

高等学校电子科学与技术专业教材



电子材料物理

吕文中 汪小红 编著



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

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

高等学校电子科学与技术专业教材

电子材料物理

吕文中 汪小红 编著

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书系统地阐述了现代电子材料中基本的物理理论和概念。从材料的结构和性能的关系出发,着重介绍了单晶、多晶、液晶等电子材料的各种电学性质与其微观结构之间的内在联系。对典型电子材料的结构、缺陷及扩散、电导性质、介电性质、光学性质、磁学性质及相变均作了比较详尽的分析和讨论。本书在着重阐述基础知识的同时,对内容广度作了较大调整,以便让读者更全面地了解电子材料物理中的基本原理。各章均附有习题及主要参考书目。

本书可以作为高等院校电子科学与技术专业本科生的教材,也可作为无机非金属材料、材料物理化学、材料科学与工程、应用物理学等专业学生的教材或参考书。对于从事电子材料及元器件研究和生产的科技人员,这也是一本很有价值的参考书。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

电子材料物理/吕文中,汪小红编著. —北京:电子工业出版社,2002.11

高等学校电子科学与技术专业教材

ISBN 7-5053-8167-9

I. 电... II. ①吕...②汪... III. 电子材料—物理性能—高等学校—教材 IV. TN04

中国版本图书馆CIP数据核字(2002)第088961号

责任编辑:朱怀永

印刷者:北京大中印刷厂

出版发行:电子工业出版社 www.phei.com.cn

北京市海淀区万寿路173信箱 邮编100036

经 销:各地新华书店

开 本:787×980 1/16 印张:17.75 字数:449.6千字

版 次:2002年11月第1版 2002年11月第1次印刷

印 数:5000册 定 价:25.00元

凡购买电子工业出版社的图书,如有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系。联系电话 (010)68279077

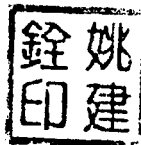
序

材料是人类文明的里程碑和科技成就的载体,能源、材料和信息是现代人类文明的三大支柱,新材料是高新技术的先导及其产业化的保证。在现代电子技术发展中材料是基础和先导,纷繁复杂的电子材料如微电子材料、光电子材料、介电材料、磁性材料及特种功能材料等导致了当今诸多领域的飞速发展。根据国家新的电子科学与技术专业目录,要求本专业学生应对电子材料的基本物理性质有深入全面的了解,本教材就是在这种情况下编写的。

编者以电子材料结构与性能间的关系为主线,全面介绍了电子材料的电学特性、介电特性、光学特性、磁学特性等物理性质,力求反映这个领域的全貌和最基础的知识,在扩展学生知识面、打通原来多个专业课程学习方面是一个大胆尝试。本教材的内容设置具有较强的特色,着重基本物理性质的阐述,涉及内容广泛,不仅适合作为相关专业本科生的教材,而且对从事半导体材料、电介质材料、光电子材料、磁性材料、液晶显示材料研究及应用的其他研究人员也有重要的参考价值。

我欣喜地看到《电子材料物理》一书的问世,并相信本书的出版将有助于我国电子材料领域教学及科研的发展。

姚建铨



于天津大学 2002.9.1

前 言

根据国家教育部 2000 年颁布的新的专业目录,原来的三个本科专业(包括半导体材料及器件专业、电子材料与器件专业、磁性材料与器件专业)合并为当前的电子科学与技术一个专业。专业合并后,对本科电子科学与技术专业的课程学习范围要求也大大加宽,即对学生的教育要求是通才、博学教育。原来的三门主干课,即《半导体物理》、《电介质物理》、《磁性物理》占用学时太多,根据新的培养方案,急需压缩。在这种情况下,既要扩充学生的专业基础知识面,又要改变原来专业课程划分太细的局面,因而我们就在众多优秀教材的基础上,编写了这本《电子材料物理》。期望通过这本教材,使学生在尽可能短的时间内对整个电子材料基本知识中最基础、最精华的部分融会贯通,有个全面系统的了解。

材料研究本质上是研究其结构与性能的关系,电子材料更是如此。本书以材料结构与性能间的关系为主线,将种类繁多、范围广泛的电子材料的基本物理性质串接起来,体系清晰,一气呵成。本书的内容实际上涵盖了以前三门专业物理课中的主要基础知识,即材料的电学特性、介电特性和磁学特性 3 部分内容,同时引入了材料的结构、缺陷及扩散、液晶光学性质、相变等方面的科学研究成果。应该说,本教材是在打通原来三个专业学习内容方面的一个大胆尝试。学生通过对本课程的学习,完全可以对电子材料的基础知识和理论有一个系统的、深入的了解,且知识面比以前要大大扩展。

本教材的参考学时为 60 学时。

全书共分 7 章,第 1 章介绍典型电子材料的结构;第 2 章阐述晶体中的缺陷与扩散机制;第 3 章论述了导电性无机电子材料的电导特性;第 4 章则对绝缘介质材料的介电特性进行了详细分析;第 5 章则对无机磁性材料的一些基本概念和原理进行了阐述;第 6 章则结合当今光电子领域的发展,介绍了半导体、电介质、液晶材料的光电特性;第 7 章对电子材料中的典型相变进行了简单介绍。

本书由华中科技大学吕文中教授主编,汪小红老师参加了部分章节的编写。电子科技大学的张怀武教授担任本书主审。在编写过程中,编者得到了天津大学胡明教授、华中师范大学朱绍文教授的帮助,在此向这些老师及编者引用的所有参考文献的编著者表示感谢。

由于编者水平及经验有限,加之科研及教学工作的繁忙,书中难免存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

目 录

绪 论	1
第 1 章 电子材料的结构	6
1.1 晶体的主要特征	6
1.2 典型晶体的结构	13
1.3 液晶体	32
1.4 非晶体	35
1.5 准晶	36
习题	37
参考文献	38
第 2 章 晶体中的缺陷与扩散	39
2.1 晶体中的缺陷	39
2.2 缺陷的扩散规律	42
2.3 扩散系数及其测定	49
2.4 固相反应与烧结	53
习题	58
参考文献	58
第 3 章 电子材料的电导	59
3.1 电导的物理现象	59
3.2 离子电导	65
3.3 电子电导	74
3.4 无机材料的电导	93
3.5 半导体材料的界面电导	96
3.6 超导体	105
习题	108
参考文献	109
第 4 章 电子材料的介电性能	110
4.1 介质的极化	110
4.2 介质损耗	134

4.3 介电强度	140
4.4 铁电性	148
4.5 压电性	155
习题	163
参考文献	164
第 5 章 电子材料的磁学性能	165
5.1 物质的磁性	165
5.2 磁畴与磁滞回线	178
5.3 铁氧体的磁性和结构	181
5.4 硬磁材料和软磁材料	184
5.5 磁记录与磁存储材料	189
习题	192
参考文献	192
第 6 章 电子材料的光学性质	194
6.1 半导体的光吸收与光电导	194
6.2 半导体的光生伏特效应	203
6.3 半导体发光	205
6.4 半导体激光	210
6.5 电介质的光学性质	217
6.6 液晶的各种电光效应	224
习题	230
参考文献	231
第 7 章 电子材料中的相变	232
7.1 平衡状态图与相律	232
7.2 单组分体系的相图	234
7.3 二组分体系的相图(二元相图)	236
7.4 三组分体系的相图	239
7.5 相变的分类	243
7.6 几种典型的相变	245
习题	269
参考文献	270
附录 A 常用物理常数和能量表达变换表	271
附录 B 32 种点群类型及其符号	272
附录 C 常用半导体材料物理性质表	273

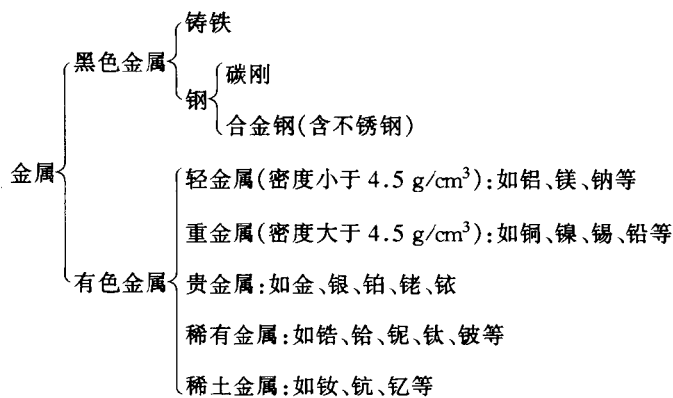
绪 论

信息、能源、材料是现代人类社会赖以生存与发展的三大支柱。由石器时代开始的人类文明史,从某种意义上说,也可称之为世界材料发展史,人类社会经由石器时代、青铜器时代、铁器时代,迈入了当今电子材料时代。电子材料是指电子工业所使用的具有功能特性、结构特性以及物理和化学性能等特定要求的材料,它广泛应用于国民经济和现代化国防建设等领域。电子材料是材料王国中的新秀,快速的发展和广泛的应用决定了它不但是 21 世纪信息社会发展的基石,也是研制现代化电子装备系统的基础和先导,更是实现我国科技现代化的重要前提和保证。本教材的主要内容就是针对电子材料,论述其结构、缺陷、电导、介电、磁学、光学、相变及界面等方面的基本物理知识。

1. 材料的分类

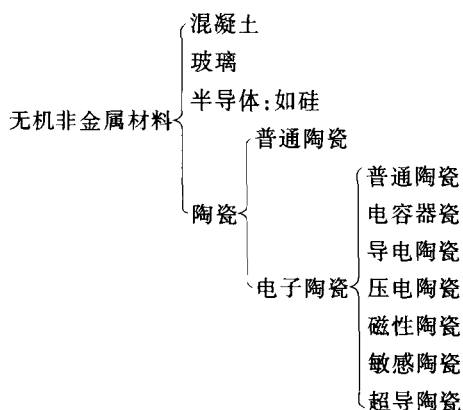
按材料的化学成分和基本物理性能进行分类,可将材料分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料三大类。

金属材料大致又可分为下面几类:



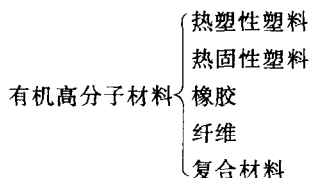
金属材料在常温下一般都是固体,具有熔点较高、比重较大、有光泽、有塑性和延展性、高的电导率和热导率等特性。

无机非金属材料主要是指非金属单质和由金属元素与非金属元素构成的氧化物、碳化物、氮化物、硅化物、氢氧化物等材料,可分为以下几种:



上述无机非金属材料大多数在常温下是绝缘体,并具有键合力强、熔点高、耐热、耐腐蚀、坚硬、性脆和导热性差等特性。

有机高分子材料是以碳、氢、氧三种元素中的一种或几种结合而成,有些高聚物中也含有氮、硫、氯、氟、硅等元素,分子量一般都较大。有机高分子材料可分为下面几类:



按材料的结晶状态,可将其分为单晶体、多晶体、非晶体、液晶体等。

按材料完成的功能和用途来区分,还可将其分为功能材料和结构材料。功能材料是具有优良的电学、磁学、光学、声学、力学、化学和生物功能及互相转化的功能,被用于非结构目的高技术材料。结构材料是指用于制造力能机械或结构件的材料。

本书重点讲述电子材料的结构及其基本物理性质,下面首先论述一下电子材料的发展与在当今社会中的作用。

2. 电子材料与人类社会的发展

半个世纪以来,众多研究人员走出传统的思维定式,勇于探索,锲而不舍,使一代又一代充满生机的新材料如雨后春笋般脱颖而出。电子材料是它们之中的佼佼者,因其新材料的不断涌现而改变世界科技的进程。例如,1910年蒂埃尔(Thiel)等人发现了磷化铟材料;1946年,科学家发现钛酸钡(BaTiO_3)陶瓷经极化处理具有压电效应;1950年,用直拉法制备出第一颗锗单晶;1952年,制备出第一颗硅单晶;1954年,用区熔法制备出砷化镓单晶;1954年,发现了压电性能远比 BaTiO_3 优良的锆钛酸铅(PbZrTiO_3),推动了压电陶瓷的广泛应用;1960年,第一台红宝石激光器问世;1965年,耐特(Knight)首次用气相外延(VPE)法成功地制备了砷化镓单晶薄膜;1967年,皮诺(Pinnow)等人首次报道了优

质声光晶体——钼酸铅(PbMoO_3)单晶的熔体生长;1970年,美国康宁公司首次成功研制低损耗光纤。历史上的这些每一个重大发现都带来了人类文明的快速进步,造就了目前变化万千、多姿多彩的科技世界。用化合物半导体材料砷化镓(GaAs)和氮化镓(GaN)制作的发光二极管(LED)可分别发出红、黄和蓝光。用钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)晶体制成的激光器所发出的激光,可熔化金属、穿透薄金属板,常用于工业上的打孔、切割、焊接、划线和雕刻等作业;这种激光器发出的功率不到普通照明灯泡功率万分之一(1mW)的激光,其亮度为太阳光的100倍。用液晶材料制备的显示器已广泛用于各种平板显示设备。在一根头发丝般粗细的硅芯片面积上可制成成百上千个晶体管。用热释电材料制作的传感器配上适当光学系统,能探测到100m处的人体,用于入侵报警。用锆钛酸铅压电陶瓷做成的打火机用的“火石”,“打火”次数可达100万次以上。磁铁早已是人们所熟知的常见之物,但是,如果把某些磁性材料置于电磁场的作用下,将产生诸如磁光、磁热、磁吸收、磁弹性、磁致伸缩等多种物理效应和具有电、声、温度、位移、振动等多种能量和信息转换的奇异功能。陶瓷是人类社会文明进步的产物和特征之一,秦始皇陵出土的大批陶兵马俑,制作之逼真,气派之宏伟,被认为是世界奇迹。具有电磁、电声、电光、电热、电弹耦合效应的电子陶瓷登上人类文明舞台,意味着陶瓷材料已进入一个新的时代。人脑有130亿个细胞,人们所记忆的图像、文章、数字等一切信息,全靠这些细胞存储,但是人的记忆功能会随着年龄的增长或者体质、外界条件的变化而逐渐减退,于是可代替人脑记忆功能的电脑、“光脑”相继登台亮相。“光脑”的记忆“细胞”就汇聚在用钆钴(GdCo)合金等存储材料制作的光盘或光卡上,一个菜碟大小的光盘能容纳相当于一个小型图书馆的信息量,一张扑克牌大小的光卡可储存近百万字巨著,储存期可达10年以上。在阳光照射下的物体都会呈现出不同的颜色,如果把物体分割成犹如袅袅轻烟中飘浮的颗粒那样大小,将会出现什么景象?科学家们发现,当物质被分割到它的极限尺寸—— 10^{-9}m (1nm,或称1纳米)的时候,就会出现一些鲜为人知的奇异现象:1g具有这种尺寸的微粒,它的表面积可高达几万平方米;由于表面积增大,活性就会增强,就很容易引起燃烧和爆炸;当把五颜六色的金属分割成纳米级超微细粉末时,由于吸光能力急剧增加而一律变成黑体,它再也不能熠熠生辉了。但是这些超微粒子的奇妙效能并没有因此而减色。把本来不发光的纯氧化铝(Al_2O_3)和纯三氧化二铁(Fe_2O_3)的纳米材料混合在一起,所获得的纳米粉体或细晶材料在蓝绿光波段会出现一个较宽的光致发光带。

正是由于电子材料对人类社会发 展进程的巨 大推动作用,世界各国都将电子材料的研究和开发置于特殊地位,竞相制定发展规划,采取各种措施,力争抢占新材料技术“制高点”。如美国国防部于1991年所提出的20项关键技术中,有5项以材料为主,在其他项目中有2/3也都与材料有关。在海湾战争后仅三个星期,美国白宫发布了美国国家关键技术项目,共6个关键技术领域22个关键技术项目,而新材料技术位居6个关键技术领域之首,并把材料合成与加工、电子和光电子材料、陶瓷等5项列入关键技术之中。日本把发展新材料作为“技术立国”的基础,并把新材料的发展放在与微电子技术同等重要的

地位。在 2000 年以前,日本以高性能陶瓷、用于苛刻环境中高性能材料、非线性光电子材料和超导材料等为研究重点。我国政府历来把电子材料的研究开发一直放在重要位置,半导体材料、光电子材料在研究水平和实际应用方面取得了很大进展;永磁材料、软磁材料和旋磁材料分别在永磁电机、电源变压器磁芯和移相器方面获得广泛应用;介质陶瓷、敏感陶瓷在关键技术方面均有重要突破,有些已达到或优于目前国外同类产品水平。可以预见,随着世界各国都竞相把当代最先进的科学技术用于新型电子材料的研究开发,未来电子材料将会出现日新月异的变化,新原理、新效应、新工艺和新材料的不断涌现,又将带动人类社会的快速发展。

3. 电子材料与现代信息技术

信息技术是一个复杂的多层次多专业的技术体系,粗略地可以分为系统和基础两个层次。属于系统层的一般按功能分,如信息获取、传输、处理、控制、对抗(简称为 5C 技术,即 Collection, Communication, Computing, Control, Countermeasure)等;基础层技术一般按专业分,如微电子、光电子、微波真空电子等。

大规模集成电路的集成度是微电子技术革命的重要标志,它遵循摩尔定律,每大约 18 个月翻一番,预计可延伸到 2010 年。届时,每个芯片可包含 100 亿(10^{10})个元件,面积可达到 10 cm^2 ,作为动态存储器的存储量可达 64 GB,接近理论极限 10^{11} 个元件和 256 GB 的存储量。微处理器芯片的运算速度大约每 5 年提高一个数量级,到本世纪末,每个芯片运算速度可达 $10\sim 100$ 亿次每秒。有人认为,实现运算速度 2000 亿次每秒的单片微处理器在技术上是可能的。与此相适应,每个芯片比特存储量与每 MIPS(兆指令每秒)运算量的成本将呈指数式下降,现在一个 100 兆指令每秒专用数字信号处理芯片只售 5 美元。如果飞机的价格也像微电子器件那样呈指数式下降的话,20 世纪 70 年代初买一块比萨饼的费用在 20 世纪 90 年代就可以买一架波音 747 客机。由于微处理器芯片价格持续下降,构成了它广泛应用的基础。现在,一般家庭、汽车或办公室中就共有 100 多个微处理器在工作,这些微处理器不仅在 PC 机上,而且在电话机、移动电话机、电视机、洗衣机、烘干机、立体声音响、家庭影院等产品上处处可见。一辆高档汽车中包含 20 多种可编程微处理器,一架波音 777 客机含有 100 多万行的计算机程序代码。

通信技术的进步还得力于光子技术的进步。光通信速率(比特每秒)大约每两年翻一番,现在实验室中已达到 10^{12} b/s ,即可将全世界可能传输的全部通信量于同一时刻内在一根光纤中传送,或相当于 1s 内传输 1000 份 30 卷的百科全书。通信速率的提高和通信容量的增大,使光通信成本也不断降低,与 20 世纪 80 年代相比,通信成本降低两个数量级。

信息技术的飞跃发展及其渗透到各行各业的广泛应用,不仅推动了产业革命,而且也深刻改变了人们的工作、学习和生活的方式。信息技术不仅拓宽了人的视觉、听觉等感知范围,而且还渗透到思维领域,减轻或部分替代了人的脑力劳动,提高思维的效率和质量,

实现人的思维能力的延伸,增强人的认知能力。

电子材料是现代信息技术的基础和先导。电子材料的各种物理性能如电导特性、光学特性、磁学特性、介电特性被用于现代信息技术中的信息获取、信息传输、信息处理、信息存储等方面。如各种光电转换半导体材料、各种传感材料已广泛用于信息的获取设备上;硅、砷化镓等半导体材料则是大规模集成电路的核心;用于信息传输的光纤主要采用石英材料;磁性材料可调谐激光器及掺铒光纤放大器(EDFA)的发明更为提高信息高速公路的容量和传输速率奠定了坚实基础。在信息显示技术方面,传统的阴极射线发光材料如 $Y_2O_2S:Eu$ (红色), $ZnS:Ag$ (蓝色), $ZnS:Cu$ (绿色)是阴极射线管(CRT)发光的基本物质,而当今发展异常迅猛的有机液晶材料则对平板显示技术带来了革命性的变化。可以说,现代信息技术的快速发展完全是建立在电子信息材料的快速发展基础之上的,并将随着电子材料的发展而继续发展。

参 考 文 献

- 1 沈能钰,孙同年,余声明,张臣. 现代电子材料技术. 北京:国防工业出版社,2000
- 2 千福熹. 信息材料. 天津:天津大学出版社,2000

第 1 章 电子材料的结构

自然界中的固体物质,按照其内部原子排列形式可分为单晶体、多晶体、非晶体、液晶体、准晶体等多种类型。在这些形态结构中,最基本的形态结构是晶体。本章重点介绍各种典型电子材料晶体的结构和有关规律。

1.1 晶体的主要特征

晶体是结晶状态的固体,自然界中的固体物质绝大多数是晶体物质。1912年,劳埃(Laue)和弗里德里希(Friedrich)提出的X射线衍射方法,验证了阿羽依从理论上推断出的晶体内部结构的特征,即无论晶体的外形如何,构成晶体的分子、原子或离子(称为粒子)在空间的排列是周期性的,有规律的。在研究晶体结构时,我们将粒子作为一个几何点来处理,此时称为质点。换言之,晶体是由许多质点(严格地说是无穷多个质点)在三维空间作周期性排列的固体物质,晶体中质点的排列是远程有序的。

晶体在宏观上表现出各种特性。但晶体的周期性结构使其具有某些共同的特性,可概括为自范性、均一性、对称性、异向性和稳定性等。

- **自范性:**自范性也称自限性,这是晶体具有自发地形成封闭的几何多面体外形,并以此占有空间范围的性质。由于晶体在生长过程中自发地形成晶面,晶面相交成晶棱,晶棱汇聚成顶点,从而形成具有多面体的外形把它们自身封闭起来,与周围的介质分开。自范性是晶体内部粒子规则排列的反映。

- **均一性:**这是指晶体在它的各个不同部分上表现出相同性质的特性,也是晶体内部粒子规则排列的反映。由于晶体内部粒子具有周期性的规则排列,因而在晶体的各个部位取出相同的足够大的体积,其中粒子性质和排列方式应该是和其他部分相同的,从而由此决定的各项宏观性质也应该是相同的。这就是晶体的均一性。

- **异向性:**指晶体的性质在不同的观测方向上而有所差异的特性。晶体内部粒子沿不同方向观测会得到不同的排列情况,例如粒子间的距离就因方向的不同而不同,从而导致在不同方向上表现出不同的宏观性质。晶体的均一性和异向性说明了在晶体的相同方向上具有相同的性质,而在不同的方向上有不同的性质,实际上都是晶体内部粒子规则排列的反映。

- **对称性:**晶体的各向异性并不排除在某些特定方向上可以具有异向同性。这种相同的性质在不同方向或位置上有规律地重复出现的现象就称为对称性。显然,这也是晶体内部粒子规则排列的反映。

● **稳定性:**晶体内部粒子的规则排列是粒子间相互作用引力和斥力达到平衡的结果。即在相同的热力学条件下,晶体的内能是最小的,从而是稳定的。

以上讨论的对象是单晶体。实际上,常见的很多晶体是以多晶体的形态出现的,多晶体是由若干个单晶体杂乱无章聚合形成的晶体,其中包含有大量取向不同的晶粒,于是晶体的各向异性被掩盖了。但研究多晶体性质的基础仍然是全面了解单晶性质。

除此之外,有些物质,如玻璃、石蜡、沥青等,其内部构造只具有粒子短程有序的排列,这类物质称为非晶体,或称玻璃体。1957年出现的液晶材料,其性质介于液体和晶体之间,它们表现出液体的流动性,但又不像真正的液体那样是各向同性的。非晶体、液晶体的结构和晶体有很大的不同,但弄清晶体的结构以后,就很容易理解其他形态的固体的结构了。下面详细讨论一下晶体的结构。

1.1.1 晶体的点阵结构

一切晶体不论其外形和大小如何,其内部质点总是作完全规则有序排列的,即晶体中的质点的排列是按照一定的方式不断地重复的。这种性质称为晶体结构的周期性。晶体中所有基本单元的化学组成相同、空间结构相同、排列取向相同、周围环境相同,将这种基本单位称为基元(motif)。基元可以是单个原子,也可以是一组相同或不同的原子。若将基元抽象为一个几何点,即在基元中任意规定一点,然后在所有其他基元的相同位置也标出一点,这些点的阵列就构成了该晶体的点阵(lattice),如图 1.1 所示,即点阵是用来描述晶体物质中质点的排列方式的。点阵按其阵点分布的情况分为直线点阵(一维点阵)、平面点阵(二维点阵)和空间点阵(三维点阵),如图 1.2 所示。

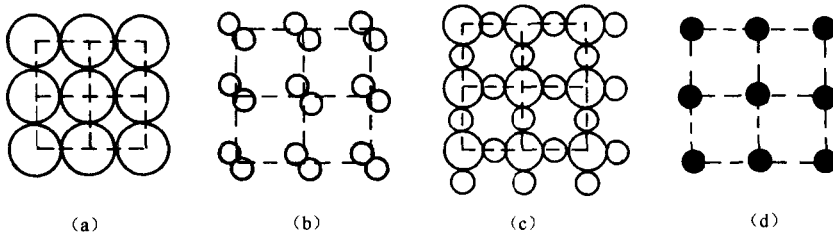


图 1.1 二维周期重复图形及其平面点阵

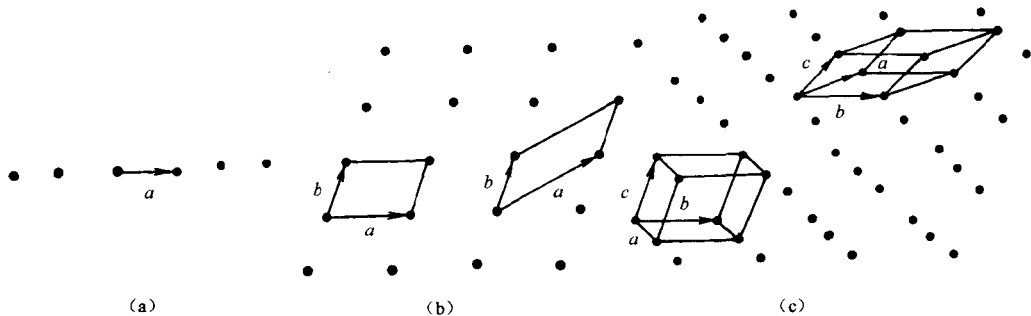


图 1.2 点阵示意图

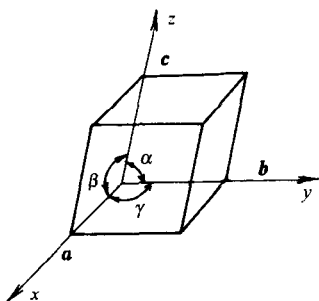


图 1.3 单位晶胞和晶胞常数

各阵点分布在三维空间的点阵,称为空间点阵。在任何晶体的空间点阵中都可以划出一个平行六面体单元,整个晶体可以看作是由这种单元在三维空间紧密堆积而成。平行六面体单元是对抽象的空间点阵而言的,在具体的晶体结构中引入相应的划分单元时,则这样的单元又称为晶胞。晶胞是能反映晶体对称性的最小构造单位,如图 1.3 所示,棱长 a, b, c 表示三个轴方向上的基矢(重复周期), α, β, γ 分别表示基矢间夹角。这六个参数是决定晶胞形状和大小的主要参数,称为晶胞常数(或晶格常数)。

1.1.2 晶体的宏观对称性

对称是指物体相同部分作有规律的重复;对称操作指不改变等同部分内部任何两点距离而使物体中各等同部分调换位置后能恢复原状的操作。对称操作所依据的几何元素亦即在对称操作中保持不动的点、线、面等几何元素成为对称元素。晶体的对称性包括宏观上的旋转对称性和微观上的平移对称性。由于晶体在宏观上有一定大小,排除了平移对称性,因而晶体的宏观对称性只有旋转对称性。而晶体在作旋转对称操作时,空间至少有一点保持不动,所以旋转对称操作一定是点对称操作,旋转对称性一定是点对称性。

为了对点对称操作给以数学描述,需要引入一个坐标系作为参考系。通常采用的坐标系是晶体学惯用坐标系,即以惯用晶胞的轴矢为单位矢,表示为 a, b, c ,而坐标系表示为 $oxyz$ 。描述对称操作的方法有两种:一种方法是在对称操作算符 R 作用下,使空间所有的点都相对于固定的参考轴移动,这称为主动算符;另一种方法是在对称操作算符作用下,使参考轴移动而保持空间中所有的点不动,这称为被动算符。通常采用的方法是前一种。

设有空间一点 $r = xa + yb + zc$,其点坐标可表为 x, y, z ,经某个点对称操作后变到 r' ,点坐标 x', y', z' ,则可用矩阵算式表为

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

或简写为

$$r' = Rr$$

显然,选定坐标系之后,各种点对称操作的矩阵都可以具体写出来。

点对称操作可分为两类:第一类点对称操作是真旋转,被作用的对象没有手性的变化,即没有从右手到左手的变化;第二类点对称操作是像旋转,被作用的对象有手性的变化。

对于第一类点对称操作,总有一个不动的轴(旋转轴)作为它的对称元素。如果空间物体绕这个轴转动 $\alpha = 360^\circ/n$ 之后图形复原,则称此旋转对称轴为 n 次旋转对称轴,简称 n 次旋转轴,称 α 为基转角。

根据晶体对称轴定律,晶体只可能有 1,2,3,4,6 五种旋转轴。实际上,这五种旋转轴可以从空间点阵图像给以证明,因此有时将这一定律称为晶体对称轴定理。五种旋转轴的符号依次为 $1(C_1), 2(C_2), 3(C_3), 4(C_4), 6(C_6)$, 括号前为国际符号,括号内为熊夫利斯符号。

第二类点对称操作是像转操作,这是旋转和反演相结合的操作,即晶体绕某一旋转轴进行 n 次旋转后,对中心定点进行倒反,与此相关联的对称元素称为像转对称轴,简称像转轴。晶体中的像转轴也只有五种,它们的符号依次为 $\bar{1}(S_2), \bar{2}(S_1), \bar{3}(S_6), \bar{4}(S_4), \bar{6}(S_3)$, 括号前为国际符号,括号内为熊夫利斯符号。实际上,一次像转轴 $\bar{1}(S_2)$ 就是反演中心,有时表示为 i ;二次像转轴 $\bar{2}(S_1)$ 就是反映面,有时表为 m ;而 $\bar{3}$ 和 $\bar{6}$ 是不独立的,它们可以分解为另外两个独立的对称操作: $\bar{3} = 3 + i, \bar{6} = 3 + m$ 。

以上点对称操作共有 10 种,但其中独立的只有 8 种,即 1,2,3,4,6, $i,m,\bar{4}$ 。任何晶体所具有的对称操作都是由这 8 种点对称操作组合而成的。这 10 种对称操作如图 1.4 所示。

点对称操作的集合构成群,称为点群。由于周期性制约和封闭的规则几何外形,对称元素的组合必须遵循一定的规律,即组合后形成的对称元素必相交于一点,且不能有与点阵不相容的对称元素,因此可能组合的数目是有限的。晶体学点群共有 32 种,称为 32 晶体学点群。每一个点群代表着一种对称类型,任何一个晶体所具有的对称类型必为这 32 种对称类型之一。附表列出了 32 种点群的类型及其标记符号。这 32 种对称类型分属于 7 种晶系。7 种晶系及其晶胞常数示意图如图 1.5 所示(假设在同一坐标系下)。

1855 年,法国结晶学家布拉菲(Bravais)用数学方法证实,所有晶体的空间点阵,都是由 14 种具有特征的平行六面体单胞重复组成,这种单胞称为布拉菲原胞,也称布拉菲空间格子。图 1.6 为 14 种布拉菲空间格子的示意图。其中六方晶系和三方晶系的单胞轴之间有相同的关系,因此,三方晶系也可以表示为六方晶系,晶胞常数与六方晶系相同。

1.1.3 晶体的微观对称性

晶体结构中的微观对称具有下列 3 个特点:

①在晶体结构中任何一种微观对称元素不仅具有方向性,而且具有严格的位置。完全相同的对称元素在空间按照晶体的空间点阵规律互相平行排列,数目无限。

②在微观对称操作中,除了操作具有在宏观对称操作中的旋转、反映、倒反外,还有平移操作。平移操作与其他对称操作联合操作的结果,将产生无限图形所特有的微观对称元素:平移轴、螺旋轴和滑移面。

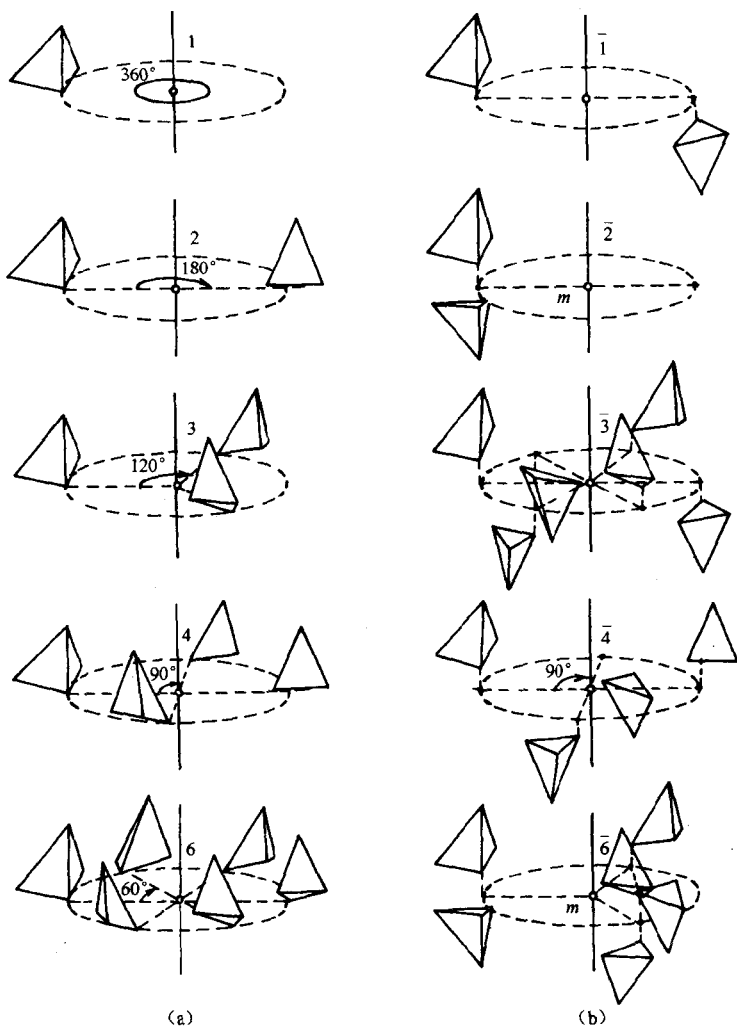


图 1.4 10 种对称操作示意图

● **平移轴**。平移轴是一条假想的直线,晶体结构沿此直线移动一个或数个结点间距时,结构中每个质点都与完全相同的质点重合,整个结构自相重合。这个操作称为平移操作。

● **螺旋轴**。螺旋轴是晶体结构中的一条假想的直线,晶体结构围绕此直线旋转一定角度后再沿此直线方向平移一定的距离时,结构中每个质点都与完全相同的质点重合,整个结构自相重合。这个对称操作作为旋转加平移的操作,与操作的顺序无关。螺旋轴如同宏观对称操作中的旋转轴一样,必须满足晶体的对称轴定理。

● **滑移面**。滑移面是晶体结构中的一个假想的平面,晶体结构对此平面进行镜面操