

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) 表面弛豫及其对表面电子态的影响\*

杨 春<sup>a,c\*\*</sup>, 余 毅<sup>b</sup>, 李言荣<sup>c</sup>, 刘永华<sup>d</sup>

(四川师范大学 a. 数学与软件科学学院, b. 化学学院, 成都 610068;

c. 电子科技大学微电子与固体电子学院, 成都 610054;

d. 中国物理工程研究院化工材料研究所, 绵阳 621000)

**摘 要:** 在周期边界条件下的  $\kappa$  空间中, 采用基于密度泛函理论的局域密度近似平面波超软赝势法, 对最外表面终止层为单层 Al 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超晶胞(2×2)(0001) 表面结构进行了弛豫与电子结构计算研究. 结果表明, 最外表面 Al—O 层有较大的弛豫, 明显地影响了表面原子与电子结构. 布居分析表明表面电子有更大的几率被定域在 O 原子的周围, 表现出 O 的表面态. 进一步分析了表面弛豫前后表面电子密度、态密度变化, 表面能级分裂主要来自于 O 的 2p 轨道电子态变化. 通过对比弛豫前后的表面电子局域函数(ELF)图, 分析了表面成键特性.

**关键词:** 表面弛豫; 态密度;  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 电子密度

中图分类号: O793, O647 文献标识码: A

## The Relaxation of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface Impacts on Its Electronic States\*

Yang Chun<sup>a,c\*\*</sup>, Yu Yi<sup>b</sup>, Li Yanrong<sup>c</sup>, Liu Yonghua<sup>d</sup>(a. Institute of Mathematics and Software Science, b. Institute of  
Chemistry Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068;c. Institute of Microelectronics and Solid State Electronics, University  
of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054;

d. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000)

**Abstract** The relaxation and electronic structure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) super-cell (2×2) surface with single Al atoms layer-terminated are studied using *ab initio* quantum-mechanical calculations based on the density-functional theory and pseudopotential method. The calculations employ slab geometry and periodic boundary conditions, with the occupied orbitals expanded in plane waves. It's found that the surface relaxation results in the change of surface electronic states by investigating the relaxation and the population of the Al—O atoms of the surface. By analyzing the difference of the density of state and electron charge density between the unrelaxed and relaxed surface, it is obvious that the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) crystal surface appears on the O-surface state from which is most contribution to the O 2p states, and the surface electronic density plotted by electron localization function(ELF) shows the characteristics of surface bonding atoms. The ELF indicates the outmost Al—O ionic bonds of the relaxed surface are much stronger than that of the unrelaxed surface.

\* Project supported by the Application and Basic Research of Sichuan province (02GY029-006), the Key Foundation of Sichuan province Education Bureau (2002A086) and National Natural Science Foundation of China (51310Z03).

\*\* Corresponding author, E-mail: yangc@263.net Received 10 September 2003; in final form 10 December 2003.

**Keywords** Surface relaxation, Density of state,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ , Electronic density

## 1 引言

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为六方密堆积结构,广泛地被用作制备 ZnO、AlN 等电子薄膜功能材料的基片.特别是近几年来,在蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )上采用分子束外延技术,制备具有紫外光激发的纳米微晶结构 ZnO 薄膜,已迅速成为半导体激光器件研究的新热点<sup>[1]</sup>.在薄膜材料的生长过程中,基片本身的表面结构、缺陷等强烈地影响薄膜生长的模式、形貌以及界面特性,从而对薄膜材料的功能起到决定性作用.计算蓝宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )基片表面弛豫与电子结构,对研究电子功能薄膜材料在其表面的生长机理以及提高薄膜质量,具有非常重要的意义.由于表面实验分析技术对表层原子结构、表面弛豫、表面键合与表面电荷、以及表面势能等方面的研究仍然缺乏充分的实验数据,尤其是对复杂的氧化物表面<sup>[2]</sup>.因此,运用可靠的理论计算,研究氧化物晶体表面的原子与电子结构,已成为一种重要的晶体表面研究方法<sup>[3-5]</sup>.

如果按最低重复限度  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  原子层满足的三个要求,即电荷中性、化学配比平衡以及无偶极矩要求,则  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面应终止于单层 Al 原子<sup>[6]</sup>.低能电子衍射分析  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面结构表明,其表面终止于单层 Al 原子的结构最稳定<sup>[7]</sup>.我们已经从能量角度计算研究了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面原子结构,进一步证实了这种结构的稳定性<sup>[8]</sup>,对表层弛豫距离的计算较好地符合低能电子衍射(LEED)研究数据<sup>[7]</sup>,同时与第一原理计算研究结果<sup>[9,10]</sup>相一致.但在前期的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面研究中<sup>[5-10]</sup>,缺乏对表面弛豫前后的电子结构计算分析.本文在简要论述了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面弛豫距离计算结果之后,详细地讨论了表面弛豫对表面电子结构的影响.

## 2 计算模型与方法

### 2.1 物理模型

采用文献<sup>[10]</sup>值构建以 10 个原子为晶体原胞的超晶胞( $2 \times 2$ )的模型,超晶胞几何参数  $a_0 = 1.0246 \text{ nm}$ .在 $[0001]$ 晶向切割成表面,使表面终止于单层 Al 原子,分别建立了 6、9、12、15、18 层  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  薄片(slab)模型.图 1 显示了表面 6 层结构模型,其化学式为  $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ ,共 40 个原子.计算中考虑了表面 4 层弛豫,底层 O、Al 原子为块材的

一部分,在计算表面弛豫中固定不动.由于篇幅有限,大于 6 层的其它模型图省略.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  基片表面具有氧 6 重对称结构,如图 2 所示,图 2 为图 1 的俯视图.为了详细研究表面电子结构,观察研究表面不同位置的电子分布,借助于晶格蒙特卡罗模拟方法(Lattice Monte Carlo)的思想<sup>[11]</sup>,根据表面 6 角对称结构特征,我们设定了 3 种不同的主要位置.最外表面 O 原子为 S1;最表层 Al 原子为 S2,与临近的 3 个 O 呈  $120^\circ$  夹角;以其中一个 O 为中心(S1),与六边形的边上的 2 个 O (S1)形成三角形,其中心为 S3. S1、S2、S3 的位置可以近似看着是  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  基片表面对外来粒子的吸附生长点,见图 2.

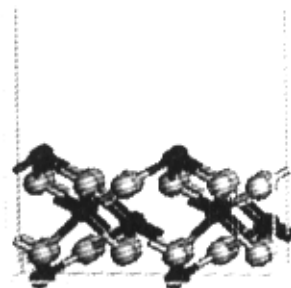


图 1 未弛豫的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  基片表面 6 层模型

Fig. 1 The slab model of the unreaxed  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  for six layers

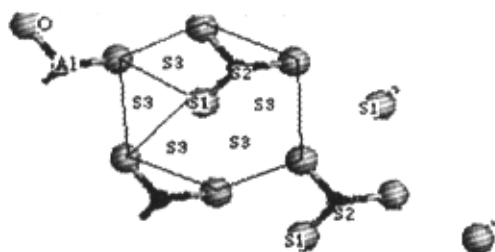


图 2  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  最外表面 O 六角对称结构

灰色实球和黑色小球分别代表 O 和 Al 原子.

Fig. 2 The outmost layer of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  surface with hexagonal symmetry of O

The bigger gray ball and the small black ball presents the O and Al atoms respectively.

### 2.2 计算方法与基本参数

计算采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)<sup>[12]</sup>的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件包完成<sup>[13]</sup>.在计算中,为尽量减少平面波基个数,采用超软赝势(Ul-

trasoft Pseudopotentials, USP)<sup>[14]</sup>来描述离子实与价电子之间的相互作用(O 2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>, Al 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>). 在倒易的  $k$  空间中,通过平面波截断能( $E_{\text{cut}}$ )的选择,可以方便地改变平面波基多少,增加  $E_{\text{cut}}$  值,可以提高计算精度,同时可以运用快速傅立叶变化(Fast Fourier Transform, FFT)技术,使能量、作用力等计算在实空间和倒空间快速转换<sup>[15]</sup>. 系统总能量和电荷密度在布里渊区的积分计算使用 Monkhorst-Pack<sup>[16]</sup>方案来选择  $k$  空间网格点,布里渊区  $k$  矢取的是  $2 \times 2 \times 1$ . 基态能量计算应用了 Pulay 密度混合法<sup>[17]</sup>,精度设为  $2.0 \mu\text{eV}/\text{atom}$ ,平面波截断能  $E_{\text{cut}}$  设为  $340 \text{ eV}$ . 在对  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基片表面结构与能量计算的试算中,能量计算精度在  $-0.196 \sim -0.149 \mu\text{eV}$ . 在对模型的结构优化与弛豫计中,应用了 BFGS 算法<sup>[18]</sup>(Broyden Fletcher Goldfarb and Shanno, BFGS). CASTEP 采用了投影法<sup>[19]</sup>将电子平面波态转化为定域态,定义了投影算符(Projection Operator)  $\hat{P}(k)$  作用于平面波态(Plane Wave States),得到轨道重叠矩阵(Overlap Matrix)  $S(k)$ ,然后运用 Mulliken<sup>[20]</sup>原理进行核外电子布居计算.

对表面电子密度分布的计算,采用了 Becke 和 Edgecombe 提出的原子分子局域电子分布计算方法<sup>[21]</sup>,称为电子局域函数(electron localization function, ELF),用于图示原子分子电子核外分布,分析体系电子近核区、结合成键区、以及孤电子对区. ELF 的计算可以直接由密度泛函(DFT)理论计算电子密度  $\rho(r)$  和电子交换项“Fermi 孔”获得,而不需要计算局域化的分子轨道,因而该方法被广泛应用于固体中大量原子、分子价电子局域分布情况,进一步分析化学键性质与类型,诸如金属键、离子键、共价键、悬挂键等<sup>[22-25]</sup>.

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面弛豫与布居分析

计算结果表明,在多层(4层)弛豫的情况下,弛豫主要发生在表面第一层. 在前期  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面原子结构的研究中<sup>[8]</sup>,最表层 Al 向内弛豫距离在  $79 \sim 82 \text{ pm}$ ,弛豫后最外 Al—O 层间距为  $12 \sim 14 \text{ pm}$ ,较好地符合有关文献值<sup>[7,9,10]</sup>. 弛豫后,即使取弛豫距离计算值较小的最外表面 Al—O 层间距 ( $14 \text{ pm}$ ),由于 O<sup>2-</sup> 离子半径 ( $132 \text{ pm}$ ) 比 Al<sup>3+</sup> 离子半径 ( $51 \text{ pm}$ ) 大得多,第二层 O 原子仍高出第一层 Al 原子  $60 \text{ pm}$ ,因而,实际上 O 原子层暴露在  $\alpha$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)的最表层. 表层 Al—O 键长弛豫前后有明显变化,弛豫后 ( $169.9 \text{ pm}$ ) 比弛豫前 ( $185.6 \text{ pm}$ ) 明显减小,表明表面 Al—O 离子键增强. 弛豫前,最表层 Al 原子布居数为  $1.49$ ,弛豫后变为  $1.25$ ,比弛豫前减小了  $0.24$ ;第二层 O 原子布居数弛豫前为  $7.05$ ,弛豫后为  $7.13$ ,比弛豫前增大了  $0.08$ ;而更低层的 Al、O 原子布居数弛豫前后的变化远远小于最表层 Al、O 的布居数变化. 最表层 Al—O 键长变短,最表层 O 原子布居数明显增大,Al 的布居数减小,这就必定在 O 原子周围产生新的与体内不同的定域态. 对最表层 O、Al 原子最外层电子布居分析表明,同未弛豫的块材中心相比,在弛豫的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面,电子将有更大的几率被定域在 O 原子的周围,而此时原第二层 O 已暴露为最表面,因此,在表面将明显地表现出 O 原子的电子态.

#### 3.2 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面态密度分析

从模型微观结构来看,由于在表面处,Al—O 离子排列发生中断,半径大得多的 O<sup>2-</sup> 之间的排斥作用使 O<sup>2-</sup> 相对外移,而半径小得多的 Al<sup>3+</sup> 则被“拉”向内部,为了屏蔽 Al<sup>3+</sup> 电场外露而往外移,导致晶体周期性势场发生中断和产生明显的畸变,在表面将出现与块材明显不同的电子状态,出现一些分裂能级,即产生表面态. 为了进一步分析表面弛豫引起的表面电子结构变化,图 3、图 4 分别描述了表面总态密度图(DOS)和 Al、O 的分波态密度图(PDOS). 其中 a、b 分别为弛豫前的 DOS、PDOS 图, c、d 分别为弛豫后的 DOS、PDOS 图. 我们所描绘的表面总态密度图,与采用紫外光电子能谱测得到  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面总态密度图形<sup>[26]</sup>一致,文献<sup>[26,27]</sup>虽然指出表面弛豫对 DOS 有强烈影响,可能导致表面键合作用的变化,但并未结合表面弛豫进一步阐述 DOS 的变化以及表面态的产生.

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面 4 层总态密度大致分为 4 组,分布于  $-18.7 \sim -4.9 \text{ eV}$ ,见图 3 a. E 组峰能量分布在  $-15.4 \sim -18.7 \text{ eV}$ ,是 O<sup>2-</sup> 的成键态,其态密度贡献来自于 O 和 Al 的晶体场 s 成键轨道  $2s\sigma$ ,有少部分贡献是 Al 3p 轨道与 O 2s 的  $a_{1g}$  线性组合,见图 3b. F 和 G 组共有 11 个主峰,分布于  $-6.8 \sim 0.1 \text{ eV}$ ,来自于 O<sup>2-</sup> 与 Al<sup>3+</sup> 形成的  $2p\sigma$ 、 $2p\pi$  成键轨道,与较小的 s 反键  $2s\sigma^*$  轨道相重叠;对比图 4 a、c 中 G<sup>2</sup> 峰和 H<sup>1</sup> 峰的 DOS 积分,图 3 a、c 中的 G 组右

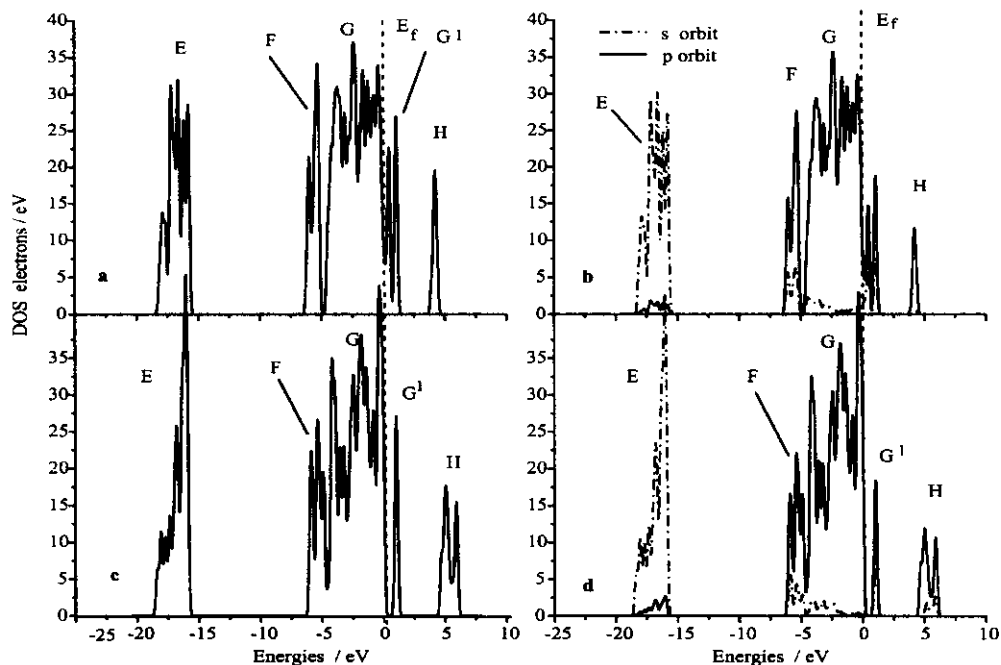


图 3  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  弛豫前后总态密度与分波态密度图

a、c 分别为弛豫前后表面总态密度，b、d 分别为弛豫前后表面分波态密度(PDOS)。点线为  $E_f$  费米能级。

Fig. 3 The DOS and PDOS of the relaxed and unrelaxed  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  surface

a, c present total DOS of the relaxed and unrelaxed surface respectively, b, c are the PDOS for relaxed and unrelaxed surface respectively, the  $E_f$  plotted by dot line presents the Fermi energy level.

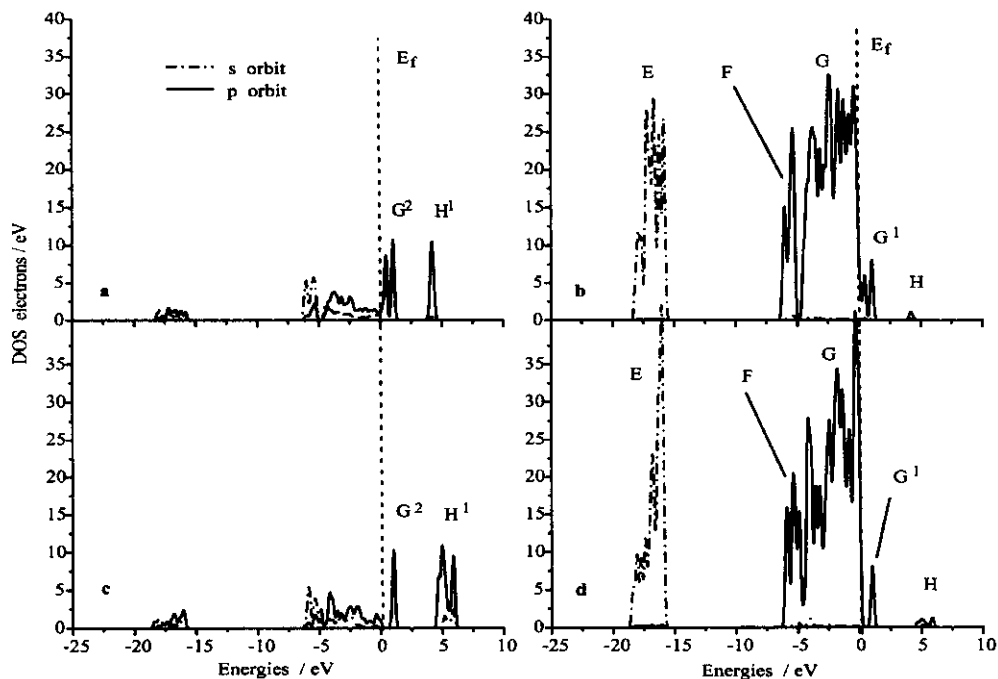


图 4  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  表面弛豫前后 Al 和 O 的态密度图

a、c 分别为弛豫前后 Al 的分波态密度，b、d 分别为弛豫前后 O 的分波态密度(PDOS)。点线为  $E_f$  费米能级。

Fig. 4 The PDOS of O and Al with the relaxed and unrelaxed  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  surface

a, c present the PDOS of Al for relaxed and unrelaxed surface respectively, and b, c are the PDOS of O for relaxed and unrelaxed surface respectively, the  $E_f$  plotted by dot line presents the Fermi energy level.

边 G<sup>1</sup> 峰和 H 峰大约有 55% 来自于 Al<sup>3+</sup> 3p 反键轨道态密度贡献. 对比图 3 中的 a、c 和 b、d、E、F、G 组峰均发生了变化, 表面弛豫后 F 进一步分裂成 3 个主峰, 且峰值降低, 同时 G 组峰与 G<sup>1</sup> 峰之间也明显地进一步分裂, 这表明弛豫后的表面电子出现了新的分裂能级, 产生了表面态. 图 4 的 a、c 分别为表面弛豫前后 Al 的 PDOS 图, b、d 分别为弛豫前后 O 的 PDOS 图, 通过求 DOS 积分, 其中表面 Al 的 p 电子态占其总布居数仅为 11.2%, 表面绝大部分电子态为 O 的 2p 电子态. 如图 4 d 所示, O 的 2p 轨道 F、G 以及 G<sup>1</sup> 峰发生了明显的分裂现象, 因而  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 弛豫后新的分裂能级主要来自于 O 的 2p 轨道.

### 3.3 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面电子密度

表面电子密度图(ELF)可以用等高线表示晶体表面以及不同晶面上电子密度分布, 可以直观地得到价电子局域分布情况. 图 5、图 6 分别是  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 弛豫前后最外表面的电子密度图(ELF). 图中, 等高线间隔值为 0.06, 浅灰色为电子密度稀少区域; 深灰色为电子密度较大的 O 周围区域. 很明显, 电子主要密集在 O 的周围, 表现出明显的离子键特征<sup>[23-25]</sup>. 对比图 5、图 6, 弛豫前后表面的电子密度图有两个显著特点: ① 弛豫前, Al 位即 S2 周围处的电子密度 ELF 值为 0.202; 弛豫后, S2 周围处的 ELF 值为 0.144, 减少了约 0.058, 而有更多的电子密集在 O 的周围, 这与前面布居分析结果相一致. 根据分子轨道键级理论<sup>[28]</sup>, 净成键电子越多, 化学键越强, 键长越短, 表明弛豫后表面离子键进一步

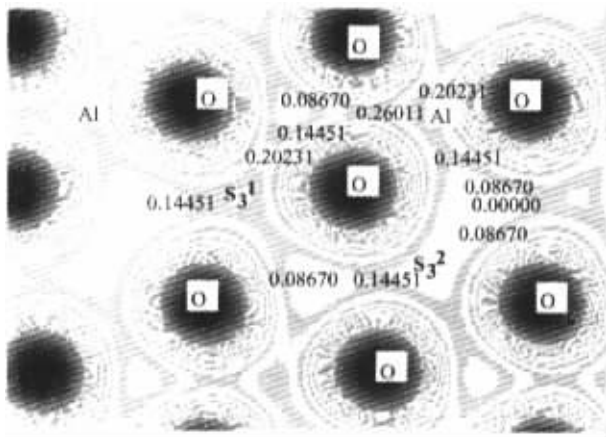


图 5 弛豫前最外表面的电子电荷密度(ELF)

Fig. 5 The ELF for electronic the density of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface before relaxation

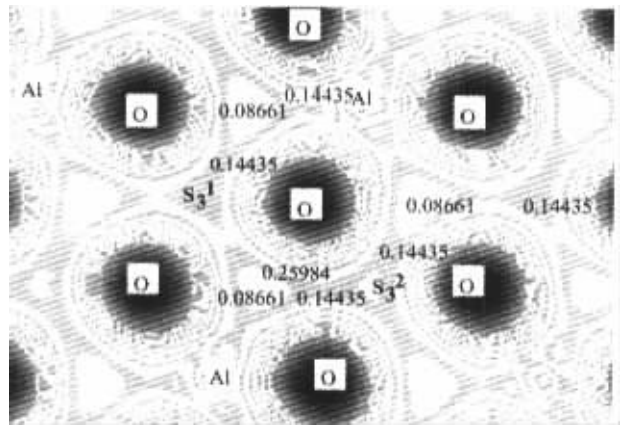


图 6 弛豫后最外表面的电子电荷密度(ELF)

Fig. 6 The ELF for electronic density of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface after relaxation

增强, Al—O 键长变短, 这与我们前期  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面原子结构研究结论<sup>[8]</sup>一致. ② 弛豫前, 表面氧 6 重对称形 3 个 O 中心 S3 处(C<sub>3</sub>)周围的电子密度区域 ELF 值为 0.087; 弛豫后, 这些 S3 处周围 ELF 值为 0.144 的区域扩大, 尤其表现在 S<sub>3</sub><sup>1</sup>、S<sub>3</sub><sup>2</sup> 处, 增大值约为 0.057. 表明在这些吸附位置上, 能增强对阳离子以及带正电荷的粒子的吸附作用.

## 4 结 论

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面弛豫主要发生在最外表面 Al—O 层, 核电子布居分析表明, 电子将有更大的几率被定域在最表层 O 原子的周围. 表面态密度分析, 弛豫后的表面电子出现了新的分裂能级, 产生了表面态. 表面大部分电子态为 O 的电子态, 而且弛豫后新的分裂能级主要表现在 O 的 2p 轨道. ELF 图显示, 弛豫后 Al 位即 S2 周围处的电子密度减少, 而相邻 O 的周围电子密度增加, 表明弛豫后表面离子键进一步增强, Al—O 键长变短. 弛豫后表面氧 6 重对称形 3 个 O 中心 S3 处周围的电子密度区域平均增大.

本工作得到了四川师范大学省级重点软件实验室的支持.

## 参 考 文 献

[1] Xu Xiaoliang (许小亮), Shi Chaoshu (施朝淑). *Progress in physics* (物理学进展), 2000, **20**: 356  
 [2] Harrison N M. *Comput. Phys. Commun.*, 2001, **137**: 59  
 [3] Yang Chun (杨春), Li Yanrong (李言荣). *Gongneng*

- Cailiao (功能材料), 2003, **34**: 247
- [4] Yang Yanli (杨艳丽), Chen Qiongcai (陈琼才), Zeng Heping (曾和平), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 185
- [5] Han Juguang (韩聚广), Pan Bicai (潘必才), Shi Yunyu (施蕴渝). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 65
- [6] Maeda T, Yoshimoto M, Phnishi T, *et al. J. Cryst. Growth*, 1997, **17**: 95
- [7] Soares E A, Hove Van M A, Walters C F, *et al. Phys. Rev.*, 2002, **B65**: 195405(13)
- [8] Yang Chun (杨春), Li Yanrong (李言荣), Xue Weidong (薛卫东), *et al. Acta Phys. Sin.* (物理学报), 2003, **52**: 2268
- [9] Anh J, Rabelais J W. *Surf. Sci.*, 1997, **388**: 121
- [10] Baxter R, Reinhardt P, Lôpez N, *et al. Surf. Sci.*, 2001, **445**: 448
- [11] Huang H, Gilmer G H. *J. Comput. Aided Mater. Design*, 1999, **6**: 117
- [12] Chi Xianxing (池贤兴), Tian Shanxi (田善喜), Xu Kezhun (徐克尊). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 22
- [13] Imai Y, Mukaida M, Tsunodo T. *Thin solid Films.*, 2001, **381**: 176
- [14] Vanderbilt D. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 7892
- [15] Payne M C, Teter M P, Allan D C, *et al. Rev. Mod. Phys.*, 1992, **4**: 1045
- [16] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev.*, 1976, **B13**: 5188
- [17] Kresse G, Furthmuller J. *Phys. Rev.*, 1996, **B54**: 11169
- [18] Fischer T H, Almlof J. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 9768
- [19] Portal D S, Artacho E, Soler J M. *Solid State Commun.*, 1995, **95**: 685
- [20] Mulliken R S. *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**: 1833
- [21] Beche A D, Edgecombe K E. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**: 5397
- [22] Burdett J K, McCormick T A. *J. Phys. Chem.*, 1998, **A(102)**: 6366
- [23] Santis D L, Resta R. *Solid State Commun.*, 1999, **111**: 583
- [24] Santis L D, Resta R. *Surf. Sci.*, 2000, **450**: 126
- [25] Tsirelson V, Stash A. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **351**: 142
- [26] Puchin V E, Gale J D, Shluger A L, *et al. Surf. Sci.*, 1997, **370**: 190
- [27] Wander A, Searle B, Harrison N M. *Surf. Sci.*, 2000, **458**: 25
- [28] Li Junqing (李俊清), He Tianjing (何天敬). Introduction to Material Structure (物质结构导论). Hefei (合肥): University of Science & Technology of China Press (中国科学技术大学出版社), 1990.