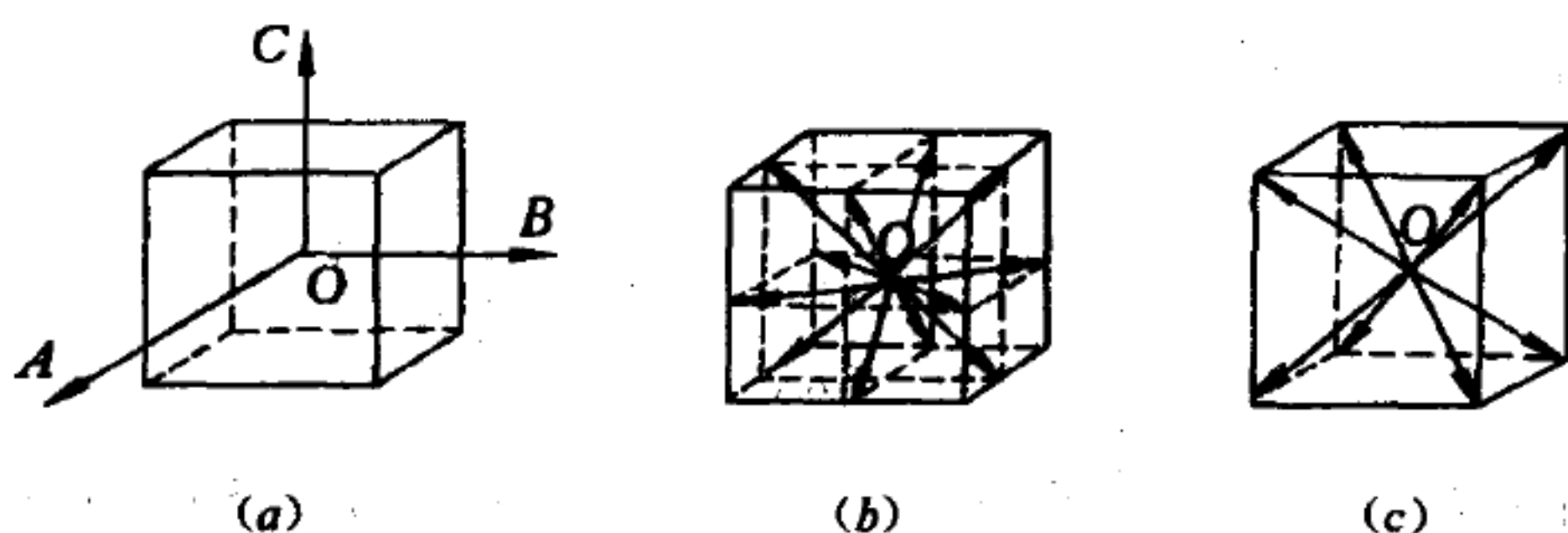


图 1-26 立方晶格中的对称轴

以后将说明,正交变换

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

即不动,也算一个对称操作,这样加起来,一共是 24 个对称操作.

显然,中心反演可以使立方体保持不变,因此,以上每一个转动加中心反演都仍是对称操作.

以上便是立方体所具有的全部对称操作,总共为 48 个.

(2) 正四面体 我们采取与立方体对比的办法,找出正四面体的所有对称操作.如图 1-27 所示,把立方体相隔的四个顶点如图中的 ABCD,联结起来就构成正四面体.显然正四面体的对称操作都包含于正立方体对称操作之中.

绕立方轴转 $\frac{\pi}{2}$ 、 $\frac{3\pi}{2}$ 不再是对称操作,保留了绕立方轴转 π 的对称操作,三个立方轴,共 3 个对称操作;绕面对角线转 π ,不再是对称操作,保留了绕体对角线转 $2\pi/3$ 、 $4\pi/3$ 的对称操作,四条体对角线,共 8 个对称操作;加上不动,一共是 12 个对称操作.也就是说在正立方体 24 个纯转动的对称操作中,正四面体保留了其中的 12 个.

中心反演显然不再是正四面体的对称操作,因而,上述保留下的 12 个转动加上中心反演以后也不再是对称操作.仔细分析会发

现上述去掉的 12 个转动操作即绕立方轴转 $\pi/2$ 、 $3\pi/2$ ；绕面对角线转 π ，加上中心反演以后是正四面体的对称操作。也就是说在立方体的含中心反演的 24 个对称操作中，正四面体也是保留了其中的 12 个。

总之，正四面体有 24 个对称操作。

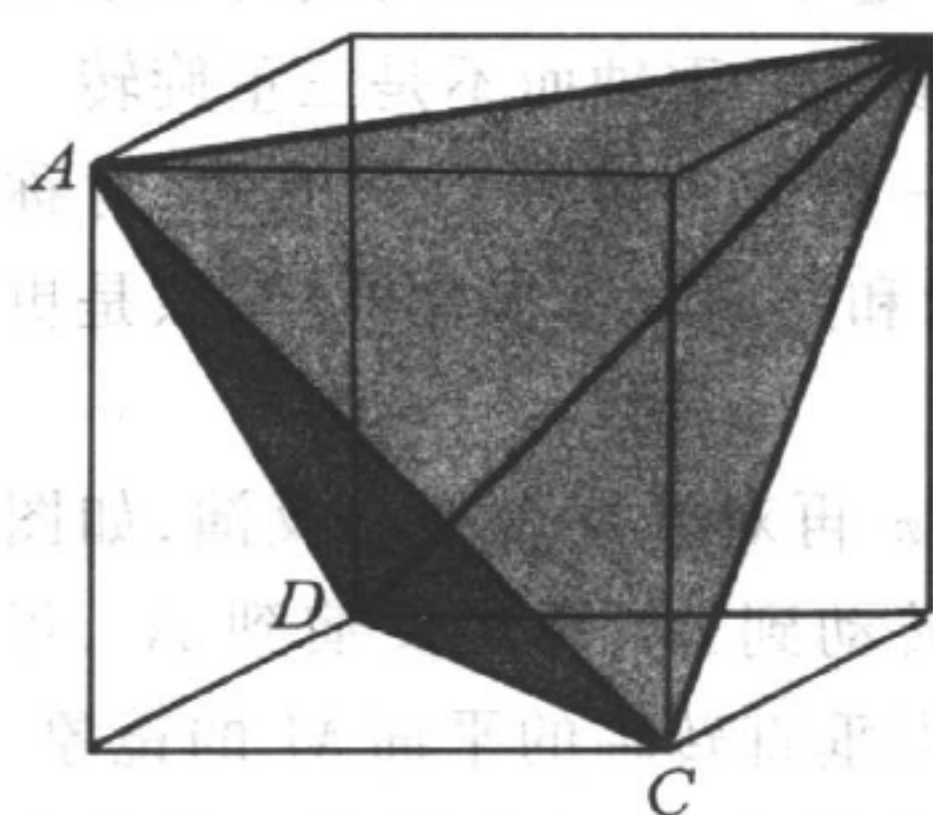


图 1-27 共四面体

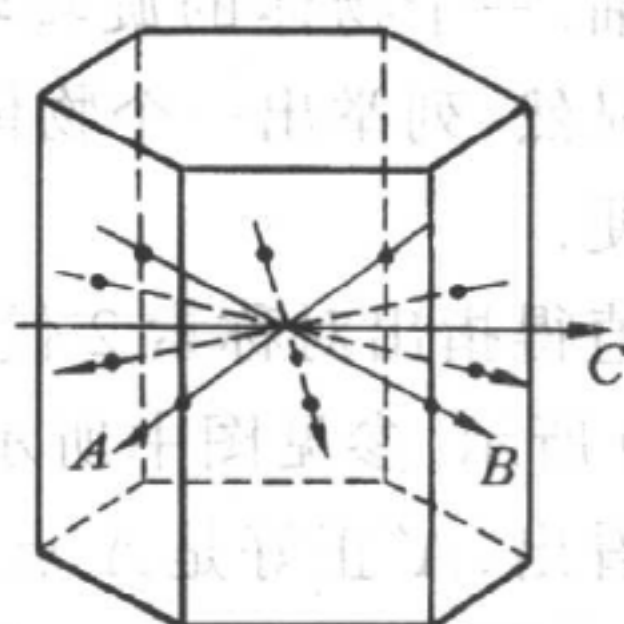


图 1-28 六角密排晶格中的对称轴

(3) 正六角柱 如图 1-28 所示，它所具有的对称操作如下：绕中心轴线转 $\pi/3$ 、 $2\pi/3$ 、 π 、 $4\pi/3$ 、 $5\pi/3$ 共 5 个对称操作。

绕对棱中点连线转 π ，如图 1-28 所示共有三个这样的连线（实线），共三个对称操作。

绕相对面中心的连线转 π ，如图 1-28 所示也是共有三条（虚线），共三个对称操作。

加上不动，共有 12 个对称操作。

以上每一对称操作加上中心反演仍然为对称操作，这样得到全部 24 个对称操作。

在具体概括一个物体的对称性时，为了简便，有时不去一一列举所有对称操作，而是描述它所具有的“对称素”。若一个物体绕某一个转轴转 $2\pi/n$ 以及它的倍数不变时，这个轴便称为物体的 n 重旋转轴，记作 n 。若一个物体对绕某一转轴转 $\frac{2\pi}{n}$ 加上中心反演

的联合操作以及其联合操作的倍数不变时,这个轴便称为物体的 n 重旋转-反演轴.记作 \bar{n} .例如:立方体对称中,立方轴为 4 重轴(记作 4)同时也是 4 重旋转-反演轴(记作 $\bar{4}$);而对角线为 2 重轴(记作 2)同时也是 2 重旋转-反演轴(记作 $\bar{2}$);体对角线为 3 重轴(记作 3)同时也是 3 重旋转-反演轴(记作 $\bar{3}$).而对于正四面体对称,立方轴为 4 重旋转-反演轴而不是 4 重轴;面对角线为 2 重旋转-反演轴,而不是 2 重轴;体对角线是 3 重轴而不是三重旋转-反演轴.一个物体的旋转轴或旋转-反演轴统称为物体的“对称素”.显然,列举出一个物体的对称素和列举对称操作一样,只是更为简便.

值得指出对称素 $\bar{2}$ 代表先转动 π 再对原点做中心反演,如图 1-29 所示.参见图中所示 A 点经转动到 A' ,再经反演到 A'' ,很容易看出, A'' 正好是 A 点在通过原点垂直转轴的平面 M 的镜象.因此, $\bar{2}$ 实际表明存在一个对称面 M ,因此,这个对称素一般称为镜面,并另引入符号 m 表示(有时也用 σ 表示).

下面,我们粗浅地说明一下对称操作群的概念.一个物体全部对称操作的集合,构成对称操作群.前面说过,为了描述物体的对称性,需要找出物体全部对称操作,实际上就是找出它所具有的对称操作群.

从数学上来看,群代表一组“元素”的集合, $G \equiv \{E, A, B, C, D, \dots\}$ 这些“元素”被赋予一定“乘法法则”,满足下列性质:

- (1) 集合 G 中任意两个元素的“乘积”仍为集合内的元素,即若 $A, B \in G$, 则 $AB = C \in G$.

这个性质叫做群的闭合性.

- (2) 存在单位元素 E ,使得所有元素满足:

$$AE = A$$

- (3) 对于任意元素 A ,存在逆元素 A^{-1} ,有

$$AA^{-1} = E$$

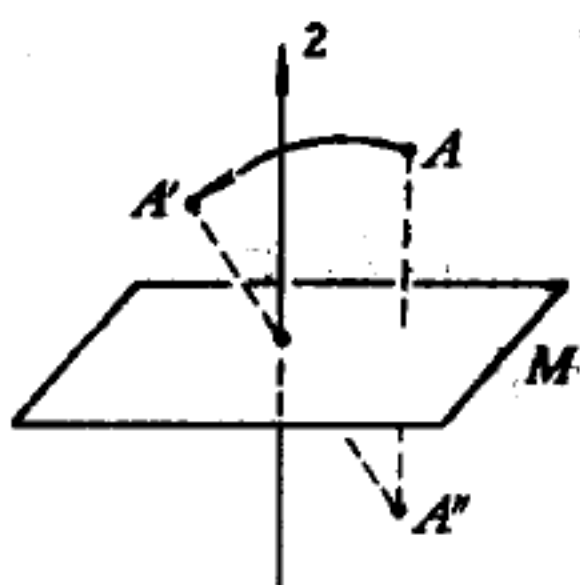


图 1-29 镜面

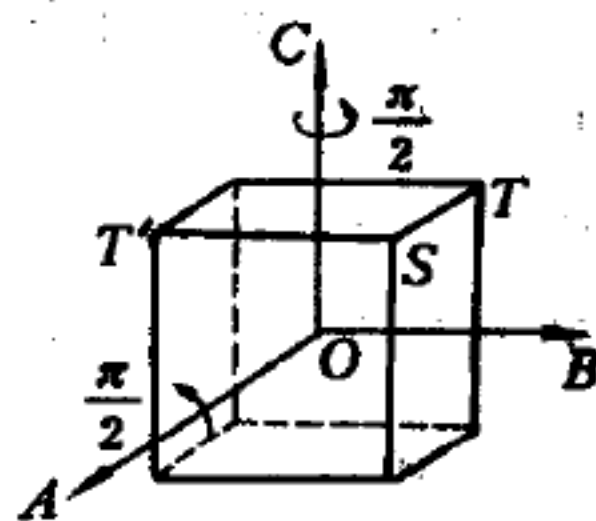


图 1-30 连续进行对称操作的实例

(4) 元素间的“乘法运算”满足结合律

$$A(BC) = (AB)C$$

例如,所有正实数(0 除外)的集合,以普通乘法为运算法则,1 为单位元素, x 的逆为 $\frac{1}{x}$,组成正实数群.所有整数的集合,以加法为运算法则,0 为单位元素, a 的逆为 $-a$,组成整数群.

一个物体全部对称操作的集合,也满足上述群的定义.这时的运算法则就是“连续操作”,不动操作为单位元素,绕轴转 θ 角的逆为绕该轴转 $-\theta$ 角;中心反演的逆还是中心反演.下面我们简要说明之,首先我们注意两个操作 A 和 B ,它们先后连续进行,效果将相当于另一个操作 C .例如,参见图 1-30 的立方体,考虑先后绕 OA 和 OC 旋转 $\pi/2$,很容易验证,顶角 S 将回到原处,而顶角 T 将转到 T' 处,整个变化可以看作一个转动, S 和 O 未动,表明它们是在旋转轴上,绕这个轴转动 $2\pi/3$ 使 T 转到 T' .如果以矩阵表示,代表 A 、 B 两个操作连续进行的操作 C ,它的矩阵就等于 B 和 A 矩阵的乘积:

$$C = BA$$

显然如果 A 和 B 是一个物体的对称操作,物体先后经历 A 和 B 是不改变的.这表明两个对称操作 A 和 B 的“乘积” C 也是物体的一个对称操作.这样一个物体全部对称操作将构成一个闭合的体

系,称为对称操作群.晶体对称性的系统理论就是建立在“群”的数学理论基础之上的.

最后,作为一个例子,我们应用对称操作的概念,证明具有立方对称的晶体的介电性可以归结为一个标量介电常数.

按照一般表示

$$D_a = \sum_{\beta} \epsilon_{a\beta} E_{\beta} (\epsilon_{a\beta} = \epsilon_{\beta a}) \quad (1-24)$$

其中 a, β 表示沿 x, y, z 轴的分量,我们选取 x, y, z 沿立方晶体的三个立方轴的方向.

显然,一般地讲,如果把电场 E 和晶体同时转动, D 也将作相同转动,我们将以 D' 表示转动后的矢量.

设 E 沿 y 轴,这时(1-24)式将归结为

$$D_x = \epsilon_{xy} E, D_y = \epsilon_{yy} E, D_z = \epsilon_{zy} E \quad (1-25)$$

现在考虑把晶体和电场同时绕 y 轴转动 $\pi/2$,使 z 轴转到 x 轴, x 轴转到 $-z$ 轴, D 将作相同转动,因此

$$\begin{aligned} D'_x &= D_z = \epsilon_{zy} E \\ D'_y &= D_y = \epsilon_{yy} E \\ D'_z &= -D_x = -\epsilon_{xy} E \end{aligned} \quad (1-26)$$

但是,转动是以 E 方向为轴的,所以,实际上电场并未改变,同时,上述转动是立方晶体的一个对称操作,所以转动前后晶体应没有任何差别.所以电位移矢量实际上应当不变,即

$$D' = D \quad (1-27)$$

代入(1-25)和(1-26)就得到

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{zy}, \quad \epsilon_{zy} = -\epsilon_{xy} \quad (1-28)$$

表明

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{zy} = 0 \quad (1-29)$$

如果取 E 沿 z 方向并绕 z 轴转 $\pi/2$, 显然将可以按相同的办法证明

$$\epsilon_{xy} = \epsilon_{yz} = 0 \quad (1-30)$$

这样, 我们就证明了, $\epsilon_{\alpha\beta}$ 的非对角元都等于 0, (1-24) 式将化为

$$D_\alpha = \epsilon_{\alpha\alpha} E_\alpha, (\alpha = x, y, z) \quad (1-31)$$

再取电场沿 $[111]$ 方向, 则

$$\left. \begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx} \\ D_y &= \epsilon_{yy} \\ D_z &= \epsilon_{zz} \end{aligned} \right\} \frac{1}{\sqrt{3}} E \quad (1-32)$$

绕 $[111]$ 转动 $2\pi/3$, 使 z 轴转到原 x 轴, x 轴转到原 y 轴, y 轴转到原 z 轴, 电位移矢量转动后应写成

$$\left. \begin{aligned} D'_x &= D_x = \epsilon_{zz} \\ D'_y &= D_x = \epsilon_{xx} \\ D'_z &= D_y = \epsilon_{yy} \end{aligned} \right\} \frac{1}{\sqrt{3}} E \quad (1-33)$$

和前面论证一样, 电场实际未变, 晶体所经历的是一个对称操作, 晶体也完全不变, 所以, D' 应和 D 相同, 从而由 (1-32) 和 (1-33) 得到

$$\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon_0 \quad (1-34)$$

这样就证明了, 在具有立方对称的晶体中

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon_0 \delta_{\alpha\beta} \quad (1-35)$$

以上对于介电常数的论证和结论显然适用于一切具有二阶张量形式的宏观性质(如电导率、热导率……等). 另外, 还值得注意, 以上的论证, 并未引用立方对称的全部对称操作, 一个正四面体也具有以上用到的对称操作, 因此, 对于只具有四面体对称的晶体, 以上的结论也是成立的.

可以利用另外一种方法证明上述结果, 设对称操作对应的正

交变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (1-36)$$

且有

$$A^* = A^{-1} \quad (1-37)$$

介电常数二阶张量表示成

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1-38)$$

在坐标变换下,二阶张量变换规律为

$$\epsilon = A\epsilon A^{-1} = A\epsilon A^* \quad (1-39)$$

写成分量

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{ij} a_{\alpha i} a_{\beta j} \epsilon_{ij} \quad (1-40)$$

又因为 A 为对称操作,操作前后晶体自身重合,所以有

$$\epsilon = \epsilon' \quad (1-41)$$

写成分量

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{ij} a_{\alpha i} a_{\beta j} \epsilon_{ij} \quad (1-42)$$

给出了 ϵ_{ij} 之间的相互联系,例如立方晶体,选取对称操作 A 为绕 z 轴转 $\frac{\pi}{2}$,其变换矩阵为

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi}{2}, & \sin \frac{\pi}{2}, & 0 \\ \sin \frac{\pi}{2}, & \cos \frac{\pi}{2}, & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1-43)
\end{aligned}$$

代入(1-42)式得到

$$\begin{aligned}
\epsilon_{11} &= \epsilon_{12} \\
\epsilon_{12} &= -\epsilon_{21} \quad (1-44)
\end{aligned}$$

又因为介电常数本身性质有

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{21} \quad (1-45)$$

所以

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{21} = 0 \quad (1-46)$$

进一步选择另外对称操作,同理,可以得到

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} \quad (1-47)$$

这种办法很容易推广到 n 阶张量. 由于晶体对称性,使得晶体中那些具有 n 阶张量形式的宏观物理量(如弹性模量为四阶张量),其系数也有一定的性质,一个 n 阶张量用 $T_{rst\dots}$ 表示,在坐标变换下有

$$T_{ijl\dots} = \sum_{rst\dots} a_{ir} a_{js} a_{lt} \dots T_{rst\dots} \quad (1-48)$$

若 A 为对称操作有

$$T'_{ijl\dots} = T_{ijl\dots} \quad (1-49)$$

从而得到了系数之间的关系,可以简化 n 阶张量.

§ 1-6 点 群

已经指出,晶体的宏观对称是在晶体原子的周期排列基础上产生的. 一个重要的后果是宏观对称可能有的对称操作受到严格限制.

前面已经看到晶体的周期性是用一定的布拉伐格子 $\{l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 + l_3\alpha_3\}$ 来表征的. 晶体本身既然经历对称操作后不变, 那末, 表征它的周期性的布拉伐格子显然经过对称操作也必须和原来重合. 设想有任意对称操作, 转角为 θ , 我们画出布拉伐格子中垂直转轴的晶面, 在这个晶面内可以选取基矢 α_1, α_2 , 晶面上所有布拉伐格点均可表示为

$$l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 \quad (1-50)$$

称位于原点的格点为 A , 由它画出 α_1 达到的格点为 B , 如图 1-31 如绕 A 转 θ 角, 则将使 B 格点转到点 B' 位置, 由于转动不改变格子, 在 B' 处必定原来就有一格点. 因为 B 和 A 完全等价, 所以转动也同样可以绕 B 进行, 设想绕 B 转 $-\theta$ 角, 这将使 A 格点转至图中 A' 位置, 说明 A' 处原来也必要有一格点. $B'A'$ 应可以按 (1-50) 式表示, 但是由图可见, 它与 α_1 平行, 所以只能是 α_1 的整数倍

$$\overline{B'A'} = n\overline{AB}$$

其中 n 为整数. 根据图形的几何关系得

$$\overline{B'A'} = \overline{AB}(1 - 2\cos\theta) \quad (1-51)$$

或
$$n = (1 - 2\cos\theta) \quad (1-52)$$

因为 $\cos\theta$ 必须在 1 到 -1 之间, n 只能有 -1, 0, 1, 2, 3 五个值, 相应地

$$\theta = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$$

由于以上论证只假设了布拉伐格子的存在. 这就表明, 不论任何晶体, 它的宏观对称只可能有下列几种

对称素:

$$\begin{array}{cccccc} 1, & 2, & 3, & 4, & 6 \\ \bar{1}, & \bar{2}, & \bar{3}, & \bar{4}, & \bar{6} \end{array}$$

上述结果也可以直观的来理解.

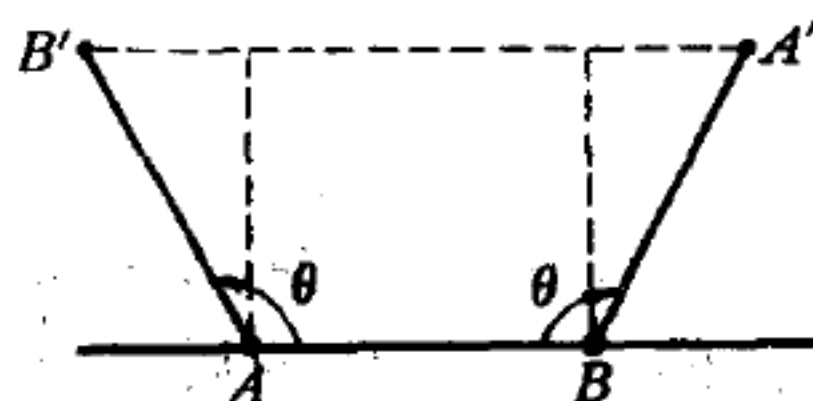


图 1-31 转动变换的示意图

长方形,正三角形,正方形,正六边形可以在平面内周期的重复排列.而其它的正 n 边形,如图1-32中的正五边形,却不可能相互贴紧做周期的重复排列.因此在晶体中只可能有上述 10 种对称素,而不可能有 5 重轴、7 重轴……等对称素.

在以上十种对称素的基础上组成的对称操作群,一般称为点群.由对称素组合成群时,对称轴之间的夹角、对称轴的数目,受到严格的限制.例如,若有两个二重轴,它们之间的夹角只能是 30° 、 45° 、 60° 、 90° .再如,若存在一个 n 重轴和与之垂直的二重轴,就一定存在 n 个与之垂直的二重轴.在这里我们不打算介绍对称素组合时必须遵从的定理,只就上面的例子来简单说明,这种严格的限制是对称操作群的闭合性的结果.设想一个群包含两个二重轴 2 和 $2'$,如图 1-33,它们之间的夹角用 θ 表示.考虑先后绕 2 和 $2'$ 转动 π ,称它们为 A 操作和 B 操作.显然,与它们垂直的轴上的任意一点 N ,先转到 N' ,最后又转回到原来位置 N ,这表明 $B \cdot A$ 相乘得到的操作

$$C = BA$$

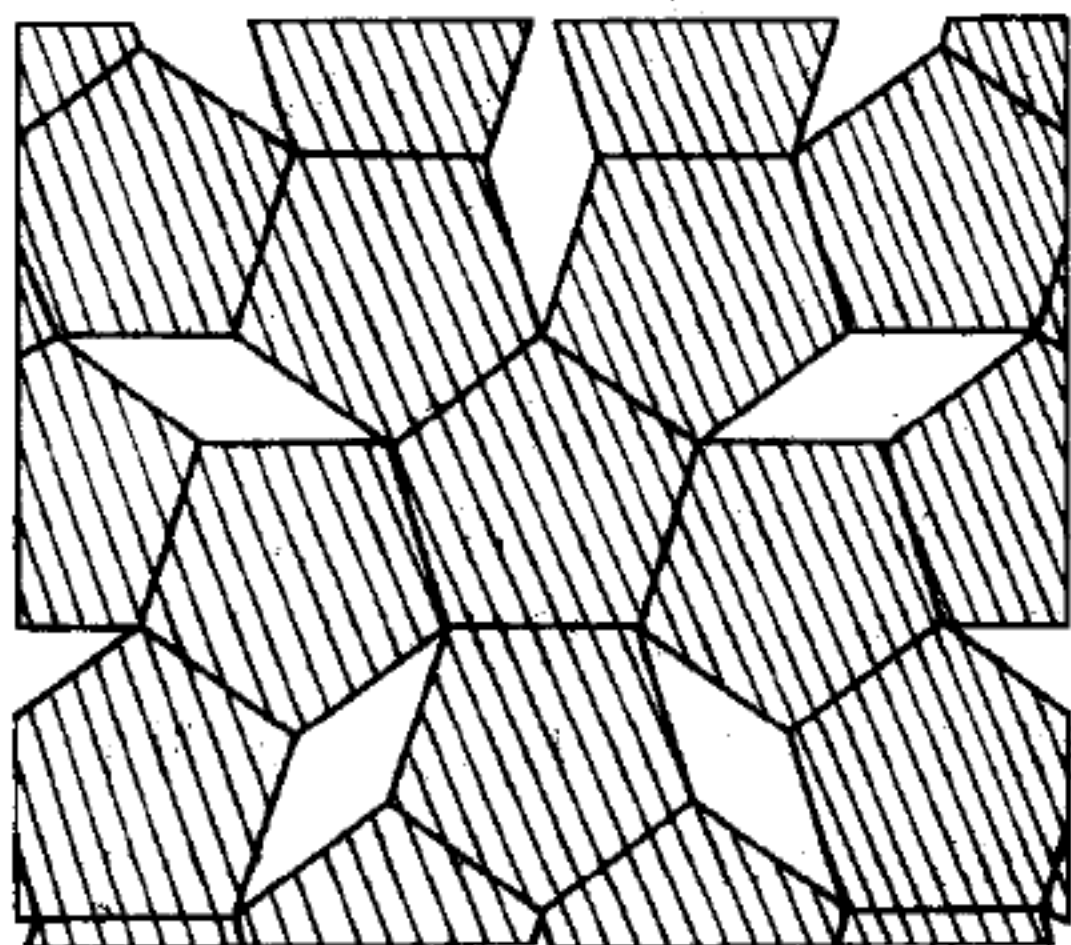


图 1-32 晶格中不可能存在五重轴的示意图

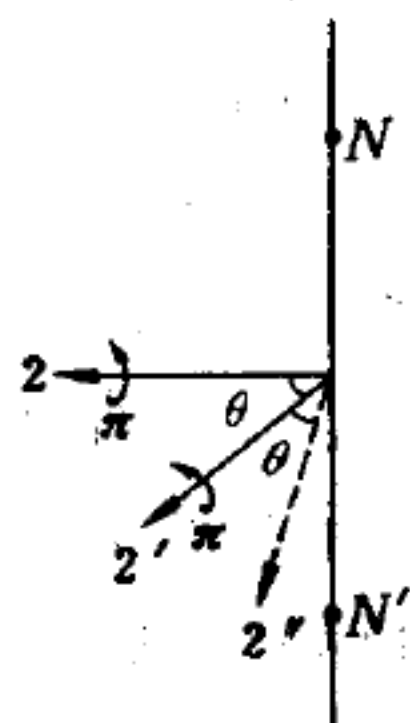


图 1-33 两个二重轴之间的夹角

不改变这个轴,因此只能是一个绕垂直 2 和 $2'$ 的轴的转动. C 的转角可以这样求出: 2 轴在操作 A 中显然未动,经过操作 B 将转到图中虚线所示 $2''$ 的位置, 2 和 $2''$ 的夹角是 2θ ,表明 C 的转角是 2θ . 因为 C 也必须是点群操作之一, 2θ 只能等于 $60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$. 从而我们得到结论,任何点群中两个二重轴之间的夹角只能是 $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 90^\circ$. 以上的论证显然同样适用于四重轴和四重旋转-反演轴,也就是说一个点群所包含的对称素 $2, \bar{4}$ 和 $\bar{4}$ 相互夹角都必须符合上列要求.

具体的分析证明,由于对称素组合时受到的严格限制,由十种对称素只能组成 32 个不相同的点群. 这就是说,晶体的宏观对称只有 32 个不同类型,分别由 32 个点群来概括.

现在简单介绍一下 32 个点群.

最简单的点群只含一个元素(不动操作),可以用 C_1 标记,它表示没有任何对称的晶体;

只包含一个旋转轴的点群称为回转群,标记为 C_2, C_3, C_4, C_6 , 共有四个. C_n 表示有一个 n 重旋转轴.

包含一个 n 重旋转轴和 n 个与之垂直的二重轴的点群称为双面群,标记为 D_n , 这样的点群有 D_2, D_3, D_4, D_6 , 共四个.

由上述点群增加反演中心或一些镜面,可以组成新的点群.

C_1 群加上中心反演组成 C_i 群; C_1 群加上反映面组成 C_s 群.

C_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 C_{nh} 群, 共有四个; C_n 群加上 n 个含 n 重轴的反映面组成 C_{nv} 群, 也有四个.

D_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 D_{nh} 群, 共有四个. D_n 群加上通过 n 重轴及两根二重轴角平分线的反映面组成 D_{nd} 群, 但仔细分析表明在这里 n 只能取 2 与 3, 即有 D_{2d}, D_{3d} 群两个.

还可以有只包含旋转反演轴的点群, 标记为 S_n 群. 但其中 $S_1 = C_i, S_2 = C_s, S_3 = C_{3h}$, 只有 S_4, S_6 归入 S_n 群, 共有二个.

以上我们已经介绍了二十七个点群, 这二十七个点群中最多只包含有一个高阶对称轴($n \geq 3$). 下面余下的是高阶轴多于 1 个

的点群。

在上一节我们曾经介绍过两种点群,立方对称的 48 个对称操作称为立方点群,用 O_h 标记;正四面体的 24 个对称操作,称为正四面体点群,用 T_d 标记。另外三个点群是: O_h 群中的 24 个纯转动操作组成 O 群; T_d 群中的 12 个纯转动操作组成 T 群; T 群加上中心反演组成 T_h 群。

我们并没有证明为什么只能有 32 种点群,只是介绍了 32 种点群的对称操作和标记。

§ 1-7 晶格的对称性

前面我们先后讨论了晶体的周期性(或称平移对称性)和宏观对称性,它们是晶体对称描述的两个侧面,这一节着重讨论晶格的对称性,扼要介绍一些有关的概念和基本知识。

前面一节指出,由于任何晶格都具有由一定布拉伐格子所表征的基本周期性,从而可以导出宏观对称所可能具有的类型——32 个点群。

现在我们反过来提出问题:晶体如果具有一定的宏观对称,它必须具有怎样的布拉伐格子?也就是说,一个布拉伐格子

$$\{l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 + l_3\alpha_3\}$$

如果要具有一定的点群对称, α_1 、 α_2 、 α_3 必须满足怎样的要求?具体分析证明,根据 32 个点群对布拉伐格子的要求,布拉伐格子总共可以分为 7 类,称为 7 个晶系。例如: C_1 、 C_2 对 α_1 、 α_2 、 α_3 完全没有任何要求,这种 α_1 、 α_2 、 α_3 的长度和方向完全没有规则的布拉伐格子自成一个晶系,称为三斜晶系。另外一个极端是对称性最高的几个点群: T 、 T_d 、 T_h 、 O 和 O_h ,它们对布拉伐格子的要求是相同的,能满足这样要求的布拉伐格子有简单立方、体心立方和面心立方三种,称为立方晶系。我们在下面的表 1-1 中具体列出属于各晶系的各种布拉伐格子,以及它们所满足的点群对称。

前面曾经一般地指出,晶体学中根据对称性对各种布拉伐格子确定了标准的晶体学单胞和它的基矢。我们看到,布拉伐格子按宏观对称分属于7个晶系,因此,晶体学单胞是按晶系确定的,它们已具体表示在表1-1和图1-34中。单斜、正交、四方、立方晶系都由于可以在单胞中增加体心、面心或底心格点,包含着不止一种布拉伐格子,使7个晶系共有14种布拉伐格子。显然凡有体心、面心或底心的情形,单胞与原胞是不同的。

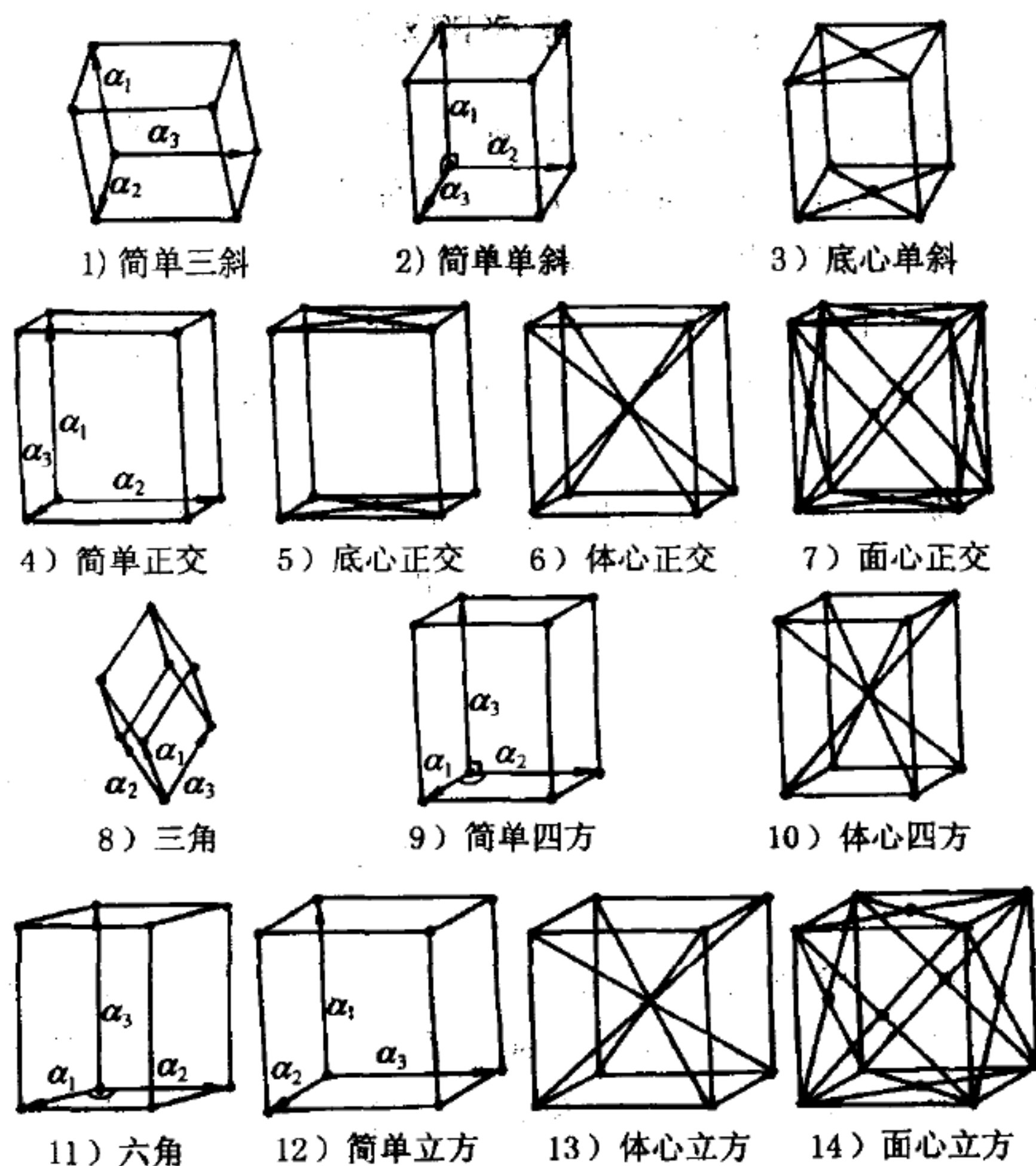


图 1-34 14 种布拉伐格子

表 1-1

晶 系	单胞基矢的特性	布拉伐格子	所属点群
三斜晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ 夹角不等	简单三斜	C_1, C_i
单斜晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_2 \perp a_1, a_3$	简单单斜 底心单斜	C_2, C_s, C_{2h}
正交晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ a_1, a_2, a_3 互相垂直	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	D_2, C_{2v}, D_{2h}
三角晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$, $\neq 90^\circ$	三角	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$
四方晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$C_4, C_{4h}, D_4, C_{4v},$ D_{4h}, S_4, D_{2d}
六角晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $a_3 \perp a_1, a_2$ a_1, a_2 , 夹角 120°	六角	$C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v},$ D_{6h}, C_{3h}, D_{2h}
立方晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	T, T_h, T_d, O, O_h

表面看起来,似乎还可以靠增加体心、面心、底心得到一些新的格子,实际上仔细考查一下就会发现,这样做的结果或者仍属于 14 种格子之一,或者得到的并不是一个布拉伐格子(也就是不能用 $l_1\alpha_1 + l_2\alpha_2 + l_3\alpha_3$ 表征)。

任何一种晶体,对应的晶格都是十四种布拉伐格子中的一种,指出具体所属的布拉伐格子不但能表征晶格的周期性而且能从它所属的晶系了解到晶体宏观对称所具有的基本特征。因此,布拉伐格子概括了晶格的对称性。

下面我们简单介绍“空间群”的概念。晶格的周期性,也称平移对称性,可以用布拉伐格子来表征,平移一个布拉伐格子的晶格矢

量

$$t_{l_1 l_2 l_3} = l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 + l_3 \alpha_3$$

晶体自身重合,称为平移对称操作.所有布拉伐格子晶格矢量所对应的平移对称操作的集合,称为平移群.晶格的对称性还可以用一系列转动(或转动加反演)对称操作描述,这些对称操作的集合组成点群:(通常用 R 表示点群对称操作).而晶格全部对称操作(即有平移也有转动)的集合,构成空间群.

空间群分为两类:一类称为简单空间群或称点空间群;一类称为复杂空间群或称非点空间群.

所谓点空间群,是由一个平移群和一个点群对称操作组合而成的,它的一般对称操作可以写成

$$(R | t_{l_1 l_2 l_3})$$

表示环绕格点进行 R 操作以后再平移 $t_{l_1 l_2 l_3}$ 的联合操作.简单晶格所具有的空间群属于点空间群.以面心立方晶格为例,它的点群对称为 O_h 点群,则它的空间群操作

$$(R | t_{l_1 l_2 l_3})$$

中 R 可以是 O_h 群中所有操作, $t_{l_1 l_2 l_3}$ 表示面心立方平移群中的操作.这种空间群记为 $Fm\bar{3}m$,其中 F 表示面心立方; $m\bar{3}m$ 是 O_h 点群的另一种等价的标记的方法.一些复式晶格的空间群也是点空间群,以闪锌矿 ZnS 晶格为例,它的布拉伐格子是面心立方,属于立方晶系,所容许的最高点群对称是 O_h .但是,具体考查环绕一个格点的转动,例如,环绕 Zn 转动,固然对所有 O_h 群操作, Zn 格子都将复原,但在四面体顶点的 S 只有在 T_d 点群操作下才保持不变.因此,它的点群对称是 T_d .晶格对称操作也可以写成

$$(R | t_{l_1 l_2 l_3})$$

其中 R 为环绕格点的 T_d 群操作, $t_{l_1 l_2 l_3}$ 表示面心立方的平移对称

操作.

实际上所有原胞中各原子性质互不相同的复式晶格,都和 ZnS 晶格相似,可以由点群对称和布拉伐格子表征的平移对称组合成的点空间群表征.和简单晶格的差别在于,复式晶格的点群对称,并不完全由晶系决定,属于相同晶系的复式晶格可以有不同的点群对称.例如,NaCl 和 ZnS 都具有面心立方的布拉伐格子,同属立方晶系,但前者属立方点群,后者属于四面体群,它们具有不同的空间群,因此在有些物理性质上,有根本的差别.

具体的分析表明,共有 73 种不同的点空间群.

复式晶格中如有性质相同的原子,它们的空间群,有时是所谓复杂的空间群,它的对称操作可以有更一般的形式

$$(R|t)$$

其中 R 仍旧表示绕一个格点的点群操作,但 t 不一定是一个平移对称操作.

对比 ZnS 和金刚石就可以了解为何有上述区别.它们都可以看成由 A 和 B 两个面心立方格子相互穿套组成.在 ZnS 的情况下, A 格子上为 Zn, B 格子上为 S,但在金刚石的情况下, A 、 B 格子上都是碳原子,因此对于 ZnS 晶格,对称操作必须使 A 格子与 B 格子各自保持不变,而对于金刚石结构,除此以外还存在使 A 格子与 B 格子互换的对称操作.具体分析表明,对于 ZnS 晶格, R 只限于四面体点群操作,绕 A 格点操作后, A 、 B 格子各自保持不变,平移 t 必须是一个布拉伐格子的位移 $t_1t_2t_3$.对于金刚石结构,当 R 是立方点群中不属于四面体点群的操作时,绕 A 格点操作后, A 格子保持不变, B 格子并不能复原,但只要把整个晶格平移立方对角线的 $1/4$,就能使 A 格子移入原来 B 格子的位置,同时,使 B 格子移入 A 格子的位置,由于两格子上都是同一种原子,这也相应于一个对称操作.这时的平移 t 并不是平移对称操作.因此,从宏观对称来看,金刚石具有立方点群 O_h 对称,和 ZnS 的四

面体点群 T_d 对称不同. 金刚石的对称操作可以写成

$$(R | \tau_R + t_{l_1 l_2 l_3})$$

其中 R 为立方点群操作, $t_{l_1 l_2 l_3}$ 为面心立方格子的平移, 对属于四面体点群的操作 R , τ_R 为 0; 对其余的 R , τ_R 为沿对角线平移 $1/4$.

金刚石和 NaCl 对比, 它们的宏观对称性是相同的, 都是 O_h 点群, 而且, 都具有面心立方的布拉伐格子, 尽管如此, 它们的晶格的对称性是不同的, NaCl 的对称操作中对所有的 R , τ_R 皆为 0. 我们说它们具有不同的空间群.

不同的空间群共 230 个(其中 73 个是点空间群), 也就是说, 所有的晶格结构, 就它的对称性而言, 共有 230 个类型, 每一类由一个空间群描述.

§ 1-8 晶体表面的几何结构

前面讨论晶体结构时, 是假定在没有表面存在的理想情况, 这在讨论晶体体内性质时是相当好的近似. 但是实际晶体总是有表面存在, 近十几年来, 有关表面物理性质的研究发展很快, 已经成为固体物理学中的一个重要分支. 与晶体内部相类似, 研究表面首先要了解表面原子排列的规律.

把垂直于表面的方向规定为 z 轴方向, 在这个方向上晶体的周期性被破坏, 而沿着表面(即在 $x-y$ 平面内)却保持着周期性, 显然, 这是二维的周期性. 在晶体内部, 表征晶格周期性的是布拉伐格子, 在晶体表面, 同样可以引入二维的布拉伐格子

$$\{l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2\}$$

其中 α_1, α_2 为基矢, l_1, l_2 为整数; 以 α_1, α_2 为边矢量的平行四边形为原胞. 晶体表面晶格排列的周期性就用二维布拉伐格子来表征. 例如, 若晶体体内的布拉伐格子为面心立方, 则晶体表面为

(100)面时的二维布拉伐格子是正方格子,即 $\alpha_1 \perp \alpha_2$; 晶体表面为(111)面时的二维布拉伐格子是密排结构,即 α_1 与 α_2 的夹角为 60° . 如图 1-35 所示意.

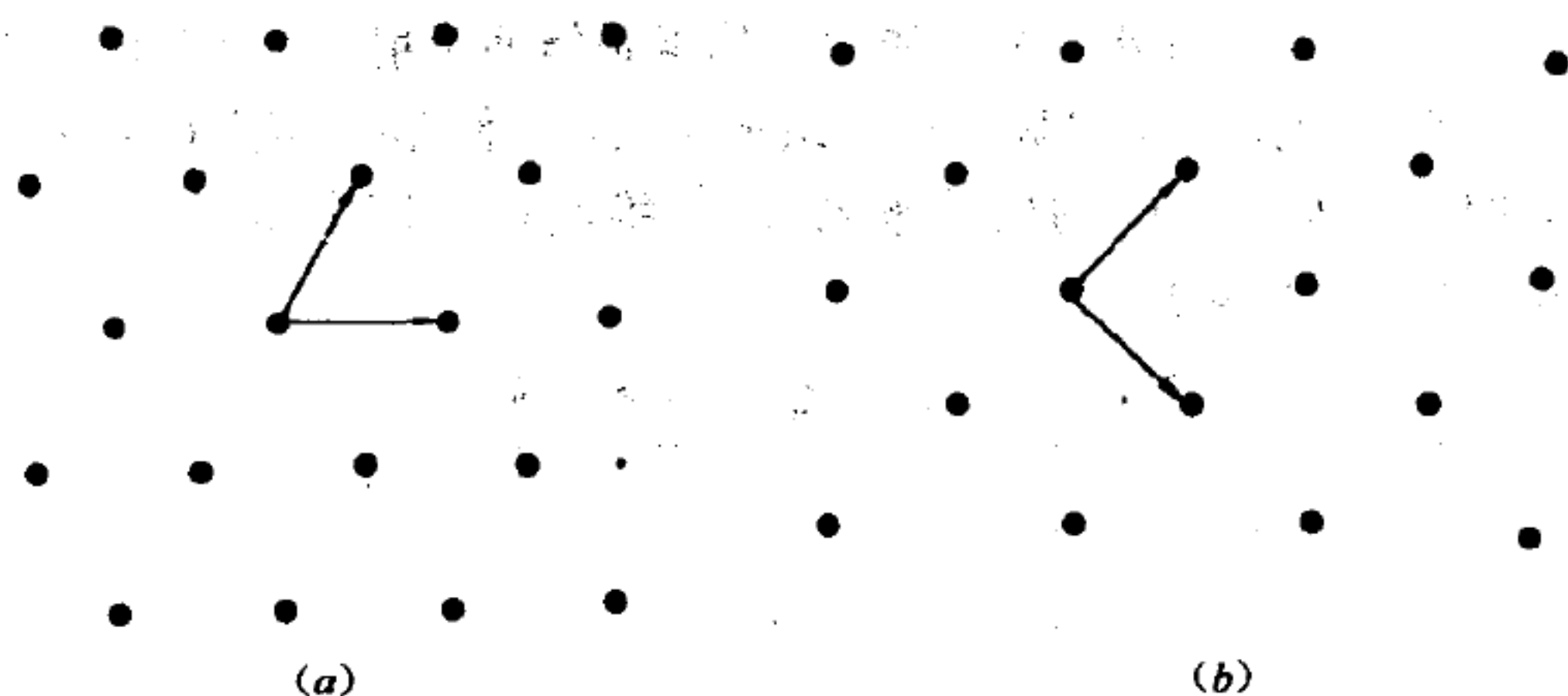


图 1-35 理想面心立方晶格(a) (100)面(b) (111)面的二维晶格结构

晶体体内物理量(例如静电势能、电子云密度)具有三维周期性,用倒格子空间表示. 晶体表面物理量具有二维周期性,同样可以用二维倒格子空间表示. 二维倒格子基矢 b_1, b_2 与二维布拉伐格子基矢 α_1, α_2 之间,满足

$$\alpha_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1-53)$$

也可以定义 α_3 表示垂直表面的单位矢量,则

$$b_1 = 2\pi \frac{\alpha_2 \times \alpha_3}{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \times \alpha_3}$$

$$b_2 = 2\pi \frac{\alpha_3 \times \alpha_1}{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \times \alpha_3} \quad (1-54)$$

以 b_1, b_2 为基矢构成二维倒格子,每个格点位置为

$$G_{n_1 n_2} = n_1 b_1 + n_2 b_2 \quad (1-55)$$

$G_{n_1 n_2}$ 称为倒格矢. 利用和晶体体内同样的办法可以证明晶体表面二维周期函数,能利用倒格矢写成傅里叶级数

$$V(\mathbf{x}) = \sum_{h_1 h_2} V_{h_1 h_2} e^{i\mathbf{G}_{h_1 h_2} \cdot \mathbf{x}} \quad (1-56)$$

表面二维晶格也有点群对称,二维晶格的对称素有六个,与表面垂直的转轴可以是 n 重旋转轴,由于周期性的限制, n 只可能是 1, 2, 3, 4, 6. 另外一个可能的对称素是镜面反射 m (反射面与表面垂直), 由这六个对称素可以组成 10 种二维点群. 按点群对称对周期性基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 的要求来划分, 二维晶格有四个晶系, 五种布拉伐格子, 见表 1-2.

表 1-2 二维晶格的晶系和布拉伐格子

晶系	轴和角度	布拉伐格子
斜方	$a \neq b$ $\gamma \neq 90^\circ$	简单斜方
长方	$a \neq b$ $\gamma = 90^\circ$	简单长方 中心长方
正方	$a = b$ $\gamma = 90^\circ$	简单正方
六角	$a = b$ $\gamma = 120^\circ$	简单六角

一种简单的想法, 表面的规则排列是体内规则排列的延续, 只是失去了垂直表面方向的周期性, 前面我们举出的面心立方 (100)、(111) 表面的例子, 就是基于这种想法. 但实际发现往往并不是如此. 所谓表面是指晶体三维周期性结构和真空之间的过渡层, 可以看成是一种特殊的相——表面相, 在这个表面相中原子排列和化学组成与体内不尽相同. 如果把晶体体内与表面平行的晶面上二个基矢用 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ 表示, 表面二维晶格的基矢用 \mathbf{a}_1^s 和 \mathbf{a}_2^s 表示, 这两组基矢有可能是不相同的, 这种现象称为表面的再构. 有两种典型情况, 一种典型情况是两组基矢相互平行, 即 $\mathbf{a}_1^s // \mathbf{a}_1$; $\mathbf{a}_2^s // \mathbf{a}_2$, 可以写成 $\mathbf{a}_1^s = p\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2^s = q\mathbf{a}_2$, 这时表面的再构用符号

$$R(h_1 h_2 h_3)_{p \times q}$$

表示,式中 R 表示晶体材料, $(h_1h_2h_3)$ 是表示表面平面的密勒指数,例如硅(111) 7×7 表示硅(111)表面原子排列的周期为体内的 7 倍.另一种典型情况是两组基矢不互相平行,但夹角相同,相当于旋转了一定的角度,这时的标记为

$$R(h_1h_2h_3)_{p\times q}-Q$$

例如, $\text{Ni}(100)_{\sqrt{2}\times\sqrt{2}-45^\circ}(\text{S})$, 后面括号内注明了表面的吸附原子.实验表明,采取不同的实验方法可以得到不同的再构表面,例如, $\text{Si}(111)$ 面在 25°C 超高真空解理可得亚稳的 (2×1) 结构,在 350°C 退火后则变成 (7×7) 结构,大约在 800°C 时对表面进行淬火,则可得高温的 (1×1) 结构.表面的再构现象往往与表面原子的弛豫(表面原子受力情况与体内不同,因而常常会有相对于表面的位移,以使系统能量降低)和原子的吸附有关,由低能电子衍射(LEED)实验结果可以得到表面再构的几何规律,但是导致再构的原因仍然在探索之中.

§ 1-9 非晶态材料的结构

理想晶体原子排列具有周期性,称其为长程序.非晶态材料原子排列不具有周期性,因此不具有长程序,但是非晶态材料中原子的排列也不是杂乱无章的,仍然保留有原子排列的短程序,图 1-36 中给出了二维的示意图. (a) 表示理想晶体原子排列的规则网络 (b) 表示非晶态原子排列的无规网络.

我们以硅材料为例,说明晶态和非晶态中原子排列的异同.晶体硅具有金刚石结构,每个硅原子与周围四个硅原子形成正四面体结构,如图 1-37 所示.金刚石结构就是由这正四面体单元按一定规则排列成的晶格网络,如图 1-37 所示.近邻原子之间的距离(称为键长)和连线之间的夹角(称为键角)都是相同的.为了把这个网络看清楚,做平面投影图,投影面取为图 1-37 中所示的 ABC 面,它是对称平分正四面体的 (110) 面,投影图画在图 1-38

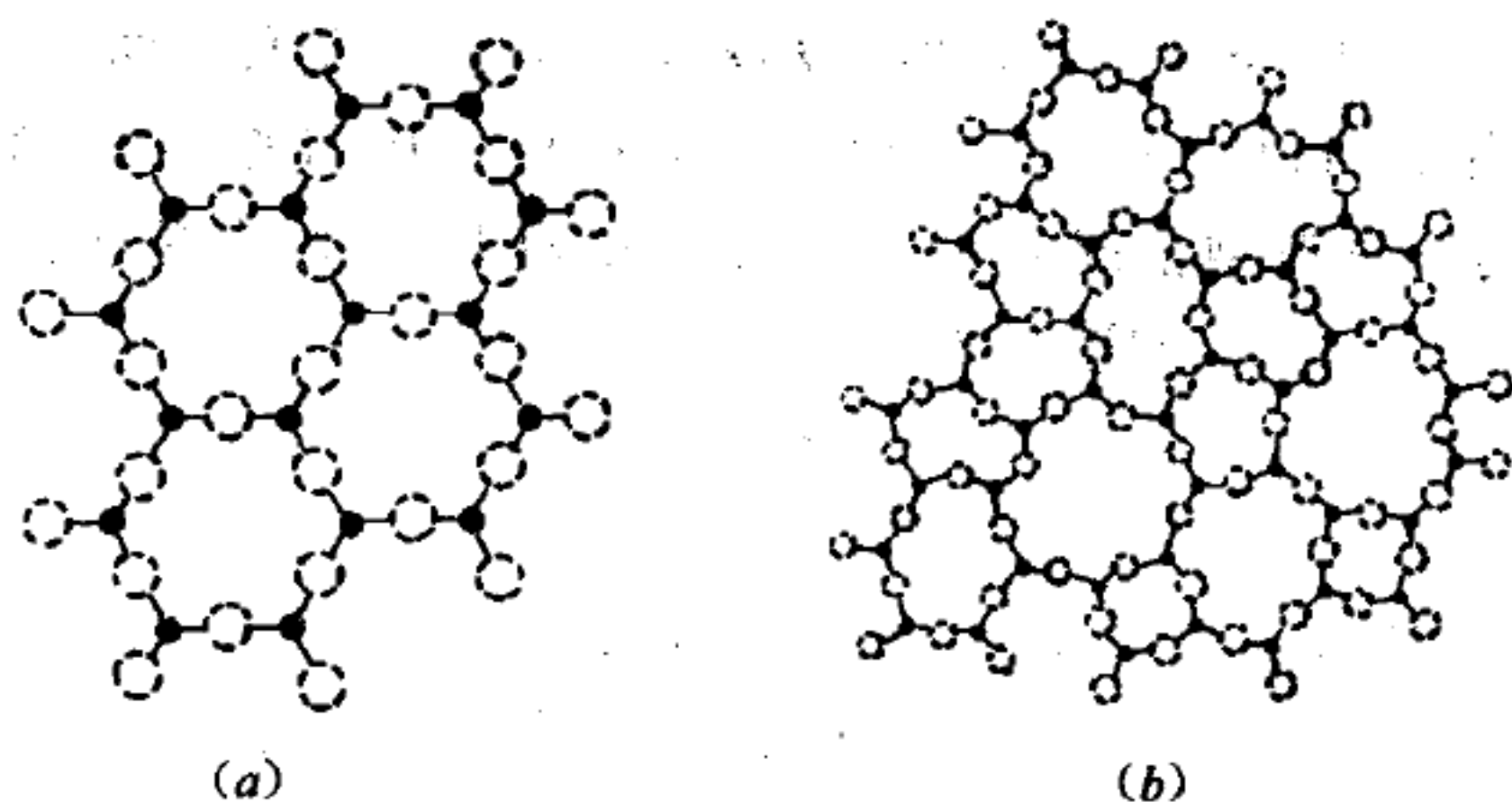


图 1-36 二维示意图
(a) 规则网络 (b) 无规网络

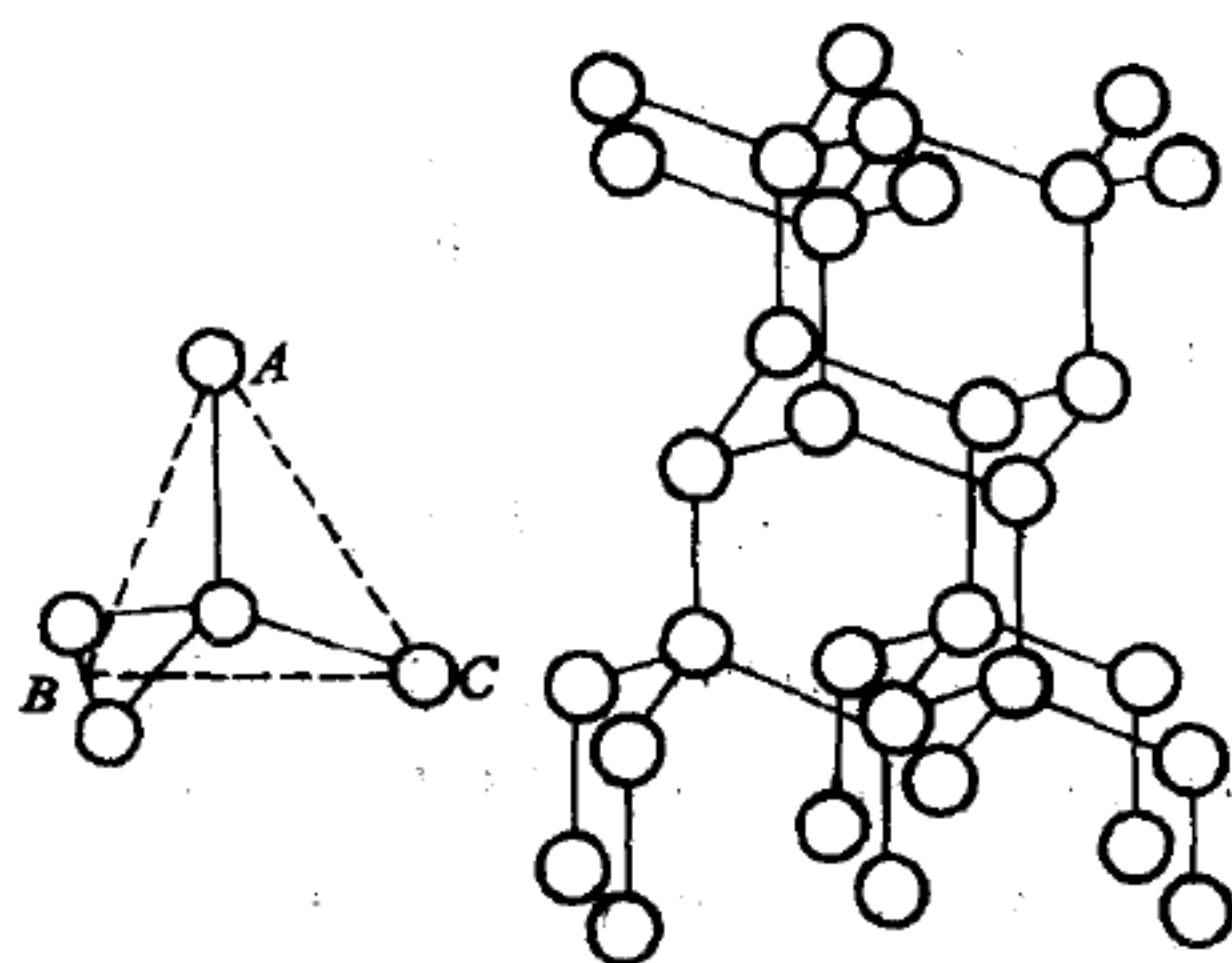


图 1-37 金刚石晶格的四面体单元及其网络

中.可以看出金刚石结构是由一系列六原子环组成.非晶硅材料中每个硅原子周围也是有四个近邻原子,形成四面体结构,只是键长和键角的数值有一定的无规起伏.非晶硅的结构就是由这些四面体单元构成的无规网络,其中不仅有六原子环,还有五原子环、七原子环…….所谓短程序包含:(1) 近邻原子的数目和种类;(2) 近邻原子之间的距离(键长);(3) 近邻原子配置的几何方位(键角).非晶硅结构基本上保留了晶体硅的短程序.因此,非晶态材料

的基本特点是失去了长程序、保留短程序。应该强调指出短程序并不能完全地、唯一地确定非晶态材料的结构,要确定非晶态材料的结构还需要知道原子连结中的拓扑规律,例如上面提到的各种原子环的概率分布。

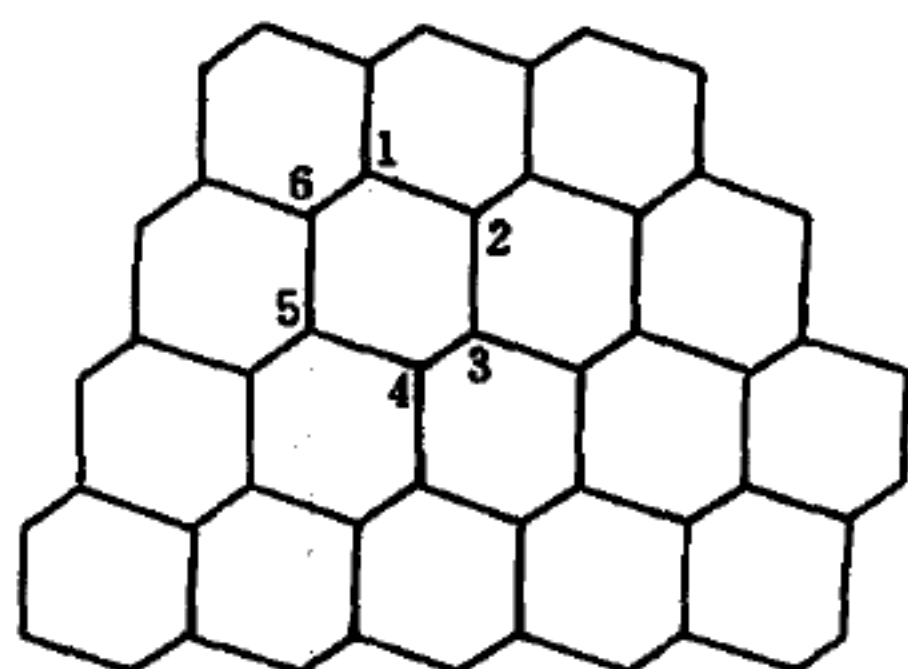


图 1-38 金刚石结构中的六原子环

用 X 射线、电子和中子衍射的方法测定非晶态材料的径向分布函数(简称为 RDF)

是研究非晶态材料结构的基本实验方法。所谓径向分布函数是:以原子为球心,半径在 r 到 $r + dr$ 球壳内的平均原子数,用

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) dr$$

表示, $\rho(r)$ 代表距原子半径为 r 的球面上的原子密度,在非晶态材料中它是一个平均值,则 $J(r)$ 即为径向分布函数。图 1-39 中给出了用电子衍射法求得的非晶硅和晶体硅径向分布函数的实验结果。可以看出无论是非晶态和晶态 Si, 在 $r = 2.35\text{\AA}$ 处有第一个峰,峰下的积分面积为 4,表明它们都有四个最近邻。在 $r = 3.86\text{\AA}$ 处有第二个峰,晶体硅峰下的积分面积为 12,表明它们有十二个次近邻,非晶硅第二峰下的面积约为 11.6,与晶体硅基本一致,但是非晶态和晶态硅第二个峰的形状,峰高和峰宽已经有了差别,这被认为是非晶硅中键角的无规分布造成的。非晶硅的径向分布函数不存在第三个峰,表明在这样一个距离的尺度非晶硅的结构与金刚石结构有了明显的差别。径向分布函数是对所有原子统计平均的结果,并不能给出非晶态原子分布的全貌,在统计平均过程中失去了不少结构信息,因此是有局限的。但是由于非晶态结构的复杂性,目前尚且没有什么更好的实验方法。目前提出了一些非晶态硅结构的具体模型,这些模型都必须经得起径向分布函数实验结果的检验。

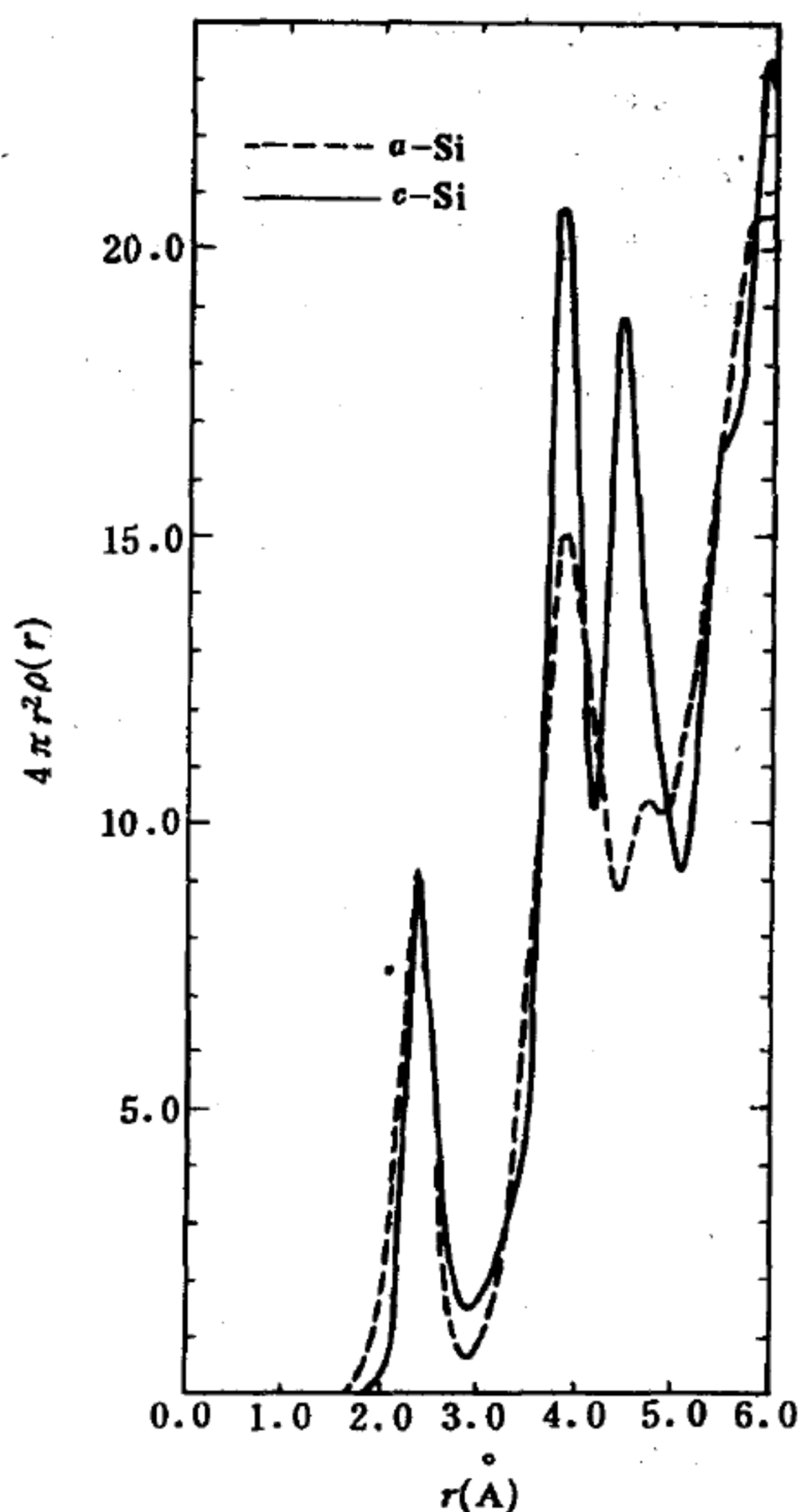


图 1-39 非晶硅和晶体硅的径向分布函数

§ 1-10 准 晶 态

人们经常利用 X 射线衍射、中子衍射和电子衍射来研究晶体的结构。由于晶体中原子是周期性排列的，决定了晶体可以作为波的衍射光栅。当 X 射线、中子束流或电子束流相应的波长与晶格常数可以相比，或小于晶格常数时，波与晶体中原子相互作用的结

果就产生衍射,衍射图样是一组组清晰的斑点,斑点的图样显示出晶体的对称性.例如,如果晶体具有平行于射线束的四重对称轴,则衍射图样也将显示四重对称性.对于非晶态材料,由于原子排列是长程无序的,衍射图样呈现为弥散的环,没有表征晶态的斑点.因此,有时也利用衍射图样中是否有清晰的斑点来判断材料是晶态还是非晶态.

1984 年 Shechtman 等人报导了在用快速冷却方法制备的 AlMn 合金中的电子衍射图中,发现了具有五重对称的斑点分布,如图 1-40.但是在 § 1-6 节中

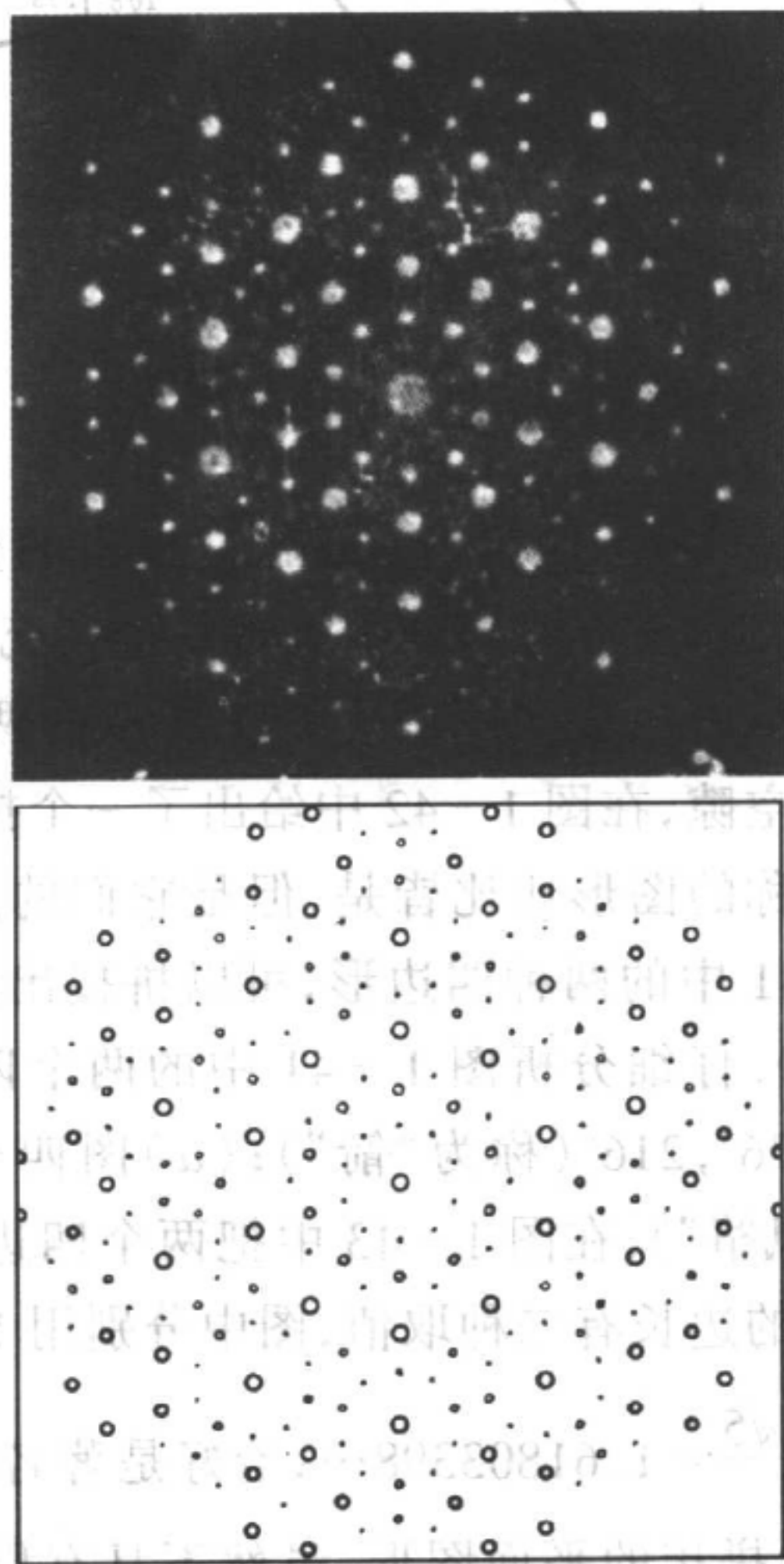


图 1-40 AlMn 合金的电子衍射图

已经证明了在晶体中是不可能存在有五重对称轴,这一矛盾使人们想到固体材料除了晶态和非晶态以外,还有一种介于晶态和非晶态之间的新的状态,称之为准晶态。

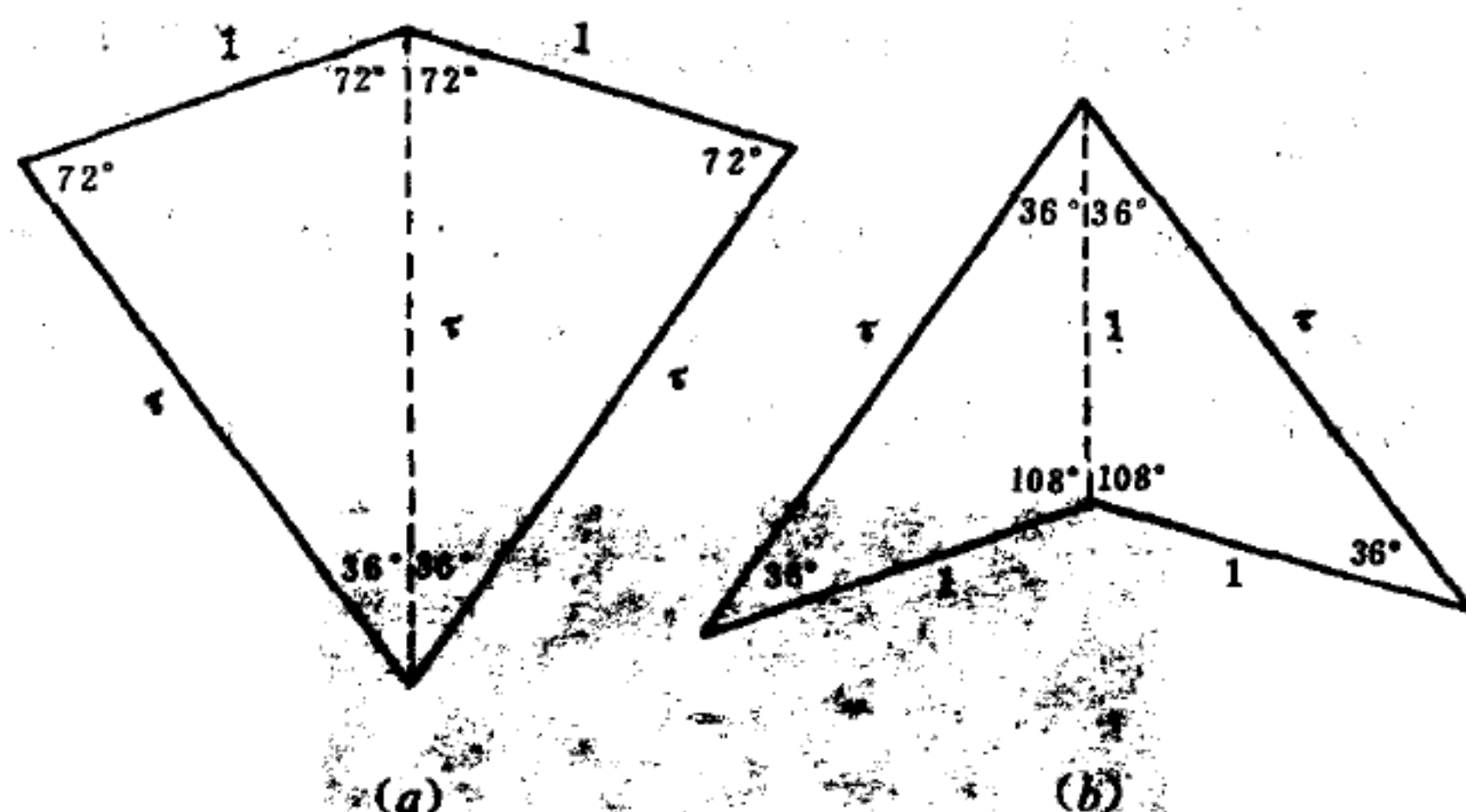


图 1-41 “箭”和“风筝”四边形

准晶态的概念是受 1974 年 Penrose 提出的数学游戏的启发而引入的. 我们知道, 正五边形是不能重复排列充满一个平面而不留空隙的. 但是 Penrose 发现用图 1-41 所示的两种四边形, 可以布满空间而不留空隙, 在图 1-42 中给出了一个拼接的例子, 可以发现其中五次对称的图形比比皆是, 但是它们的分布不具有周期性. (利用图 1-41 中的两种四边形, 可以拼接出无数种具有五次对称的几何图案). 仔细分析图 1-41 中的两个四边形, (b) 图四个角为 $36^\circ, 72^\circ, 36^\circ, 216^\circ$ (称为“箭”); (a) 图四个角为 $72^\circ, 72^\circ, 144^\circ, 72^\circ$ (称为“风筝”), 在图 1-43 中把两个四边形拼接在一起, 发现两个四边形的边长有二种取值, 图中分别用 1 和 τ 标出, 两种边长之比 $\tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1.61803398\dots$, 恰好是著名的黄金分割无理数. 这两种四边形拼接的平面图形, 虽然不具有周期性, 但也呈现出某种长程序, 表现为图中所有线段之间的夹角都是 $2\pi/5$ 及其

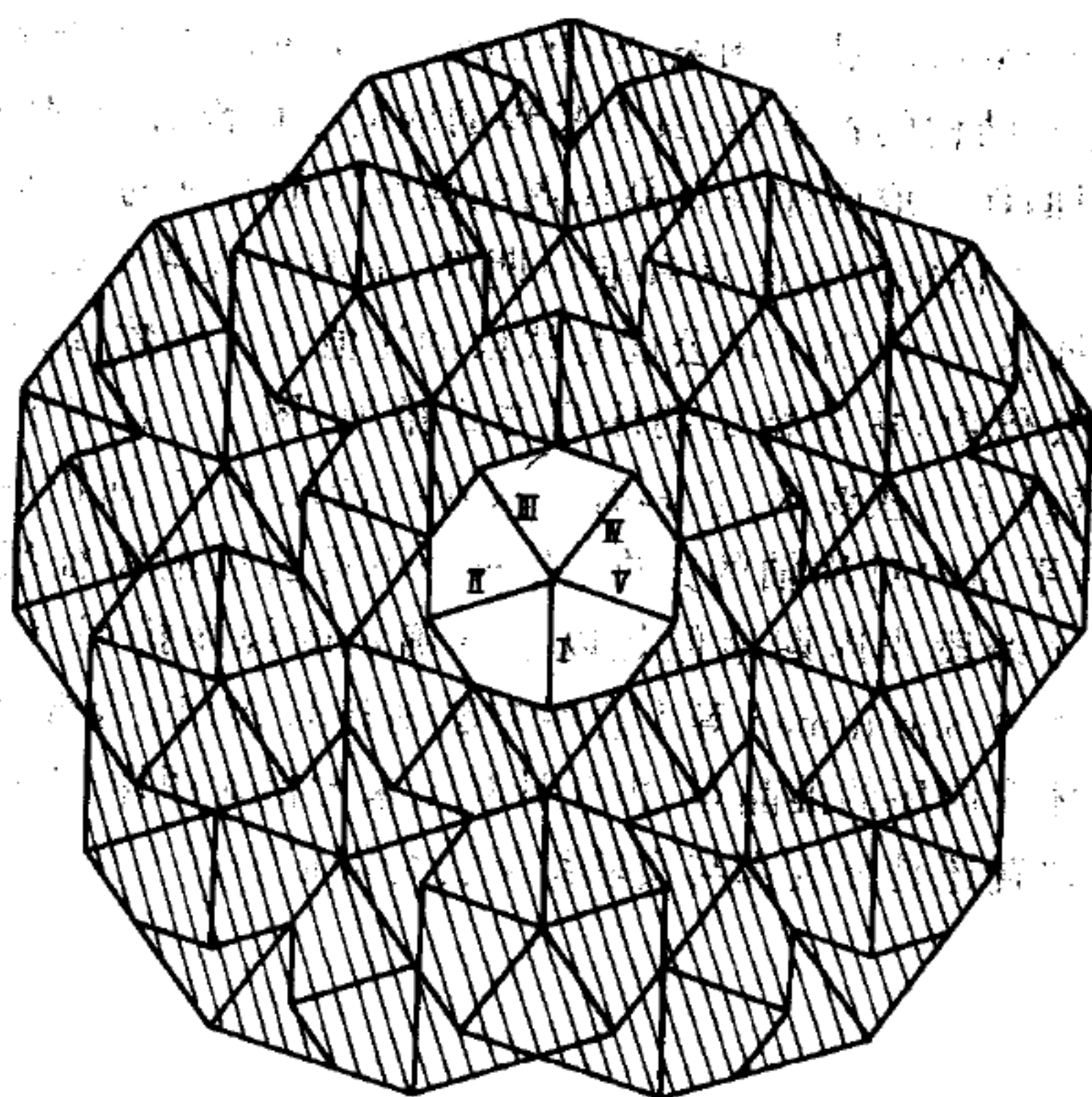


图 1-42 Penrose 拼接图案

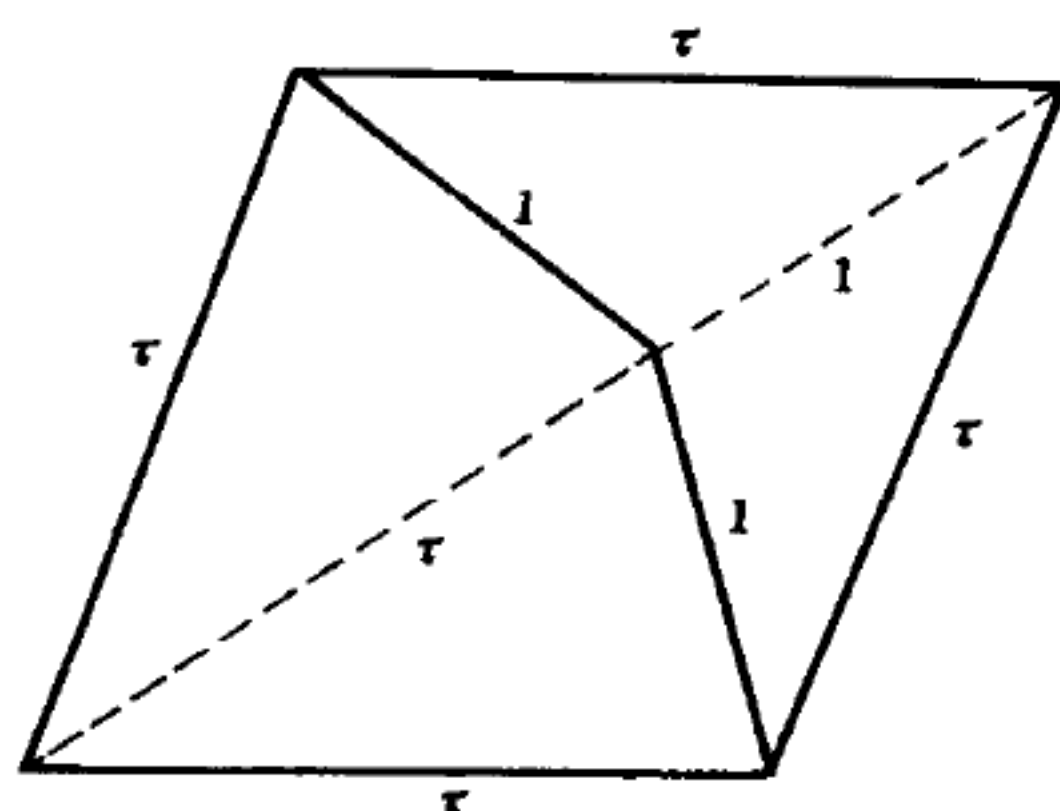


图 1-43 “箭”和“风筝”四边形中的两种特征长度

整倍数；沿平面五个对称轴的方向，(如图 1-42 中标出的 I、II、III、IV、V) 线段的长度只有两种 1 和 τ 。1981 年 Marckay 把 Penrose 的想法推广应用到三维。

基于 Penrose 拼接图案, Steinhardt 和 Levine 引入准晶态的概念. 准晶态结构的特点是: 具有长程的取向序而没有长程的平移对称序(周期性); 取向序具有晶体周期性所不能容许的点群对称性; 沿取向序对称轴的方向具有准周期性, 由两个或两个以上不可公度的特征长度(所谓不可公度是线段的比值为无理数; 或者说二者不存在公倍数)按着特定的序列方式排列. 图 1-42 中的拼接图案, 显然满足这些要求, 它具有五次对称的取向序, 而没有平移对称性; 沿平面内对称轴的方向, 有两个不可公度的特征线段 1 和 τ , 这两个线段非周期地但是以某种确定的规律排列. Steinhardt 等人认为由 Shechtman 等人急冷方法制备的 AlMn 合金是具有正二十面体取向序的准晶态, 由此计算出来的衍射图样, 无论是衍射斑点的位置还是强度都与实验结果符合得很好.

第二章 固体的结合

本章将阐明原子是依靠怎样的相互作用结合成为固体的。一般固体的结合可以概括为离子性结合、共价结合、金属性结合和范德瓦尔结合四种基本形式。实际固体的结合是以这四种基本形式为基础,可以具有复杂的性质。不仅一个固体材料可以兼有几种结合形式,而且,由于不同结合形式之间存在着一定的联系,实际固体的结合可以具有两种结合之间的过渡性质。固体结合的基本形式与固体材料的结构和物理、化学性质都有密切的联系,因此固体的结合是研究固体材料性质的重要基础。

§ 2-1 离子性结合

靠这种形式结合的晶体称为离子晶体或极性晶体。最典型的离子晶体就是碱金属元素 Li、Na、K、Rb、Cs 和卤族元素 F、Cl、Br、I 之间形成的化合物。

这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合的单位,例如,NaCl 晶体是以 Na^+ 和 Cl^- 为单元结合成的晶体。他们的结合就是靠离子之间的库仑吸引作用。虽然,具有相同电性的离子之间存在着排斥作用,但由于在离子晶体的典型晶格(如 NaCl 晶格、CsCl 晶格)中,正、负离子相间排列,使每一种离子以异号的离子为近邻,因此,库仑作用的总的效果是吸引性的。

典型的离子晶体如 NaCl,正、负离子的电子都具有满壳层的结构,库仑作用使离子聚合起来,但当两个满壳层的离子相互接近到它们的电子云发生显著重叠时,就会产生强的排斥作用。这种排斥力的产生可以追溯到泡利原理。例如,根据托马斯-费米统计

方法,电子云的动能正比于(电子云密度) $^{2/3}$,相邻离子接近时发生电子云重叠使电子云密度增加,从而使动能增加,表现为强烈的排斥作用.实际的离子晶体便是在邻近离子间的排斥作用增强到和库仑吸引作用相抵时而达到平衡.

离子性结合要求正、负离子相间排列,因此,在晶格结构上有明显的反映. NaCl 和 CsCl 结构便是两种最简单和常见的离子晶体结构.

离子晶体结合的性质比较简单,在近代微观理论发展初期,计算离子晶体的结合能获得很好的结果,对于验证理论起了重要作用,所用的方法和概念在处理许多问题中还常遇到,下面做一些简单介绍.

为了具体起见,我们以 NaCl 晶体为例.由于 Na^+ 、 Cl^- 都是满壳层的结构,具有球对称,考虑库仑作用时,可以看做点电荷.先考虑一个正离子的平均库仑能.如果令 r 表示相邻离子的距离,这个能量可以表示为

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

因为,如果以所考虑的正离子为原点, $(n_1^2 r^2 + n_2^2 r^2 + n_3^2 r^2)^{1/2}$ 可以表示其它各离子所占格点的距离.同时,很容易验证,凡负离子格点:

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{奇数};$$

正离子格点:

$$n_1 + n_2 + n_3 = \text{偶数}.$$

这样,式(2-1)中 $(-1)^{n_1 + n_2 + n_3}$ 正好照顾到正负离子电荷的差别.由于离子间的库仑作用为两个离子所共有,因此式子前面有因子 $1/2$. 计算负离子的方法是完全相似的,只需要把正离子的结果(2-1)式电荷 q 改变符号就可以得到.由于改变 q 的符号不影响上式,得到一对离子的能量,或一个原胞的能量恰为上