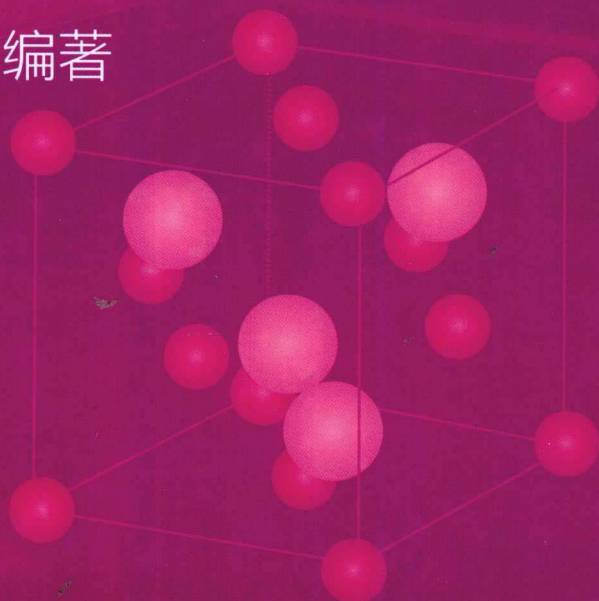


第二版

MUJI GUANGZH
FAGUANG CAILIAO
JI YINGYONG

无机光致发光材料 及应用

张中太 张俊英 等编著



化学工业出版社

第二版

无机光致发光材料
及应用

无机光致发光材料 及应用

张中太 张俊英 等编著



化学工业出版社

北京

本书介绍了光致发光材料的基础理论知识、基本概念、发光过程和发光机理,并且对发光材料的具体应用(包括荧光灯和半导体照明、PDP、长余辉发光、上转换发光等)和各种制备方法进行了全面、系统的阐述。

本书可以作为大专院校本科生、研究生教材,也可以作为发光材料相关研究人员及从事发光材料研制和生产的企业科研人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

无机光致发光材料及应用/张中太,张俊英等编著.—2版.
北京:化学工业出版社,2011.3
ISBN 978-7-122-10591-2

I. 无… II. ①张…②张… III. 光致发光-发光材料-研究
IV. ①O482.31 ②TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第027492号

责任编辑:朱彤
责任校对:王素芹

文字编辑:王琪
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张19 字数393千字 2011年7月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:59.00元

版权所有 违者必究

第二版前言

发光材料在人类社会的发展过程中自始至终起到至关重要的作用,除了用于日常照明外,它还广泛地应用于通信、光学计算机、生物分子探针、航空航天等高科技领域,形成了相当大的生产规模和可观的市场,产生了很好的经济效益和社会效益。20世纪发光材料在阴极射线管、荧光灯、电致发光器件、固体激发器和光存储器等方面得到了广泛应用。近年来,随着发光材料制备技术的发展,各类大屏幕平板显示器迅速出现,多姿多彩的小型显示器及长余辉蓄能发光陶瓷材料也异彩纷呈。作为第四代照明光源的半导体发光二极管在21世纪初得到了长足发展,在日益追求节能环保的今天,成为最具发展前景的高新技术领域之一。因此,在对第一版内容进行修正和补充基础上,本书第二版将原第6章部分内容扩充为第7章,对半导体照明技术进行了详细论述,内容涉及基本原理、半导体白光照明所用各种发光材料的进展等。

本书较第一版内容更加翔实,融无机光致发光材料的结构、制备工艺和性能及应用于一体,对从事此类研究的科技人员具有较全面的指导作用。

本书第1章由张中太和苏娜撰写,第2章、第5章、第6章由张中太和乔彬撰写,第3章、第4章、第8章、第9章、第10章由张俊英撰写,第7章由史强撰写。全书由张中太最终修改编订。

由于作者时间有限,书中疏漏在所难免,欢迎广大读者批评指正。

编著者

2011年3月

第一版前言

在人类文明的历史长河中,发光材料自始至终起着至关重要的作用,特别是在信息时代的今天,它更广泛地应用于通讯卫星、雷达、光学计算机、生物分子探针、航天飞机等高科技领域及人们的日常生活中。为了满足高科技信息显示技术的需求,发光材料有了长足的发展,现已形成了相当大的生产规模和可观的市场,产生了巨大的经济效益和社会效益。在 20 世纪,发光材料在阴极射线管、荧光灯、电致发光器件、固体激光器和光存储器等方面得到广泛应用。近年来,随着发光材料制备技术的发展,各类大屏幕平板显示器应运而生,多姿多彩的小型显示器、种类繁多的节能荧光灯及长余辉蓄能发光材料也异彩纷呈。

目前,发光材料尤其是光致发光材料,已经成为大专院校、科研单位和大中型企业研究和开发的热点,人们迫切需要一本对无机光致发光材料进行全面阐述的书籍,以满足不同范围人群研究和生产的需要。作者结合自己多年的科研成果,查阅大量国内外相关领域的研究性文献和书籍,编著成本书。本书以晶体结构为基础,结合发光材料的基本概念和测试方法、发光机理和发光过程,重点描述了光致发光材料在新型照明器件和等离子体平板显示器上的应用,并对长余辉蓄能发光材料和上转换发光材料进行了详细描述,对新型的发光材料合成工艺也进行了归纳和总结。全书共分 9 章,第 1 章系统归纳了典型的晶体结构和稀土离子能级的基础知识;第 2 章较全面地概括了发光材料的基本概念,并对典型表征手段进行了系统介绍;第 3 章概述了光致发光过程和影响发光性能的重要因素;第 4 章简述了光致发光的基本机理;第 5 章介绍了无机发光材料的新型合成方法;第 6 章归纳了新型照明器件的基本结构特性和发展状况;第 7 章从结构、驱动方法、材料组成和制备工艺等方面全面总结了发光材料在等离子体显示器件中的应用;第 8 章和第 9 章分别叙述了长余辉和上转换发光材料的基本材料组成、性能和应用领域。

本书融无机光致发光材料的结构、制备工艺和性能及应用于一体,既有一定的理论性,又密切结合发光材料与器件的生产实践。可作为大专院校“材料科学与工程”专业教材或教学参考书,也可供从事发光材料与器件研发生产的工程技术人员和科研人员参考。

本书第 1 章由张中太和苏娜撰写,第 2 章、第 5 章、第 6 章由张中太和乔彬撰写,第 3 章、第 4 章、第 7 章、第 8 章、第 9 章由张俊英撰写。全书由张中太最终修改编订。由于时间仓促、作者水平有限,不妥之处在所难免,欢迎读者批评指正。

编者

2004 年 12 月

目 录

第 1 章 无机发光材料的基础知识	1
1.1 晶体结构	1
1.1.1 晶体结构的周期性	2
1.1.2 几种晶格实例	5
1.1.3 晶面指数和晶向指数	6
1.1.4 晶体的对称性	8
1.1.5 晶体的点群、七大晶系、十四种布拉维格子、空间群	9
1.1.6 倒易点阵	10
1.1.7 典型的晶体结构	12
1.1.8 晶体缺陷	34
1.2 能带理论	41
1.2.1 布洛赫定理	42
1.2.2 准自由电子近似	43
1.2.3 布里渊区	49
1.2.4 紧束缚近似	51
1.2.5 电子的准经典运动	53
1.2.6 导体、绝缘体和半导体的能带模型	55
1.3 稀土能级	57
1.3.1 稀土元素和离子的电子结构	57
1.3.2 稀土离子的光谱项和能级数目	58
1.3.3 稀土离子的能级	58
参考文献	64
第 2 章 发光材料基本概念	65
2.1 发光材料简介	65
2.2 发光材料基本概念	66
2.2.1 发光材料的定义	66
2.2.2 发光材料的分类	66
2.2.3 发光材料基本性能指标及测试方法	68
参考文献	82

第 3 章 光致发光过程	84
3.1 光的吸收过程	85
3.2 光辐射返回基态：发光	91
3.3 非辐射返回基态	96
3.4 能量传递	98
参考文献	105
第 4 章 发光机理	107
4.1 发光的能带理论	108
4.2 位形坐标模型	109
4.3 长余辉发光材料发光机理	110
4.3.1 Eu^{2+} 掺杂的长余辉发光材料的发光机理	110
4.3.2 其他稀土离子掺杂的发光材料的长余辉发光机理模型	113
参考文献	114
第 5 章 无机发光材料的制备	115
5.1 高温固相反应法	115
5.2 溶胶-凝胶法	117
5.2.1 溶胶-凝胶法基本原理	118
5.2.2 溶胶-凝胶法基本过程	119
5.2.3 溶胶-凝胶法的特点	124
5.3 沉淀法	124
5.4 高分子网络凝胶法	126
5.5 水热法	126
5.6 微波法	128
5.7 燃烧法	132
5.8 喷雾热解法	137
5.9 纳米发光材料研究进展	142
参考文献	143
第 6 章 荧光灯照明	145
6.1 荧光灯	145
6.1.1 荧光灯的结构及原理	145
6.1.2 灯用荧光粉的发展	146
6.1.3 灯用荧光粉的分类	150
6.1.4 几种重要灯用荧光粉的研究进展	152
6.1.5 灯用荧光粉的新进展	160
6.1.6 灯用荧光粉今后的研究课题	165

6.2	冷阴极荧光灯	165
6.3	无电极荧光灯	167
6.4	无汞荧光灯	170
	参考文献	173
第7章	LED 照明发光材料	174
7.1	半导体照明基本原理	175
7.1.1	LED 的发光原理	175
7.1.2	照明用 LED 的特征参数	176
7.1.3	白光 LED 的制备技术	179
7.2	蓝光转换型荧光粉	182
7.2.1	蓝光 LED/黄色荧光粉系统	182
7.2.2	蓝光 LED/红、绿荧光粉系统	186
7.3	紫外转换型荧光粉	190
7.4	近紫外转换型荧光粉	194
7.4.1	单种荧光粉型	194
7.4.2	多种荧光粉型	199
7.5	新材料体系探索	204
	参考文献	207
第8章	等离子体显示平板	211
8.1	PDP 的工作原理	211
8.2	PDP 的单元结构	213
8.3	AC-PDP 单元的驱动方式	219
8.3.1	ALIS 方法	219
8.3.2	Plasma AI 方法	220
8.3.3	CLEAR 方法	220
8.3.4	低选址电压 AwD 法	221
8.3.5	斜波启动驱动方法	221
8.4	AC-PDP 的电路系统	222
8.5	PDP 的主要部件及材料	224
8.5.1	基板玻璃	224
8.5.2	MgO 保护层	227
8.5.3	PDP 用荧光粉	228
8.5.4	“量子剪裁”效应	234
8.5.5	荧光粉层的涂制工艺	239
8.5.6	PDP 用荧光粉的劣化问题	240
8.6	PDP 重要部件的制备工艺	241

8.6.1 障壁制备工艺	241
8.6.2 电极制备工艺	242
8.7 PDP 的应用	244
参考文献	246
 第 9 章 长余辉发光材料及其应用	248
9.1 长余辉发光材料发展动态	248
9.1.1 铝酸盐基长余辉发光材料	249
9.1.2 硅酸盐基长余辉发光材料	253
9.1.3 硫氧化物基长余辉发光材料	255
9.1.4 其他类长余辉发光材料	256
9.1.5 长余辉发光玻璃	257
9.2 长余辉发光材料应用举例	261
9.2.1 印刷工业中的应用	261
9.2.2 塑料工业中的应用	262
9.2.3 涂料工业中的应用	262
9.2.4 玻璃、搪瓷、陶瓷工业中的应用	263
9.2.5 纺织工业中的应用	266
9.2.6 珠宝行业中的应用	267
参考文献	267
 第 10 章 上转换发光材料应用	269
10.1 上转换过程及其机理	269
10.1.1 激发态吸收	269
10.1.2 能量传递	270
10.1.3 “光子雪崩”过程	271
10.2 上转换材料	272
10.2.1 上转换材料中的稀土发光离子	273
10.2.2 上转换基质材料	282
10.3 上转换材料的应用	287
10.3.1 红外防伪上转换材料	287
10.3.2 反斯托克斯荧光制冷	288
10.3.3 上转换激光器	289
10.3.4 上转换三维立体显示	291
10.3.5 电子俘获材料	292
10.3.6 其他应用	293
参考文献	294

第1章

无机发光材料的基础知识

发光是物体内部以某种方式吸收能量后转化为光辐射的过程。光辐射按其能量的转化过程可分为平衡辐射和非平衡辐射，发光是指光辐射中的非平衡辐射部分。非平衡辐射是在某种外界作用的激发下，物体偏离原来的平衡状态，如果该物体在向平衡状态回复的过程中，其多余的能量以光辐射方式进行发射，则称为发光。光致发光是用光激发材料时引起的发光。光致发光是发光现象中研究最多、应用也最广的一个领域。用紫外线、可见光及红外线激发发光材料而产生发光的现象称为光致发光。这种发光材料称为光致发光材料或光致发光荧光粉。

不管是气态、液态还是固态，也不管是无机、有机还是生命物质都可以有光致发光，在本书中主要介绍了无机光致发光材料。无机发光材料主要由作为基质的晶体材料及掺杂在其中的稀土或过渡金属元素组成，为了更好地解释无机发光材料的发光现象，了解无机材料的晶体结构、能带理论及相关方面的知识是十分重要的。

1.1 晶体结构^[1~6]

固体按其内部结构可以分为晶体与非晶体两大类。晶体的特点是具有周期性结构，原子在三维空间中作周期性排列，而非晶体则没有周期性结构，原子在三维空间中呈拓扑无序排列。本节中简要阐明晶体结构的这种周期性特征，分别在坐标空间（ r 空间）和波矢空间（ k 空间）引入布拉维格子、倒格子等概念，对几种典型晶体结构做简单介绍。

1.1.1 晶体结构的周期性

1.1.1.1 布拉维格子

理想晶体可看成是由完全相同的基本结构单元（简称基元）在空间作周期性无限排列构成的。基元可以是单个原子或离子，也可能是若干原子的集团。为了概括晶体结构的周期性，取基元的某一特定的点，例如，以基元的重心作为代表点来表示基元的空间位置，这些呈周期性无限分布的几何点的集合形成的空间点阵，称为布拉维（Bravais）格子或晶格。这些代表点称为格点。显然，一切格点是等价的，亦即每个格点的周围环境相同，因为一切基元的组成，位形和取向都相同。可以说，布拉维格子加上基元就是晶体结构，如图 1.1 所示，图中大小两个圆圈表示两类不同的原子，黑点表示基元，黑点的总体形成布拉维格子。

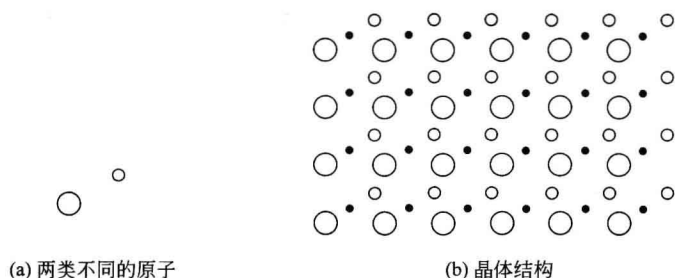


图 1.1 晶体结构示意图

上面提到的空间点阵是由几何点规则、周期地排列而成的无限点阵，可看成由几何点沿空间三个不共面的方向各按一定距离无限重复地平移构成，每个方向上一定的平移距离称为点阵在该方向上的周期，在一定方向上有一定的周期，不同方向上的周期的周期的大小一般不相同，于是可选用三个不共面的方向上的最小周期作为这三个不共面方向上的天然长度单位。选取任一阵点作为原点，由此原点引出这三个方向上的天然长度单位以构成三个初基平移矢量 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ ，形成一个坐标系，这样一个坐标系便可用来描述整个空间点阵。这个空间点阵的所有阵点的位矢可用矢量 $\mathbf{R}_l$ 来描述，称为格矢量。

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1)$$

式中 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ ——一组基矢；

l_1 、 l_2 、 l_3 ——一组整数（正、负或零）。

当 (l_1, l_2, l_3) 取遍一切整数时，便可得到全部格点位置。因此，可以给布拉维格子下一个等价的数学定义：由式 (1.1) l_1 、 l_2 、 l_3 取一切整数值所确定的点的集合称为布拉维格子。

以下做几点说明。

(1) 一个布拉维格子中基矢的取法不是唯一的。在图 1.2 所示的二维布拉维格子中，基矢取法 1~3 都是正确的，因为它们都能产生同一个二维布拉维格子；取

法 4 却是错误的, 因为利用 $\mathbf{R}_1 = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2$ 只能得到一部分格点, 或者说, 这种基矢只能产生一种不同二维布拉维格子。

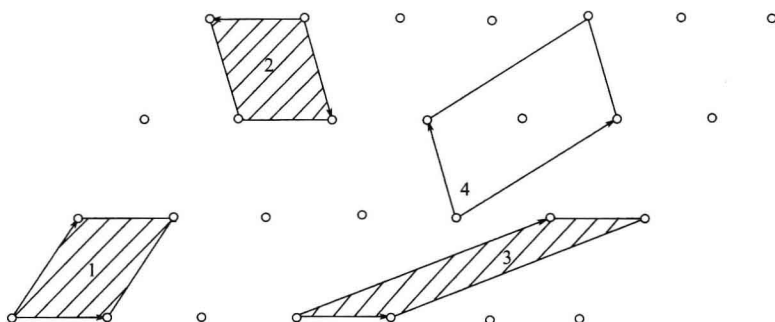


图 1.2 二维布拉维格子几种可能的基矢取法

(2) 为了直观表示晶体结构, 常将组成晶体的各种原子以不同的符号在图中一并标出, 这些记号在空间也形成点阵。若该点阵是某种布拉维格子, 便称该晶格为简单晶格, 否则便称为复式晶格。复式晶格可看成由若干个相同的简单晶格相对错位套构而成, 如图 1.3 (a) 所示, 三个不同原子 $\circ$ 、 $\bullet$ 、 $+$ 组成基元, 三种不同原子分别构成一个简单晶格。注意, 即使由同一种原子组成晶格, 它也不一定是简单晶格。例如, 同一元素原子形成图 1.3 (b) 所示的蜂窝结构, 不难看出: P , Q , $\dots$ 与 R , S , $\dots$ 分属于两类不同的点, P 原子和 R 原子与近邻原子成键的方位不同, 所以 P 点和 R 点是不等价的, 这些点的集合不是布拉维格子, 而是由两个二维六角格子套构成的复式晶格。

1.1.1.2 原胞

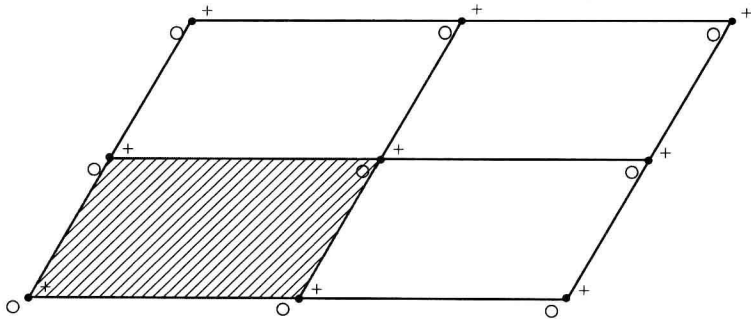
从图 1.2 和图 1.3 给出的二维晶格例子可以看出, 以基矢 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 为棱边的平行四边形是组成晶格的最小单元, 称为原胞, 整个晶格可看成由无限多个原胞无间隙地紧密排列而成, 或者说, 将原胞平移一切可能的格矢量便可得到整个晶格, 对于三维晶格, 以基矢 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$ 为棱的平行六面体是晶格体积的最小重复单元, 即原胞。

关于原胞做几点重要说明。

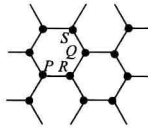
(1) 原胞的取法不是唯一的, 这容易由基矢取法的非唯一性看出 (图 1.2)。

(2) 平行六面体形原胞有时难以反映晶格的全部宏观对称性。维格纳 (Wigner) 和赛茨 (Seitz) 提出了一种既是晶格体积的最小重复单元又能直观反映晶格全部宏观对称性的原胞 (称为维格纳-赛茨原胞或对称原胞) 的取法: 作某格点与所有其他格点连线的中垂面, 被这些中垂面围在中央的最小多面体便是维格纳-赛茨原胞 (图 1.4)。

(3) 每个原胞包含一个格点。对于维格纳-赛茨原胞, 一个格点位于原胞中央; 对于平行六面体形原胞, 8 个格点分别位于平行六面体的 8 个顶角, 每个格点为 8 个原胞所共有, 结果每个原胞平均包含一个格点。若基元由 n 个原子组成, 或者



(a) 复式晶格



(b) 二维蜂窝格子

图 1.3 二维晶格

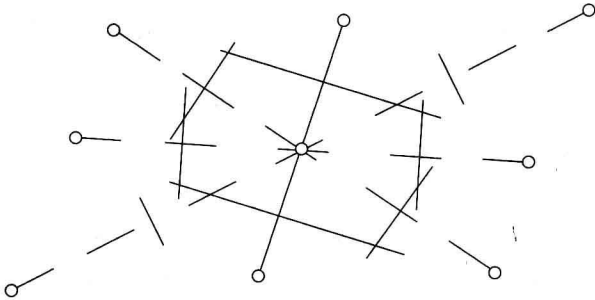


图 1.4 二维晶格的维格纳-赛茨原胞

说，晶格是由 n 个简单晶格套构而成的复式晶格，则每个原胞包含 n 个原子。

(4) 一般用格矢量 $\mathbf{R}_l$ 来标志原胞的空间位置，用 $\boldsymbol{\tau}_i$ 标志第 i 种原子在原胞中的位置。

$$\mathbf{R}(\frac{1}{i}) = \mathbf{R}_l + \boldsymbol{\tau}_i = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 + \boldsymbol{\tau}_i \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1.2)$$

用式(1.2)表示位于 $\mathbf{R}_l$ 处的原胞中第 i 种原子的空间位矢。

(5) 原胞反映了晶格的周期性，各原胞中等价点的一切物理性质相同，从而作为位置函数的各种物理量，例如电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ ，应具有晶格的周期性（或平移对称性），表示为：

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

1.1.1.3 晶胞

由于平行六面体形原胞（常称为固体物理学原胞）往往不能直观反映晶格的宏

观几何对称性,在结晶学中,一般选择能直观反映上述对称性的基本重复元素,称为晶胞或单胞,有时也称为晶体学原胞。常用 a 、 b 、 c 表示构成晶胞的轴矢。晶胞的边长称为晶格常数(点阵常数),它不一定等于近邻原子的间距。格点不仅出现在晶胞的顶角上,也可能出现在其他位置,例如体心或面心位置。有些晶格的晶胞与原胞一致,如后面将介绍的简单立方晶格和氯化铯晶格;许多晶格体积是原胞体积的若干整数倍。

从同一点阵中可以选出大小、形状都不同的晶胞,相应的点阵常数自然也就不同,这样就会给晶体的描述带来很大的麻烦。为了确定起见,必须对晶胞的选取方法做一些规定,所选取的晶胞应尽量满足以下三个条件:①能反映点阵的周期性,将晶胞沿 a 、 b 、 c 三个晶轴方向无限重复堆积(或)平移就能得出整个点阵(既不漏掉结点,也不产生多余的结点);②能反映点阵的对称性;③晶胞的体积最小。第①个条件是所有晶胞都要满足的(必要条件)。第②和第③两个条件若不能同时兼顾,则至少要满足一个。

1.1.2 几种晶格实例

1.1.2.1 简单立方晶格(SC)

对简单立方的晶格而言,仅在立方体的 8 个顶角上配置有原子。从整个晶格来看,每个原子为 8 个晶胞所共有,平均说来每个晶胞只包含一个原子。晶胞的体积也就是一个原子所占有的体积,这样的晶胞显然是最小的重复单元。所以,对简单立方晶格而言,其原胞与晶胞相同,即 $a_1 = a = ai$, $a_2 = b = aj$, $a_3 = c = ak$ [图 1.5(a)]。尽管没有实际晶体具有 SC 晶体结构,但不少复式晶格是 SC 格子,例如氯化铯晶格和闪锌矿结构。

1.1.2.2 体心立方晶格(BCC)

在体心立方晶格的晶胞中,除顶角上配置有原子外,在立方体的体心上还有一个原子。对整个晶格而言,不难看出,顶角上的原子和体心上的原子是等同的,故属于布拉维格子。但体心立方的一个晶胞包含有两个原子,而原胞要求只包含一个基元。因而通常选取具有下列循环对称性的原胞基矢:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k) \end{aligned} \quad (1.4)$$

这样选取的原胞体积为 $a^3/2$ 。由于仅在原胞的顶角上配置有原子,所以每个原胞只包含一个原子 [图 1.5(b)]。许多金属,如 Li、Na、K、Rb、Cs、Fe 等,具有 BCC 晶格结构。

1.1.2.3 面心立方晶格(FCC)

在面心立方的晶胞中,6 个面心上的原子和顶角上的原子是等同的。由于从整

个晶格来看，每个面心上的原子为相邻的两个晶胞所共有，因而只有 1/2 是属于某个晶胞的，故每个晶胞含有 4 个原子。如图 1.5(c) 所示，原胞的基矢是这样选取的：

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{aligned} \tag{1.5}$$

FCC 晶格是一种最紧密的排列方式，常称为立方密排晶格。Cu、Ag、Au、Al 等具有 FCC 晶格结构。

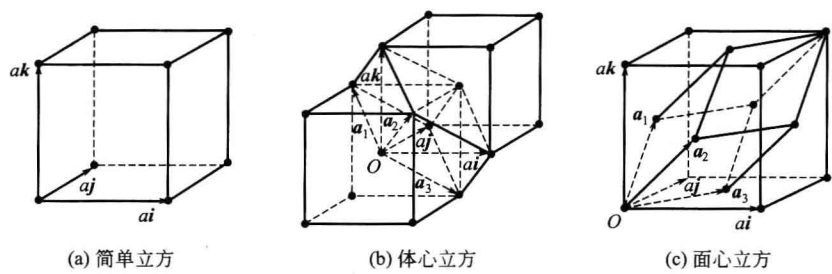


图 1.5 立方晶系布拉维原胞和晶胞

1.1.2.4 六方密排晶格 (HCP)

六方密排晶格的晶胞如图 1.6 所示。它是由 2 个六方布拉维格子套构而成的。

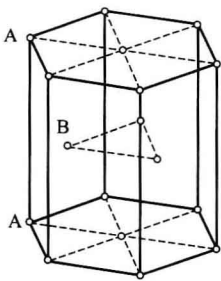


图 1.6 六方密排晶格

其晶胞高度 c 与底面边长 a 之比 $c/a=1.633$ ，它也可以看成是如下方式构成的：将格点位置上的原子视为等半径的刚性小球，相邻的球相切。以底面为第一层 (A)，在第一层的原子球间隙中心之上堆上第二层 (B)，第三层与第一层相同，堆积方式为 ABAB...，如此不断重复便得到六方密排晶格。立方密排晶格的堆积方式为沿体对角线方向，按 ABCABC... 顺序排列，其中 C 层原子不和 A 层原子重合，而放在 B 层的其他 3 个没有被 A 层占据的空隙上面。Be、Mg、Ti、Zn 等约 30 种金属元素属于六方密排晶格。

1.1.3 晶面指数和晶向指数

1.1.3.1 晶向指数

晶格一般是各向异性的，沿晶格不同方向的物理性质是不同的。因此，有必要标志晶格中的不同方向。

在布拉维格子中，所有格点可以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 1.7 中分别用实线和虚线表示出 2 个不同的晶列。每一个晶列定义

了一个方向,称为晶向。若从一个原子沿晶向到最近的原子的位移矢量为 $l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$, 则用 $[l_1l_2l_3]$ 标志晶向,称为晶向指数。若晶向指数为负值,按惯例,负值指数在阿拉伯数字上加一横表示。例如, $[\bar{2}12]$ 表示 $l_1 = -2$, $l_2 = 1$, $l_3 = 2$ 。图 1.8 示出了立方晶格中的 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 晶向。显然,立方 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 $[111]$ 。立方边共有 6 个不同的晶向,其他 5 个为 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 和 $[00\bar{1}]$ 。由于立方晶格的对称性,实际上这 6 个晶向没有什么区别,可写成 $\langle 100 \rangle$ 来统称这 6 个晶向。同理,可以用 $\langle 110 \rangle$ 统称 12 个等效的面对角线晶向,用 $\langle 111 \rangle$ 统称 8 个等效的体对角线晶向。

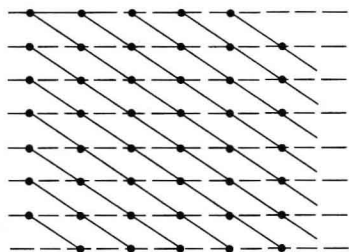


图 1.7 晶列

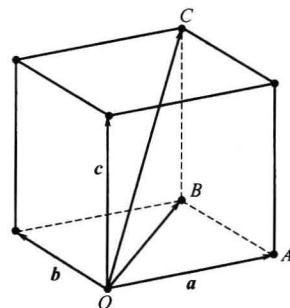


图 1.8 立方晶格中的晶向

1.1.3.2 晶面指数

也可将布拉维格子的所有格点看成分列在平行等距的平面系上,这样的平面称为晶面。对于同一晶格,存在无穷多个方向不同的晶面系。在取向不同的晶面上,原子的排列方式和面密度不同,对 X 射线和电子波的反射能力不同,其他物理性质可能也不相同,因而采用适当方法来标志晶面,在理论和实际工作中是重要的。常用晶面指数来标志晶面。

晶面指数的定义和确定方法如下:任选一格点为原点并沿 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ 作三条轴线。既然所有格点都在某一晶面系的晶面上,所以原点和 3 个基矢的端点必然位于该晶面系的某些晶面上;由于晶面间距相等,所以晶面将等分各基矢(图 1.9);设某晶面系的晶面将 3 个基矢分别截成 h_1 、 h_2 、 h_3 等份,则靠近原点的晶面在 3 个基矢上的截距为 a_1/h_1 、 a_2/h_2 、 a_3/h_3 (h_1 、 h_2 、 h_3 为正或负的整数)。用 $(h_1h_2h_3)$ 标志该晶面系,称为晶面指数。若以基矢长度 a_1 、 a_2 、 a_3 分

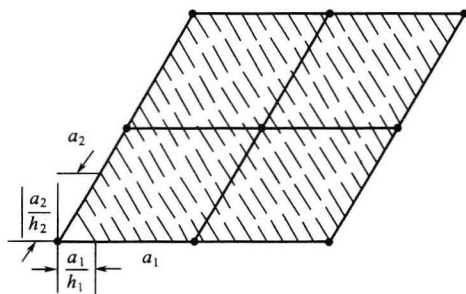


图 1.9 晶面指数的确定

别作为 3 个轴的长度单位, 则晶面指数便是上述晶面截距的倒数。如果该晶面平行于某一基矢, 截距为 ∞ , 相应的指数应取为 0。在结晶学中, 常以 a 、 b 、 c 为晶胞基矢, 则相应的面指数称为密勒 (Miller) 指数, 用 (hkl) 表示。

类似于等效晶向, 也存在等效晶面。在统称某一等效晶面时, 用花括号代替圆括号。例如, 用 $\{100\}$ 统一代表等效的 (100) 、 (010) 等 6 种晶面。顺便说明, 符号相反的晶面, 例如 (100) 和 $(\bar{1}00)$, 实际上所代表的是同一晶面系, 符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表时才是有意义的。

最后指出, 对于一定晶格, 由于单位体积中原子数是一定的, 因此 Miller 指数较简单的面族, 晶面间距离较大, 格点的面密度大, 单位面积能量较小, 生长晶体时, 这样的面容易露在外表面。

1.1.4 晶体的对称性

晶体在宏观上的特征就是具有不同类型的对称性, 晶体的宏观对称性是指晶体在一定的对称操作 (如旋转、反演等) 之下保持不变的性质。所谓对称操作是指可以保持不变, 或者说在操作前后晶体保持自身重合的操作, 保持晶体不变的对称操作都是点对称操作。所谓点对称操作是指在操作过程中晶体至少保持有一个点不动的对称操作, 在操作过程中保持不动的点或线称为对称元素。

1.1.4.1 恒等操作

这是一种对晶体没有做任何的操作, 是所有晶体都存在的操作。在国际符号中, 恒等操作用 1 表示。

1.1.4.2 旋转

如果晶体绕某一个轴旋转 $2\pi/n$ 角度后能自身重合, 那么这就是一个旋转 $2\pi/n$ 的对称操作, 旋转所绕的轴式旋转操作的对称元素, 称为旋转轴, 在国际符号中记为 n , 此处 n 称为旋转轴次, 在晶体中只有 1、2、3、4、6 五种轴次的旋转轴。

1.1.4.3 反演

有时称为中心反演, 它的对称元素是对称中心, 或简称中心, 这是一种使空间每一点 (x, y, z) 变换到 $(-x, -y, -z)$ 的对称操作, 操作之后晶体自身重合, 在国际符号中用 i 表示。

1.1.4.4 平面反映

平面反映操作 (又称镜面反映操作), 反映的平面就是镜面反映的对称元素, 称为镜面, 在国际符号中用 m 表示。

1.1.4.5 旋转反演

它是一种复合操作, 是两种操作的乘积, 一般来说, 组合成这种复合操作的每一个操作本身并不是该晶体的对称操作, 而两者的乘积却是晶体的对称操作, 在国际符号中, 旋转反演操作的过程是先进行 n 次旋转操作, 接着再进行反演操作, 在