

凝聚态物理学丛书

张克从 著

近代晶体学基础

下册



科学出版社

凝聚态物理学丛书

近代晶体学基础

下册

张克从 著

科学出版社

1987

内 容 简 介

本书是作者根据多年来的教学、科研的实践和成果总结编写而成的。本书系统地论述了晶体和晶体学、晶体点阵、晶体对称群、晶体键合、晶体结构、晶体外形、晶体的射线衍射效应和应用、晶体缺陷、晶体生长、晶体的物理性质和晶体材料在新技术中的应用等。

全书共十二章，分上、下册出版，前六章为上册，后六章为下册。本书可供从事晶体生长、晶体物理、晶体化学、材料科学等研究、教学和应用的科技人员及大专院校有关专业的师生参考。

凝聚态物理学丛书

近代晶体学基础

下 册

张 克 从 著

责任编辑 李义发

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年2月第 一 版	开本：850×1168 1/32
1987年2月第一次印刷	印张：9 3/4
印数：精 1—1,300	插页：精 2
平 1—1,750	字数：249,000

统一书号：13031·3409

本社书号：5019·13—4

定 价：布面精装 3.85 元
平 装 2.75 元

科技新书目：134-精 37 平 38

GF53/e9

《凝聚态物理学丛书》出版说明

以固体物理学为主干的凝聚态物理学，通过半个世纪以来的迅速发展，已经成为当今物理学中内容最丰富、应用最广泛、集中人力最多的分支学科。从历史的发展来看，凝聚态物理学无非是固体物理学的向外延拓。由于近年来固体物理学的基本概念和实验技术在许多非固体材料中的应用也卓有成效，所以人们乐于采用范围更加广泛的“凝聚态物理学”这一名称。

凝聚态物理学是研究凝聚态物质的微观结构、运动状态、物理性质及其相互关系的科学。诸如晶体学、金属物理学、半导体物理学、磁学、电介质物理学、低温物理学、高压物理学、发光学以及近期发展起来的表面物理学、非晶态物理学、液晶物理学、高分子物理学及低维固体物理学等都是属于它的分支学科，而且新的分支尚在不断进发。还有，凝聚态物理学的概念、方法和技术还在向相邻的学科渗透，有力地促进了材料科学、化学物理学、生物物理学和地球物理学等广义学科的发展。

研究凝聚态物质本身的性质和它在各种外界条件(如力、热、光、气、电、磁、各种微观粒子束的辐照乃至各种极端条件)下发生的变化，常常可以发现多种多样的物理现象和效应，揭示出新的规律，形成新的概念，彼此层出不穷，内容丰富多彩，这些既体现了多粒子体系的复杂性，又反映了物质结构概念上的统一性。所有这一切不仅对人们的智力提出了强有力的挑战，更重要的是，这些规律往往和生产实践有着密切的联系，在应用、开发上富有潜力，有可能开辟出新的技术领域，为新材料、元件、器件的研制和发展，提供牢固的物理基础。凝聚态物理学的发展，导致了一系列重要的技术突破和变革，对社会和科学技术的发展将发生深远的影响。

为了适应世界正在兴起的新技术革命的需要，促进凝聚态物

理学的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,我们特组织了这套《凝聚态物理学丛书》,希望它的出版将有助于推动我国凝聚态物理学的发展,为我国的四化建设做出贡献。

主 编: 葛庭燧

副主编: 冯 端

前 言

当前,世界正面临着—场新技术革命。无论哪个国家,都要碰到能源、材料和信息问题。信息能反映人们的思想、社会存在和科学技术的发展等;能源既是人类生活的基础,也是每个国家的经济、科学技术发展的基础;材料是决定科学技术发展的关键之一,材料的种类和性能的优劣直接影响到科学技术发展的深度与广度。

材料所以能够日新月异地发展,并形成—门新兴学科——材料科学,这在很大程度上得力于晶体在微观尺度上的结构理论所提供的知识与观点。

在人类历史上,人们很早就发现了晶体,但在早期,人们只能通过观察晶体外形去探测其组成与结构。自从1912年德国科学家劳厄(M. von Laue)发现晶体的X射线衍射现象以来,人们对晶体的研究经历了从宏观到微观的更深层次的发展阶段,并用实验方法证明了晶体结构的几何理论和原子在晶体结构中作点阵式的周期性排列等。在发现晶体的X射线衍射现象以前,物质的固体状态是各种状态中最不易处理的状态,但在发现衍射现象以后,物质的晶态则成为测定其结构或原子不同层次上相互作用的不可缺少的条件。

由于晶体的X射线衍射现象的发现,在晶体学中形成了X射线晶体学。几十年来,通过X射线对晶体结构的测定,积累了大量的结构数据,总结出了原子间的键长、键角及其变异规律,分子结构的知识主要来源于X射线晶体学,特别是近年来,晶体结构的测定设备改进与发展很快,当把晶体的X射线衍射与电子计算机等新技术相结合后,晶体结构测定的精度、速度和广度大为提高,过去技术工作中的经验解法,由于有了高精度的结构数据,就

可由理论计算来代替了。同时，由于测定生物大分子晶体结构的效率的显著提高，促成 X 射线晶体学与分子生物学的关系变得更为密切。

近代晶体学向化学渗透的结果便形成了晶体化学。它的任务在于研究化合物或单质晶体中的原子、离子的分布规律，研究晶体的组成、结构及其物理化学性质之间的联系和晶体结构的变异规律等。利用晶体化学的原理，对晶体进行改性工作，这在晶体材料的应用中有着比较重要的现实意义。

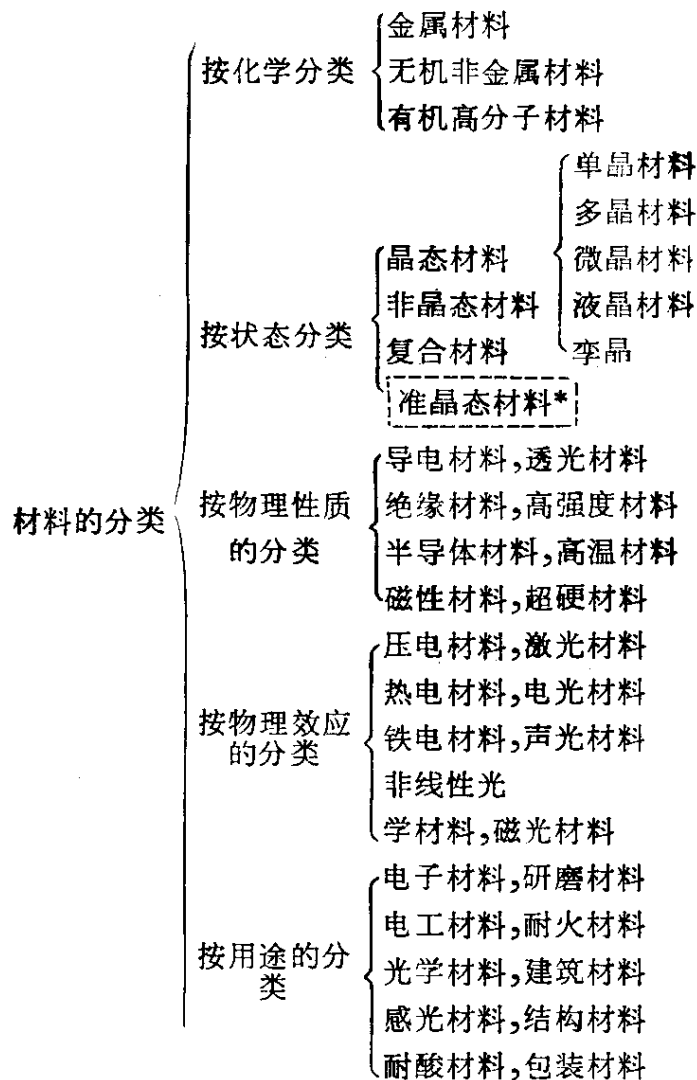
近几十年来，随着近代科学技术的发展，晶体学已成为固体科学的基础，固体物理成了固体理论发展的基础。同时，用晶体制成的各种电、磁、光、热与力等敏感功能器件的应用范围越来越广，各种各样的新功能晶体材料不断涌现，所有这些都促进了晶体物理的向前发展。

晶体的物理性能与其结构缺陷有着密切的关系，晶体结构缺陷的基础是点阵结构，晶体结构缺陷的发生、变化等是以其所在的基质晶体结构为基础的。这些使晶体的某些动态行为(如晶体导电、扩散、生长、强度以及反应性能等)明显地偏离了理想晶态，这就是晶体结构敏感性能的来源与其关键的所在之处。

材料的种类繁多，详细的分类见表 I。任何一种材料，都有其组成、结构、性能及其相互关系，都有其形成的规律，因此，对于任何一种材料都可以采用近代晶体学的观点与方法来加以分析和处理。

关于晶体材料的研制和发展，目前除对现有晶体材料进行工业生产、改性和扩大品种等等之外，在全世界范围内，现在的主要发展方向是，由研制晶体材料扩展到研制非晶态材料；由研制棒状或块状单晶材料逐渐转向研制薄膜晶体材料；由研究完整晶体到逐渐重视研究晶体缺陷；由研究通常的晶格转向研究半导体和金属的超晶格；由简单配比组分、且较易生长的晶体转向多组分、且较难生长的晶体；由研究单一功能晶体转向研究多功能晶体；由研究晶体的体内性质转向研究晶体的表面性质；由研究高对称性晶

表1 材料的分类



* 准晶态是近一、两年来利用快冷技术发现的,这一新的发现将对凝聚态物理学发生重大的影响,它将导致对现有的固体量子理论的重新评述。可以预期,在不久的将来,将有可能研制出准晶态材料,从而将导致又一门新兴分支学科的诞生,即准晶态材料与物理。

体转向研究低对称性晶体;在研究范围方面,由无机晶体扩大到一般有机晶体和有机高分子晶体等等。

一般来说,晶体材料属于较为贵重的材料,用量不大,但功能显著。可以肯定地说,近代一切尖端科学技术的发展,在很大程度上取决于晶体材料的种类、性能以及它们是否能适应这些尖端技术不断提出的各种高、精、尖的技术要求。

生物大分子体系的结构、功能和信息,这三者是相互关联的。在本世纪五十年代逐步建立起了分子生物学,这要归功于生物大

分子(核酸盐、蛋白质等)晶体结构的 X 射线测定结果。

晶体学既是一门比较古老的基础学科，但同时又是一门正在发展中的学科，从经典晶体学发展到近代晶体学。各学科之间相互渗透，相互促进，因而促进了多种学科和技术的全面发展。

本书作者张克从同志多年来从事晶体学教学和晶体生长的科研工作，主编过《晶体生长》(科学出版社，1981年)等书。他是读者熟悉的著者之一。作者为了更好、更快地发展晶体生长和晶体材料等学科，花费了大量的精力和时间，承担本书的编写任务，使本书得与广大读者见面，这是一件非常令人高兴的事。

更值得指出的是，作者在编写的过程中，克服重重困难，努力奋斗，终于在较短时间内完成了这项艰巨的任务，以自己的实际行动为振兴中华作出贡献，这种精神更是令人钦佩的。

吴乾章

一九八五年八月

目 录

上 册

- 第一章 晶体与晶体学
- 第二章 晶体点阵
- 第三章 晶体对称群
- 第四章 晶体键合
- 第五章 晶体结构
- 第六章 晶体外形

下 册

第七章 晶体的衍射效应及其应用.....	1
§ 7.1 晶体衍射几何学.....	1
7.1.1 劳厄衍射方程	2
7.1.2 布喇格反射公式	4
7.1.3 厄瓦耳作图法	5
§ 7.2 晶体对 X 射线的衍射强度.....	7
7.2.1 结构因子计算举例	11
7.2.2 晶体的对称性与其衍射的关系	15
§ 7.3 衍射数据的收集方法.....	15
7.3.1 X 射线照相法	15
7.3.2 衍射仪法	18
§ 7.4 晶胞常数的精确测定.....	21
§ 7.5 物相的 X 射线分析	22
§ 7.6 结晶相图的 X 射线测量.....	24

§ 7.7 X 射线形貌术·····	28
7.7.1 X 射线形貌术的实验方法·····	29
7.7.2 衍衬象·····	33
§ 7.8 电子衍射·····	35
7.8.1 电子波的性质·····	36
7.8.2 厄瓦耳作图法和布喇格近似公式·····	37
7.8.3 电子衍射仪与扫描电子衍射仪·····	38
7.8.4 电子衍射图象的对称性·····	39
7.8.5 电子衍射的特点及其应用·····	40
§ 7.9 中子衍射·····	41
7.9.1 中子衍射原理·····	42
7.9.2 中子衍射实验装置及其应用·····	44
参考文献·····	48
第八章 晶体缺陷 ·····	49
§ 8.1 晶体的点缺陷·····	49
8.1.1 热缺陷·····	49
8.1.2 杂质缺陷·····	51
8.1.3 色心·····	52
8.1.4 不定比化合物中的缺陷·····	54
§ 8.2 晶体中的线缺陷——位错·····	58
8.2.1 位错的类型·····	59
8.2.2 伯格斯矢量·····	61
8.2.3 位错的起源·····	64
§ 8.3 晶体中的面缺陷·····	65
8.3.1 平移界面·····	65
8.3.2 孪晶界面·····	67
8.3.3 亚晶界和相界·····	69
§ 8.4 人工晶体中常遇到的一些宏观和亚微观缺陷·····	71
8.4.1 包裹体·····	71
8.4.2 胞状组织·····	71
8.4.3 晶体的生长条纹·····	72
8.4.4 开裂·····	73

8.4.5	晶体的楔化	73
8.4.6	生长扇形界缺陷	74
	参考文献	75
第九章	晶体生长	76
§ 9.1	相平衡与相图	76
9.1.1	相平衡	76
9.1.2	相图	77
§ 9.2	相变的驱动力	81
9.2.1	汽体-晶体体系	81
9.2.2	溶液-晶体体系	82
9.2.3	熔体-晶体体系	83
§ 9.3	均匀成核	84
9.3.1	晶核的临界半径及其形成功	85
9.3.2	成核速率	87
9.3.3	研究均匀成核的局限性	89
§ 9.4	非均匀成核	89
9.4.1	非均匀成核的形成功及其临界晶核	90
9.4.2	非均匀成核速率	92
9.4.3	成核的原子理论	93
9.4.4	非均匀成核的应用	94
§ 9.5	晶体生长的输运过程	95
9.5.1	热量输运	95
9.5.2	质量输运	95
9.5.3	动量输运	96
9.5.4	对流扩散	96
9.5.5	对流传热	97
§ 9.6	边界层理论	97
9.6.1	Noyes-Nernst 扩散层	98
9.6.2	速度边界层	98
9.6.3	溶质边界层	100
9.6.4	温度边界层	101
9.6.5	湍流和强迫对流	103

9.6.6	晶体生长界面的有效分凝效应	104
§ 9.7	界面结构理论模型	105
9.7.1	考塞耳模型	105
9.7.2	夫兰克模型	106
9.7.3	杰克逊模型	107
9.7.4	特姆金模型	107
9.7.5	卡恩模型	108
9.7.6	界面平衡结构的电子计算机模拟	109
§ 9.8	晶体生长动力学	110
9.8.1	光滑面的生长	111
9.8.2	螺旋位错生长	113
9.8.3	粗糙面的生长	115
9.8.4	杂质对晶体生长的影响	117
9.8.5	晶体生长形态	118
§ 9.9	单晶体生长方法	119
9.9.1	从熔体中生长单晶体	119
9.9.2	从溶液中生长单晶体	123
9.9.3	从汽相中生长单晶体	130
9.9.4	高温高压法	132
	参考文献	133
第十章	晶体的力学、热学、电学、磁学和声学性质	134
§ 10.1	张量基础知识	135
10.1.1	张量的定义	135
10.1.2	张量的变换定律	138
10.1.3	张量的几何表示法	143
§ 10.2	晶体对称性对晶体物理性质的影响	145
10.2.1	诺埃曼原则	145
10.2.2	晶体的对称性对其物理性质的影响	146
§ 10.3	晶体物理性质的相互关系	149
10.3.1	主效应	151
10.3.2	耦合效应	152
10.3.3	各效应之间的相互联系	153

§ 10.4	晶体的力学性质	157
10.4.1	晶体的弹性性质	158
10.4.2	晶体的范性性质	169
10.4.3	晶体的解理性	171
10.4.4	晶体的硬度	172
§ 10.5	晶体的热膨胀	173
§ 10.6	晶体的介电性质	175
10.6.1	电极化	175
10.6.2	晶体的介质极化率和介电常数	176
10.6.3	极化弛豫和介质损耗	178
§ 10.7	晶体的压电性质	180
10.7.1	压电系数(压电模量)	180
10.7.2	晶体的切型与压电性能	182
10.7.3	压电晶体	184
§ 10.8	晶体的热释电性质	185
10.8.1	热释电晶体的结构特点	186
10.8.2	热释电探测器对晶体材料的要求	187
10.8.3	热释电晶体	189
§ 10.9	晶体的铁电性质	193
10.9.1	电滞回线	193
10.9.2	铁电晶体的居里温度 T_c	194
10.9.3	铁电晶体相变的微观机制	196
10.9.4	铁电晶体的分类	201
10.9.5	反铁电晶体	202
§ 10.10	晶体的磁性	202
10.10.1	晶体的磁性来源	203
10.10.2	磁致伸缩与磁弹性能	204
10.10.3	磁光效应	206
10.10.4	磁记录晶体材料	208
§ 10.11	晶体的声学性质	210
10.11.1	压电晶体的声表面波	211
10.11.2	声表面波器件所采用的压电晶体材料	212

参考文献	213
第十一章 晶体的光学性质	215
§ 11.1 晶体光学基础	215
11.1.1 光在晶体中的传播特性	216
11.1.2 晶体中的双折射现象	218
11.1.3 光率体和折射率面	218
11.1.4 晶体折射率的色散	228
§ 11.2 晶体的电光效应	230
11.2.1 线性电光效应	230
11.2.2 二次电光效应	231
11.2.3 电光效应所引起的光率体的畸变	232
11.2.4 电光晶体的半波电压	236
11.2.5 电光晶体材料	239
§ 11.3 晶体的弹光效应与声光效应	241
11.3.1 弹光效应	242
11.3.2 声光效应	244
11.3.3 声光晶体	246
§ 11.4 晶体的非线性光学效应	249
11.4.1 二次谐波的发生	249
11.4.2 非线性极化与倍频系数	249
11.4.3 晶体的位相匹配	254
11.4.4 单轴晶的位相匹配	256
11.4.5 双轴晶的位相匹配	259
11.4.6 非线性光学晶体材料	259
参考文献	261
第十二章 晶体材料在新技术中的应用	263
§ 12.1 半导体晶体材料的应用	263
§ 12.2 压电晶体材料的应用	265
§ 12.3 热释电晶体材料的应用	266
§ 12.4 磁性晶体材料的应用	267
§ 12.5 压电晶体在声学方面的重要应用——声表面波器件	268

§ 12.6	光学晶体材料的应用	269
12.6.1	普通光学晶体的应用	270
12.6.2	激光晶体的应用	270
12.6.3	电光、声光和倍频晶体的应用	272
§ 12.7	超硬晶体材料的应用	273
§ 12.8	绝缘晶体材料的应用	274
§ 12.9	敏感晶体材料的应用——敏感器件	275
12.9.1	气体敏感器	276
12.9.2	陶瓷多功能敏感器	276
12.9.3	超微粒子集成化敏感器	277
§ 12.10	生体功能材料的应用	277
	参考文献	278
附录 I	点群及其同形空间群	279
附录 II	晶体物理坐标轴的定向规则	287
附录 III	晶体物理性质矩阵表	289

第七章 晶体的衍射效应及其应用

当X射线、光子、电子和中子等粒子流穿过晶体时，这些粒子流被晶体的电子、原子核散射和吸收，从而显示出散射等效应，其中相干散射是人们关心的散射，因为它已经发展成为研究晶体结构及其完整性的有效方法。X射线衍射、电子衍射和中子衍射广泛应用于近代晶体学的研究。

近年来，激光技术的新发展给晶体的研究带来了一个可喜的前景，即有可能实现X射线激光全息照相来直接观察晶体结构的原子排列和它们间的相互配置。

本章将扼要地介绍X射线衍射的最基本原理和它在晶体生长中的某些应用，同时对电子衍射和中子衍射也作些简单的介绍，从而为学习晶体结构及观测晶体结构缺陷等提供初步的理论与实验基础。

§ 7.1 晶体衍射几何学

晶体衍射几何学只涉及衍射线束的方向，而不考虑其强度。当晶面满足衍射的几何条件时，某些衍射线束的强度可以为零，所以说晶体衍射几何学仅是考虑了晶体产生衍射的必要条件，要想观察到晶体产生的衍射线，还必须满足结构因子不为零这个充分条件。

晶体衍射几何学渊源于X射线衍射，然后推广到电子衍射、中子衍射等方面。无论是X射线衍射或电子衍射，其衍射几何学的规律是一样的，它们均可以用劳厄 (Max von Laue) 衍射方程、布喇格 (Bragg) 反射公式或厄瓦耳 (P. P. Ewald) 作图法来表达的。