

晶体物理

蒋民华 编

山东科学技术出版社

晶 体 物 理

蒋民华 编

山东科学技术出版社

一九八〇年·济南

内 容 简 介

本书是编者根据几年来在山东大学讲授的晶体物理讲义修改补充而成。本书在晶体学和张量的基础上,系统叙述了晶体的力学、电学、光学、电光效应和非线性光学性质,同时对有关晶体材料也作了介绍和评述。

本书可作为高等院校有关专业的教材,也可供从事晶体材料和晶体器件研制工作的科技人员自学、参考。

晶 体 物 理

蒋民华 编

*

山东科学技术出版社出版
山东省新华书店发行
山东新华印刷厂潍坊厂印刷

*

787×1092毫米32开本 17.25印张 1插页 329千字

1980年12月第1版 1980年12月第1次印刷

印数: 1—2,000

书号 15195·77 定价 1.85元

前 言

随着科学技术的发展,用晶体制成的各种声—光—热—电—磁—力固体器件获得越来越广泛的应用,新的功能晶体材料不断涌现,对固态晶体材料物理性质的研究日益重要。从事晶体材料和晶体器件研制工作的科技人员,都需要了解如何描述、测量和应用晶体的物理性质,了解晶体物理性质与晶体对称性的关系以及各种物理性质之间的关系等基本知识;而国内迄今还没有一本系统叙述晶体物理性质的书籍。为了满足专业教学和广大科技工作者的需要,编者在山东大学开设的晶体物理课程讲义的基础上,编写了《晶体物理》一书。

本书在内容上作如下编排:第一章简述晶体物理所需要的晶体学基础;第二章系统、简要地叙述张量基础;第三章到第七章分别讲述晶体的力学、电学、光学以及电光效应和非线性光学性质。鉴于晶体在光电子学方面的应用发展很快,本书以后三章为重点。对于晶体的磁学、半导体性质以及各种性质之间的热力学关系等问题,本书中未涉及。为了使本书具有系统性和实用性,在系统阐述晶体各种物理性质的同时,还对其有关应用技术和相应的晶体材料作一评述,并收集了一些有关数据,以供查阅和参考。

邵宗书、王民、徐斌同志参加了本书有关章节的修改工作，并协助校阅了初稿。本书在编写过程中得到了山东大学科研处、山东大学晶体材料研究所以及兄弟单位有关同志的鼓励和支持，在此表示感谢。

编 者

一九八〇年五月于山东大学

目 录

第一章 晶体学基础	1
第一节 晶体	1
第二节 晶体的对称性	19
第三节 坐标轴的选择规则	28
第二章 张量基础	37
第一节 张量的基本知识	37
第二节 二阶张量	54
第三节 三阶张量和四阶张量	69
第四节 晶体对称性对晶体性质的影响	71
第三章 晶体的力学性质	78
第一节 应力与应力张量	78
第二节 应变张量	86
第三节 晶体的弹性	101
第四章 晶体的电学性质	121
第一节 晶体的介电性质	122
第二节 晶体的压电性质	134
第三节 晶体的热释电性质	162
第四节 晶体的铁电性质	172
第五章 晶体的光学性质	202
第一节 晶体中的光波	203

第二节	光率体和折射率面	224
第三节	晶体中的光路	258
第四节	偏振光的干涉	278
第五节	晶体的旋光性	303
第六章	晶体的电光效应和弹光效应	318
第一节	电光效应的基本原理	318
第二节	一次电光效应	325
第三节	二次电光效应	374
第四节	电光效应的应用	379
第五节	电光晶体材料	404
第六节	弹光效应	421
第七章	晶体的非线性光学效应	443
第一节	非线性光学效应和非线性光学系数	443
第二节	位相匹配	458
第三节	光混频和参量振荡	486
第四节	非线性光学材料	494
附录 I	坐标变换、对称变换和张量变换的 表达式	507
附录 II	晶体物理性质矩阵表	528
附录 III	证明利用光率体可确定晶体中共波 法线的两个偏振光波	537
附录 IV	斜入射时折射非常光波的折射角公 式的证明	541
主要参考书		546

第一章 晶体学基础

在现代科学仪器和装置中，我们经常遇到由各种天然或人工晶体制成的晶体器件。这些晶体一般都具有规则、对称的外形。它们的许多物理性质常常与方向有关，而且受到晶体对称性的制约。要了解晶体的物理性质，需要具备晶体学基础知识，特别是与晶体的各向异性和对称性有关的知识。为此，首先介绍一下晶体的本质。

第一节 晶 体

一、晶体的点阵构造和晶胞

晶体与气体、液体以及非晶质固体的本质区别是结构上的长程有序。晶体是由构造基元(原子、原子团或离子团)近似无限地、周期性地重复排列构成的。

晶体结构的长程有序规律，可以用点阵构造来描述。图1-1是一种假想的二维晶体结构的示意图。该晶体是由完全相同*的无数个构造基元，在平面内作近似无限地、周期性排列构成的。由于构造基元是完全相同的，可作如下抽象：在

* 不仅构造基元的组成相同，而且在晶体中取向也相同。

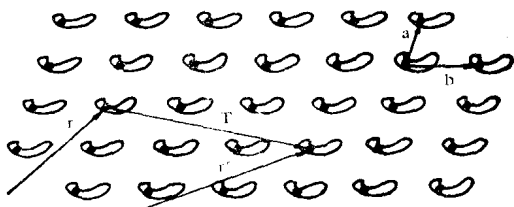


图 1—1 一种假想的蛋白质分子晶体的二维图象

一个构造基元中任选一个几何点(如构造基元的中心), 把结构中所有这样的几何点都找出来, 这些点显然是等同的, 把它称为阵点。这些阵点的空间排列就组成了空间点阵或空间格子(简称点阵或格子)。通常晶体是三维的, 因此抽象为三维的空间点阵。在点阵中, 可以从任意一个阵点出发, 向它邻近的阵点作出三个不相平行的矢量 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$ (图 1—1 中只有 $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$)。这三个矢量就是点阵中阵点在这些方向上的重复周期。也就是说, 从点阵中任意一个阵点出发, 以这三个矢量为重复周期, 可以作出点阵中所有的阵点。这三个矢量称为阵点或构造基元的平移基矢(简称基矢)。

点阵结构可以用数学式子来描述。在空间任取一个坐标系, 如果该坐标系中每个阵点的位置可以用矢径 $\mathbf{r}$ 来描述, 则点阵中任两个阵点的矢径一定存在如下的关系:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} = \mathbf{r} + \mathbf{T} \quad (1-1)$$

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (1-2)$$

式中: u , v , w 为任意整数; $\mathbf{T}$ 为平移矢量, 它是基矢的线性组合。在图 1—1 中, 联系 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{r}'$ 的平移矢量 $\mathbf{T} = -\mathbf{a} + 3\mathbf{b}$ 。(1—1)式称为空间点阵定义式, 满足该式的空间所有点

就组成了一个点阵。

综上所述，点阵是晶体结构的数学抽象，它与构造基元和晶体结构之间的关系可表示为：

$$\text{点阵} + \text{构造基元} = \text{晶体结构} \quad (1-3)$$

正如图 1—2 所示的那样，任何一种具体的晶体结构，都可以看成是由某种具体的构造基元配置在一定点阵的阵点上构成的。或者说，晶体中的构造基元是按一定的空间点阵中阵点配置的规律排列的，而且这些基元在组成、排列和取向上都是完全一致的。

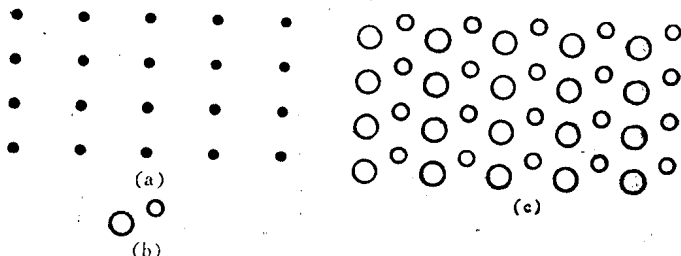


图 1—2 点阵与晶体结构

(a)点阵；(b)构造基元；(c)晶体结构

各种晶体构造基元的组成可以有很大的差别，构造基元可以是单个原子(如许多金属晶体)；也可以是两种不同的离子(图 1—2)；还可以是包含成千上万个原子的大分子(如蛋白质)。各种晶体的构造基元本身的对称性也可以有很大的差别，有高度对称的球状原子或完全不对称的大分子。

如果把坐标原点选在构造基元所在的阵点上，则该基元中某一原子 j 的中心位置可以用下式描述：

$$\mathbf{r}_i = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c} \quad (1-4)$$

式中： $\mathbf{r}_i$ 为原子 i 的位矢； x_i, y_i, z_i 为原子 i 的点坐标或分数坐标（一般 $0 \leq x_i, y_i, z_i \leq 1$ ）。

以点阵中三个线性无关的平移基矢为棱，可以构成单位平行六面体。通常，把满足 (1-1) 式要求的基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 称为素矢量*，由素矢量为棱构成的单位平行六面体，称为素单位或素胞。素单位经适当平移可以充满所有空间。所以，空间点阵也可以看成是阵点仅位于其角顶上的无数个素单位平行叠置而成的空间格子（图 1-3）。由于每个阵点为周围八个同样的素单位所共有，所以每个素单位只包含一个阵点。

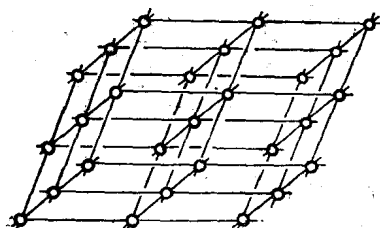


图 1-3 素单位构成的空间点阵

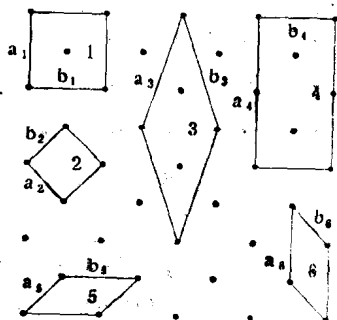


图 1-4 平面点阵中的素单位和复单位

1, 3, 4—复单位；2, 5, 6—素单位

正如平面点阵中的基矢可以有不同的选取方式一样（图 1-4），空间点阵中基矢的选取方式也是无限多的，因此有无限多形状不同的单位平行六面体。如果除了角顶有阵点外，

* 若 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 为非素矢量，则 (1-1) 式中的 u, v, w 会出现分数值。

在面中心、体中心或其它位置上也有阵点，这样的平行六面体称为复单位。

晶体学中，通常把单位平行六面体的三个基矢选作坐标轴，分别用 a , b , c 或 X , Y , Z 表示。它们的方向定义为： c (Z) 轴位于竖直方向，自原点趋向上方为正方向； b (Y) 轴位于水平方向，自原点趋向右方为正方向； a (X) 轴位于前后方向，自原点趋向前方为正方向，如图 1—5 所示。它们的轴单位分别为 a_0 , b_0 , c_0 ，轴单位正好是单位平行六面体的三个棱长，表示 a , b , c

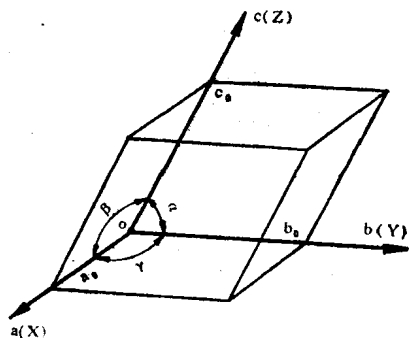


图 1—5 点阵参数(格子参数)

方向的重复周期。各轴间的夹角（称为轴角）按以下方式用希腊字母表示：

$$\text{角 } \widehat{ab} = \gamma$$

$$\text{角 } \widehat{bc} = \alpha$$

$$\text{角 } \widehat{ca} = \beta$$

a_0 , b_0 , c_0 , α , β , γ 是表征单位平行六面体形状和大小的一组参数，称为点阵参数或格子参数。

由于受到空间点阵对称性的限制，晶体结构的空間点阵只能有十四种类型。与此相应，有十四种平行六面体单位（有的是素单位，有的是复单位），称为十四种布拉维 (Braujis)

格子。若以点阵参数为表征，这十四种平行六面体可以归纳为图 1—6 所示的七种类型。这七种类型是与七种晶系（见本章第二节）相对应的。每种类型的点阵参数均在图下方标出。

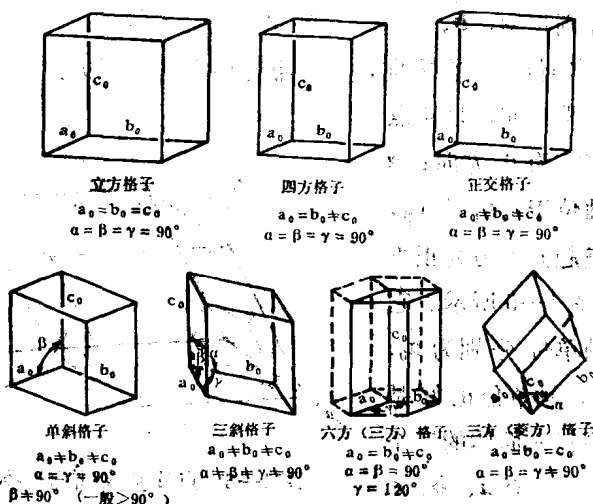


图 1—6 单位平行六面体的七种类型及其点阵参数

与 (1—3) 式相应，则有：

单位平行六面体 + 构造基元 = 晶胞(或单胞)

所以，晶胞是能反映整个晶体结构特征的最小单位。晶胞中与单位平行六面体坐标轴相应的轴，称为晶轴；相应的参数称为晶胞参数。与素单位对应的晶胞只包含一个构造基元；与复单位对应的晶胞则含有一个以上的构造基元。晶胞内原子的坐标全部用分数坐标表示。

综上所述，晶体是构造基元按空间点阵规律排列形成的。

尽管由于空间点阵类型的不同和构造基元的差别，造成了无数种不同的具体晶体结构，但是空间点阵规律仍是一切晶体所共同遵循的。

严格地说，上述定义只适用于理想晶体。理想晶体在空间上是无限的，其点阵构造应是完整的。但实际晶体不仅是有限的，而且存在着各种缺陷，如空位（点缺陷）、位错（线缺陷）和层错（面缺陷）等。这些缺陷都不同程度地破坏了晶体构造的周期性。所以，实际晶体并不符合空间点阵规律。但考虑到实际晶体的尺寸远比晶体内部质点的重复周期大得多，缺陷造成的偏差有的只是局部性的，有的则微乎其微。因此，在大多数情况下，空间点阵规律对实际晶体仍然是适用的。

二、晶体的通性

结构不同的晶体，不但外形不同，而且在性质上也有很大差别。例如，金刚石具有高硬度，方解石具有良好的解理性，水晶有压电性等。除了晶体各自的特性外，各类晶体还具有一些仅仅与晶体的空间点阵规律有关的基本性质，称为晶体的通性。晶体的通性可概括如下：

1. 自限性（自范性）

晶体具有自发地形成封闭几何多面体的特性，称为自限性。这是晶体内部点阵构造在宏观形态上的反映。

在任一空间点阵中，分布在同一直线上的阵点构成行列（或直线点阵）；分布在同一平面上的阵点构成面网（或平面点阵）。晶体发生与成长的过程，实质上是构造基元按照空间

点阵规律进行排列和堆砌的过程，也可看成是由构造基元组

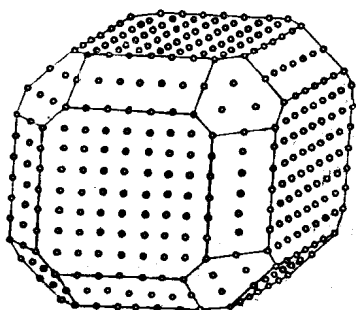


图 1—7 结晶多面体与点阵构造

成的各个面网在不同方向平行推移的过程。正如图 1—7 所示的那样，在晶体生长的每一瞬间，最外层的面网、相邻面网相交处的公共行列以及面网或行列相叠处的公共点（阵点），就分别对应于构成晶体几何外形的面（晶面）、线（晶棱）以及点（晶

顶）。可以证明，它们的数目满足如下关系：

$$\text{晶面数} + \text{晶顶数} = \text{晶棱数} + 2 \quad (1-5)$$

应该指出，在相同的物理化学条件下形成的同一种晶体，其多面体外形（各晶面的数目和相对大小）可能因生长环境的影响而有差别，但其相应的两个晶面之间的夹角总是恒定的。这一规律称为晶面角守恒定律。

从晶体的点阵构造出发，也很容易解释这个定律。在相同条件下形成的同种晶体，必然具有完全相同的空间点阵构造。而晶面是微观面网在晶体外形上的宏观反映。同种格子构造中，对应面网间的夹角是相等的（图 1—8），因此同种晶体的对应晶面间夹角必然相等。

从理论上讲，晶体的自限性并不存在任何例外。但实际晶体形成时，由于受到生长条件或生长空间（容器的形状）的限制，往往不一定能表现出规则的几何多面体外形，如从熔

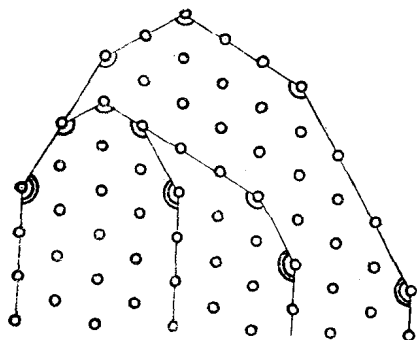


图 1—8 面角守恒定律示意图

体中生长的人工晶体就是这样。

2. 均匀性

在宏观观察中（包括测定各种宏观物理性质的试验），由于仪器分辨能力的限制，观察具有统计性，晶体中构造基元排列的不连续性被掩盖了。因此，测得的性质必然是一个统计平均的结果。在晶体中，所有构造基元都是按点阵规律周期性排列的。如果在晶体的不同部位，从彼此平行的、相同方向上进行观察，则在该方向上所有构造基元的取向和间距都是一样的（图 1—9）。所以，晶体在相同方向上的宏观性质与观察的具体位置无

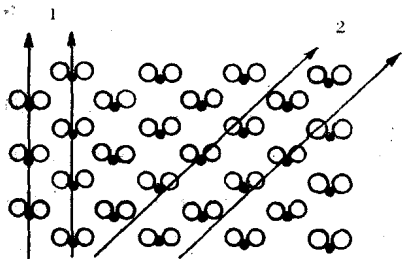


图 1—9 晶体的均匀性和各向异性

关。也就是说，晶体在不同部位上具有相同性质，这就是晶

体的均匀性。

3. 各向异性

晶体因方向不同而表现出性质差异的特性，称为晶体的各向异性。例如，方解石和云母的解理总是沿着一定方向发生；铌酸锶钡(SBN)和硫酸甘氨酸(TGS)晶体在极轴方向上才有热释电性等。

各向异性是晶体区别于非晶质体的重要特性。在非晶质体中，由于构造基元的排列和取向是无规则的，即使构造基元本身很不对称，统计平均的结果，在不同部位、不同方向上的性质都是相同的。

在晶体中，构造基元是按点阵规律排列的，晶体不同部位构造基元的排列和取向是完全一致的，这就是晶体结构上的均匀性。另外，在晶体的不同方向，构造基元的排列一般是不相同的（如图1—9中方向1和方向2）。因此，在这些方向上晶体的性质就不同，这就是晶体的各向异性。晶体的均匀性和各向异性是晶体点阵结构在宏观性质上表现出来的两个侧面。

从本质上来说，晶体的物理性质是各向异性的，如光的传播、弹性、硬度、电导率、压电性、热释电性、非线性光学性质等，都有方向性，一般需要用矢量或张量来描述。对这些性质来说，晶体是各向异性体。但是，晶体的某些性质却是各向同性的，如晶体的密度、立方晶系晶体的介电常数、电导率、折射率等。

4. 对称性