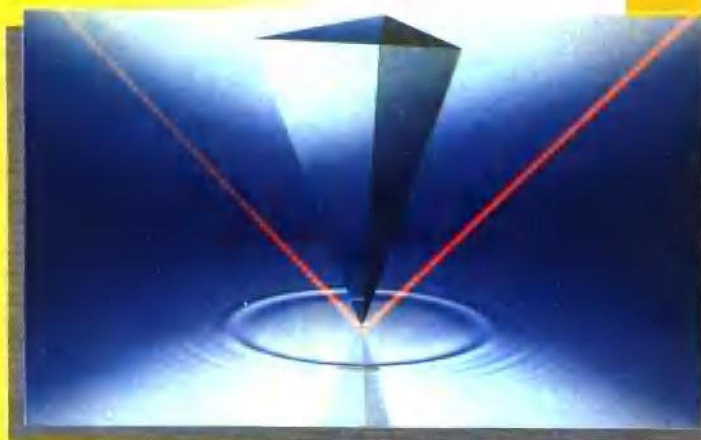


晶 体 物 理 学



俞文海 刘皖育 编

中国科学技术大学出版社

晶体物理学

俞文海 刘皖育 编

中国科学技术大学出版社

1998·合肥

晶体物理学

俞文海 刘皖育 编

*

中国科学技术大学出版社出版发行
(安徽省合肥市金寨路 96 号, 230026)

安徽省金寨县印刷厂印刷
全国新华书店经销 ◆

*

开本: 850×1168/32 印张: 8.5 字数: 216 千
1998 年 6 月第 1 版 1998 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—3000 册

ISBN 7-312-00972-7/O·199 定价: 11.00 元

内 容 简 介

本书是编者近年来在中国科学技术大学讲授晶体物理学的基础上编写成的。本书从晶体学和张量知识出发,系统地介绍了晶体的力学、电学、光学等物理性质及其应用的基础知识,同时对有关的晶体材料也做了介绍。

本书可作为高等学校应用物理学、材料科学、电子学和电气工程等有关专业的教材(或教学参考书),也可以作为从事晶体材料与器件研究工作的人员自学和参考。

前 言

晶体材料是一大类极为重要的固体材料,晶体材料的物理性质的研究是材料科学中最重要的研究领域.特别是近年来,随着科学技术的发展,对晶体材料提出愈来愈多的要求.用晶体材料制成的各种力、电、光、热学器件获得愈来愈广泛的应用.在对晶体材料深入研究的基础上,新的功能晶体不断涌现.于是,晶体物理学成为从事晶体材料和晶体器件研制工作的科技人员必不可少的基础知识.

晶体物理学是大学材料物理专业的专业课程之一,其目的就在于对学生讲授晶体各种物理性质的基础知识.由于晶体最主要的一个特征是对称性,它直接决定晶体的各向异性性质,而张量是描述晶体对称性的有效的数学工具,因而它也是描述晶体物理性质的重要数学工具.为了深入描述晶体物理性质的各向异性本质,本书首先系统地介绍了有关张量的基本知识,然后在以后的各章中,分别介绍了晶体的力学、电学、光学以及电光效应和非线性光学性质等.为了使本书具有系统性和实用性,在系统介绍晶体的各种物理性质的同时,也对其应用技术和有关的晶体材料作了一定的评述,并收集了一些有关数据,以供有关的科技工作者查阅和参考.

本书在编写过程中,参考了部分有关书籍,在此谨向各书的作者表示谢忱.

由于水平有限及缺乏实践经验,因而在内容的取舍和安排上,错误之处在所难免.尚祈读者多提宝贵意见,给予批评、指正.

编 者

1998年2月

I

目 录

前 言	(I)
1. 晶体的宏观特征	(1)
1.1 晶体的主要特征	(1)
1.2 晶体的宏观对称性	(3)
1.3 点、线、面指数	(5)
2. 张量的基本知识	(9)
2.1 标量、矢量、张量	(9)
2.2 张量的数学定义	(11)
2.3 张量的运算	(16)
2.4 对称张量的性质	(17)
2.5 张量与对称性的关系	(22)
2.6 诺伊曼原理及其应用	(27)
3. 晶体的力学性质	(30)
3.1 应力与应力张量	(30)
3.2 应变与应变张量	(36)
3.3 晶体的弹性与虎克定律	(46)
3.4 应力的功及晶体的应变能	(51)
3.5 晶体对称性对弹性的影响	(53)
3.6 晶体的铁弹性	(59)
4. 介电晶体的电学性质	(62)
4.1 晶体的介电性质	(63)
4.2 晶体的压电性和电致伸缩	(73)
4.3 晶体的热释电性质	(87)

4.4	晶体的铁电性质	(90)
5.	晶体的线性光学性质	(105)
5.1	各向同性介质中光的传播	(104)
5.2	各向异性介质中光的传播	(109)
5.3	光学曲面	(116)
5.4	晶体中的光路	(124)
5.5	偏振光的干涉	(134)
5.6	晶体的旋光性	(139)
6.	晶体的非线性光学性质	(142)
6.1	晶体的非线性光学现象	(142)
6.2	非线性极化模型	(144)
6.3	晶体的二级非线性光学极化	(147)
6.4	位相匹配	(150)
6.5	光混频和参量振荡	(159)
6.6	非线性光学晶体材料	(162)
7.	晶体的电光效应和弹光效应	(167)
7.1	线性电光效应	(168)
7.2	二次电光效应	(175)
7.3	电光效应的应用	(180)
7.4	电光晶体材料	(187)
7.5	弹光效应	(190)
7.6	声光效应	(193)
附录		(193)
A	32种晶体学点群	(198)
B	坐标变换、对称变换与张量变换的表达式	(202)
C	94种铁弹体	(219)
D	各种晶类的压电模量(d_{in})表	(221)
E	斜入射时折射非常光波的折射角公式的推导	(224)
F	(χ_{in})的矩阵形式	(227)
G	若干非线性光学晶体的位相匹配性质	(231)

H	20种单轴晶非线性光学晶体的性质	(233)
I	各晶类的线性电光系数矩阵	(239)
J	一些电光晶体的有关性质	(244)
K	一些材料的弹光效应性质	(256)
参考文献	(260)

1. 晶体的宏观特征

晶体物理学是从晶体的宏观对称性来研究晶体的物理性质的学科。在晶体物理学中,我们是从晶体的宏观对称性出发,而不过多涉及晶体的微观结构。当然,晶体的宏观对称性总是与晶体的微观对称性密切相关的,事实上前者是以后者为基础的。但是,要详细讨论晶体的微观结构及其对称性,还要涉及许多复杂问题,这已经超出晶体物理学的范围。在这里,我们要强调指出的是:晶体物理学主要是从晶体的宏观对称性出发来讨论晶体的物理性质。为此,我们在本章中首先概要地介绍一下晶体宏观对称性的知识。

1.1 晶体的主要特征

在自然界中,各种元素和它们的化合物通常表现为三种宏观形态,即固态、液态和气态。具有这三种形态的物体,依次称为固体、液体和气体。固体物体又可分为晶态和非晶态两大类,依次称为晶体和非晶体。事实上,大多数元素和化合物在通常情况下都具有固体形态,而且多数是晶体。

晶体可以是天然形成的,也可以是人工培育的。现在,自然界绝大多数晶体都可以人工培育出来,而且人们能培育出许多自然界没有的晶体

晶体在宏观上表现出各种特性。概括而言,晶体的基本特性有:自范性、均一性、对称性、异向性、稳定性等。

一、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,并以此为其占有空间范围的性质.由于自范性,晶体的外表是由晶面、晶棱和顶角等几何要素所构成,与周围的介质分开.自范性是人们最早认识的晶体的基本特性,并据此提出早期的关于晶体的定义.实际上,自范性是晶体内部粒子规则排列的反映.不过,由于外部条件的限制,晶体的规则多面体外形可能表现不出来或表现得不够充分.

二、均一性

这是晶体在它的各个不同部分上表现出相同性质的特性.这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.

三、异向性

这是因观测方向不同晶体性质有所差异的性质.晶体内部粒子沿不同方向看有不同的排列情况,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.所以,异向性也是晶体内部粒子规则排列的反映.

四、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上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.

五、稳定性

晶体内部粒子的规则排列,从物理上说,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.

以上是晶体在宏观上的一些主要特性.这些特性的根本原因在于微观上的规则排列.晶体在微观上具有空间点阵结构,延伸到整个晶体,这叫长程有序.而非晶体中只有某种近程配位,这叫短程有序.晶体和非晶体在微观结构上的基本区别就在于是否有长程有序.

在晶体物理中,我们讨论的对象是单晶体,即在整個晶体范围内它是均匀的、各向异性的,而且方向性相同.实际上,常见的很多晶体是以多晶体形态出现的,其中含有大量取向不同的晶粒,于是晶体的各向异性被掩盖了.这种多晶体不是晶体物理学讨论的对象.

最后要强调指出,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.晶体在微观上所具有的空间点阵结构实际上就是平移对称性的几何描述.不过,在晶体物理学中我们所要讨论的是晶体的宏观对称性与其物理性质之间的关系,所以我们在下面将着重介绍晶体的宏观对称性要点.

1.2 晶体的宏观对称性

前已指出,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,至少空间有一点保持不动,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,表为 a, b, c ,而坐标系表为 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 xyz ,经某个点对称操作作用后变到 r' ,点坐标为 $x'y'z'$,则可用矩阵算式表为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

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.

无论第一类或第二类点对称操作,都有一个旋转轴,而轴上所有的点(对第一类点对称操作)或至少有一个点(对第二类点对称操作)是不动的.这种与对称操作相关联的几何要素(轴、面或点)称为对称要素.

对于第一类点对称操作,总有一个不动的轴作为它的对称要素.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,它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,而与此相关联的对称要素称为像转对称轴,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, $\bar{3}C = 3 + i$, $\bar{6} = 3 + m$.

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 种点对称操作组合成的.这 10 种对称操作如图 1.1 所示.

点对称操作的集合构成群,称为点群.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.这 32 种对称类型分属于 7 种晶系.32 种晶体学点群的资料见附录 A.7 种晶系的有关资料见表 1.1.

1.3 点、线、面指数

为了描述晶体中的点、线、面,常采用点、线、面指数的描述方法.

晶体中取定一点为原点,取定了晶轴方向及其单位矢之后,则晶体中某一点的坐标可表为

$$\mathbf{r} = xa + yb + zc \quad (1.2)$$

于是点指数即表为 $[[xyz]]$ 或简写为 xyz .注意,这里的三个指数之间不写逗号.如果某一指数为负值,则将负号写在它的顶上.

晶体中的某一方向总可以用从原点出发的一个矢量代表.例如,某个矢量为

$$\mathbf{r} = ua + vb + wc \quad (1.3)$$

则此矢量代表的方向可以用方向指数 $[uvw]$ 表示,此处 u, v, w

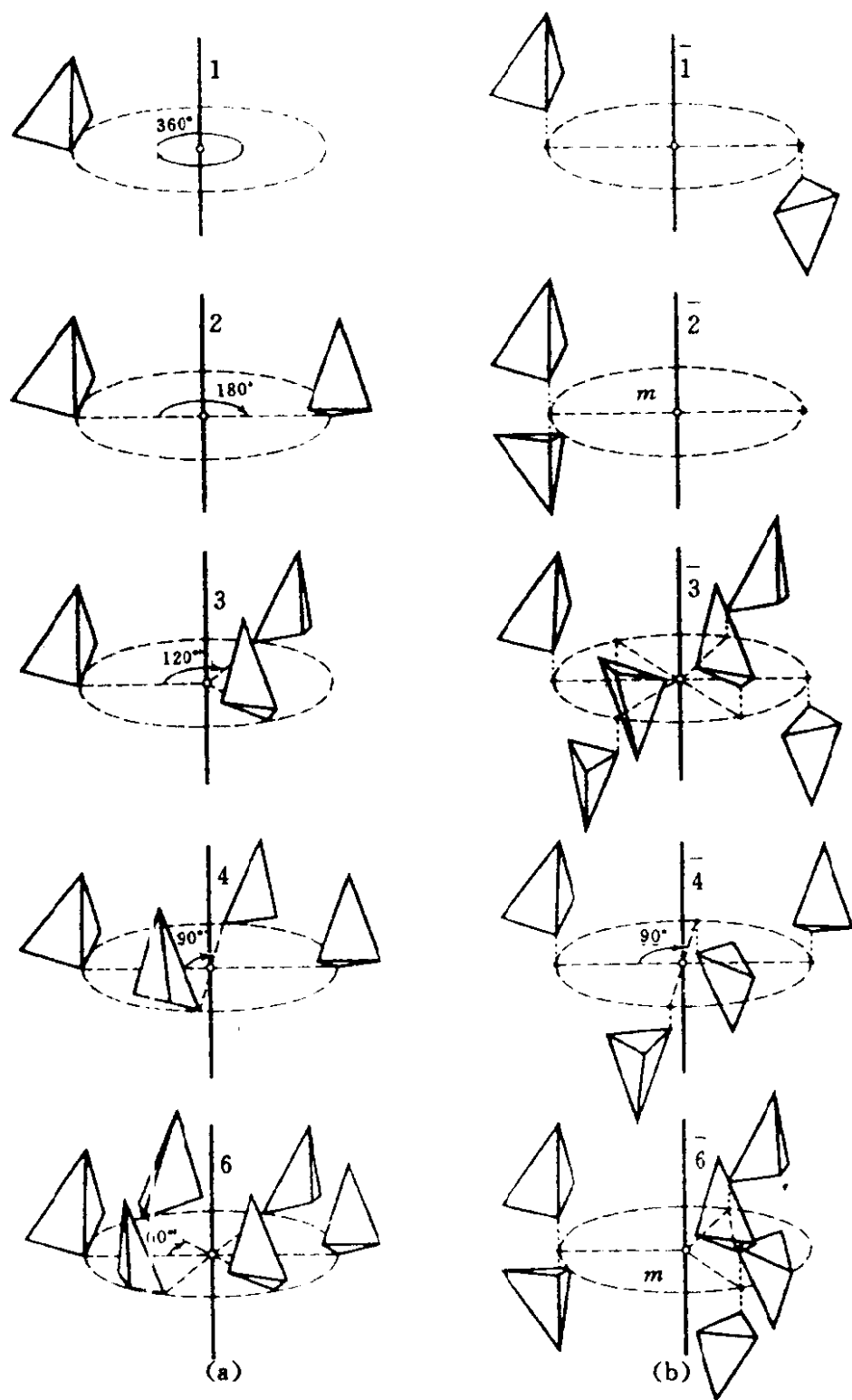


图 1.1 10 种对称操作示意图

要约化为最简整数.

表 1.1 7 种晶系的有关资料

晶族	晶系	对称性特征	晶胞参数	独立参数个数	国际符号的特征方向	布喇菲晶胞
低级	三斜	只有 1 或 $\bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	6	[100]	P
	单斜	唯一的 2 或 $\bar{2}$	第一种定向 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	4	[001]	P, B
			第二种定向 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$			
	正交	二个 2 或 $\bar{2}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3	[100][010][001]	P, C, I, F
中级	四方	唯一的 4 或 $\bar{4}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2	[001][100][110]	P, I
	三方	唯一的 3 或 $\bar{3}$	菱形 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$	2	[111][110]	R
			三方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$			
	六方	唯一的 6 或 $\bar{6}$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	2	[001][100][210]	P
立方	四个 3 或 $\bar{3}$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1	[001][111][110]	P, I, F	

晶体中某一个面的表示方向稍为复杂一些. 如果这个面在三个坐标轴上的截距为 pa, qb, sc , 而 $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{s} = h : k : l$, 此处 $h : k : l$ 为最简整数比, 则将这个面表为 (hkl) , 称为面指数.

对于六方晶系和三方晶系, 面指数的表示方法要增加一个指数, 因为这两种晶系采用的坐标系是四轴坐标系, a, b, d 在同一平面, 互相交成 60° 角, 有 $a + b + d = 0$ 的关系, c 垂直于此平面. 晶体中某一个面在这四个坐标轴上截距倒数的最简整数比如果是 h, k, i, l , 则面指数表为 $(hkil)$.

在晶体中, 由晶体所具有的对称操作联系起来的一组点、一组方向和一组平面构成等效点、等效方向和等效平面. 例如, 在立方晶系中, 点群 $m\bar{3}m$ 的对称操作有 48 个, 对称要素有三个 4 轴, 四个 3 轴, 六个 2 轴, 九个反映面, 一个反演中心 ($3C_4 4C_3 6C_2 9mi$), 于是, 任意一点的等效点有 48 个, 任意一个方向的等效方向和任意一个平面的等效平面也都有 48 个. 只在一些特殊情况下, 等效数目才会成倍地减小. 等效方向的符号用尖头括号, 等效面的符号用花括号. 例如 $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$ 属于同一个等效方向, 表为 $\langle 100 \rangle$; $(100), (\bar{1}00), (010), (0\bar{1}0), (001), (00\bar{1})$ 属于同一个等效面, 表为 $\{100\}$.

最后要强调指出, 本章所介绍的只是晶体学知识的很少一部分. 晶体学是晶体物理学的预备课程, 读者应该在读过晶体学之后学习晶体物理学.

2. 张量的基本知识

晶体的各向异性是它的基本特性之一,从而晶体的物理性质也都具有各向异性性质.为了描述晶体宏观上表现出来的各向异性,要表达一个物理定律所需要的方程式通常比表达一个各向同性物质所需要的方程式数目要多得多.对此,人们探索出一套描述各向异性性质的数学方法,这就是张量方法.

在晶体物理中所涉及的张量分析是比较简单的.由于晶体的对称操作只涉及三维正交直角坐标系中的变换,所以我们在本章中将只限于介绍这种坐标系中所定义的张量.

2.1 标量、矢量、张量

一、标量

在物理学中,有一些量是没有方向性的,如密度、温度等.这些物理量只需要一个数值即可描述,称为标量.

有些量虽然在坐标变换时数值不变,但其符号在第二类点操作时发生改变,这称为赝标量.

二、矢量

在物理学中,有一些量是有方向性的,如力、电场强度、温度梯度等.这些物理量需要指明其大小和方向才能完全描述,称为矢量.取直角坐标系,坐标轴为 OX_1, OX_2, OX_3 . 设有矢量 f , 在三个