

21 世纪高等院校教材

固体物理学

朱建国 郑文琛

编著

郑家贵 孙小松 王洪涛

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统地介绍了固体物理学的基本概念、基本理论和物理模型,讲述了固体中的原子结构、结合规律、运动状态和能量关系,以及固体中电子的运动方程、电子的能带结构、金属导体的导电机制、半导体的基本原理、超导性的基本规律等.全书共10章分两个部分.第一部分共6章,主要介绍固体物理学的基础内容,如固体的结构、固体的结合、晶体的振动、金属电子论和能带理论等;第二部分共4章为专题概述,介绍固体物理学近几十年来的重要发展,如半导体电子论、固体的磁性、超导电性、非晶固体等.同时,本书还注意增加了若干反映学科发展的新内容,如准晶体、C₆₀、高温超导体、巨磁阻效应、半导体超晶格等.

本书基础部分可以作为高等院校物理类、材料科学类及电子信息科学类专业的本科生教材;专题概述部分可以作为大学高年级本科生和研究生的教材.

图书在版编目(CIP)数据

固体物理学/朱建国等编著.—北京:科学出版社,2005

21世纪高等院校教材

ISBN 7-03-015915-2

I.固… II.朱… III.固体物理学 IV.O48

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第078024号

责任编辑:昌盛 / 责任校对:鲁素

责任印制:安春生 / 封面设计:陈敬

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2005年9月第一版 开本:B5(720×1000)

2005年9月第一次印刷 印张:18

印数:1—3 000 字数:342 000

定价:24.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

前 言

固体物理学是 20 世纪物理学发展最快的一门学科,几十年来,以固体物理的能带理论为基础,科学家在半导体、激光、超导、磁学等现代科学研究方面取得了重大突破,有关研究成果已经迅速转化为生产力,并带动了整个现代信息科学技术群的高速发展.

由于固体物理学讲述了固体中的原子结构、结合规律、运动状态和能量关系,固体中电子的运动方程、电子的能带结构、金属导体的导电机制、半导体的基本原理、超导性的基本规律等,因此,固体物理学已经成为物理类和非物理类专业的大学本科学生的必修课程之一.为了适应形势发展的需要和能够充分反映学科发展和相关高新技术的发展,我们以全国物理专业和应用物理专业教学指导委员会 1988 年制定的教学大纲为指导,结合作者在四川大学多年来的教学实践,编辑完成了这本教材.我们衷心感谢科学出版社和四川大学的大力支持,使本书能够顺利出版.

本书共有 10 章,前面 6 章讲述固体物理的基本内容,后面 4 章概述了若干重要的专题.作者在书中注意侧重讲述固体的基本概念和基本理论,恰如其分地给出有关物理模型,讲述合理而必要的理论,使本科学生能够接受.同时,本书还注意增加了若干反映学科发展的新内容,如准晶体、 C_{60} 、高温超导体、巨磁阻效应、半导体超晶格、非晶固体等.力图在有限的篇幅内反映出固体物理学的基本理论和最新发展.

朱建国编写了第 1 章和第 9 章,郑文琛编写了第 3 章和第 6 章,郑家贵编写了第 8 章和第 10 章,孙小松编写了第 5 章和第 7 章,王洪涛编写了第 2 章和第 4 章.各位作者相互校对了书稿,朱建国、郑文琛和郑家贵对全书进行了统稿.希望本书能够为我国物理类和非物理类,特别是电子信息学科类和材料科学类的大学本科学生和研究生提供一本具有参考价值的教材.

由于我们的水平有限,书中难免有疏漏和遗误,诚望专家和读者批评指正.

作 者

2005 年 5 月 10 日

于四川大学

目 录

前言

第 1 章 晶体结构	1
1.1 晶体的宏观特性	1
1.2 空间点阵	2
1.3 晶格的周期性	3
1.4 密堆积与配位数	9
1.5 几种典型的晶体结构.....	11
1.6 晶向指数与晶面指数.....	14
1.7 晶体的宏观对称性.....	15
1.8 晶体的微观对称性.....	20
1.9 倒格子.....	22
1.10 晶体结构的实验确定	27
1.11 准晶	34
习题	35
第 2 章 晶体的结合	37
2.1 晶体的结合能.....	37
2.2 离子键与离子晶体.....	44
2.3 共价键与共价晶体.....	48
2.4 金属键与金属晶体.....	51
2.5 范德瓦耳斯键与分子晶体.....	52
2.6 氢键与氢键晶体.....	56
习题	57
第 3 章 晶格振动和晶体的热学性质	59
3.1 一维单原子链.....	59
3.2 一维双原子链.....	63
3.3 晶格振动的量子化和声子.....	67
3.4 晶格振动谱的实验测定方法.....	69
3.5 晶格比热.....	71
3.6 非谐效应与热导率.....	75
3.7 非谐效应与晶体的热膨胀.....	78

习题	82
第 4 章 晶体缺陷	84
4.1 点缺陷	84
4.2 晶体中的扩散过程	89
4.3 离子晶体中的点缺陷与导电性	92
4.4 线缺陷——位错	94
4.5 面缺陷和体缺陷	98
习题	101
第 5 章 金属电子论	102
5.1 特鲁德经典电子气模型	102
5.2 索末菲自由电子气模型	106
5.3 自由电子气的比热	112
5.4 电导率和欧姆定律	116
5.5 金属的热导率	119
5.6 霍尔效应和磁致电阻	119
5.7 功函数和接触势差	122
习题	125
第 6 章 能带理论	127
6.1 布洛赫定理	128
6.2 近自由电子近似	131
6.3 紧束缚近似	140
6.4 布洛赫电子的准经典运动	145
6.5 导体、半导体和绝缘体的能带论解释	151
习题	155
第 7 章 半导体电子论	157
7.1 半导体的能带结构	157
7.2 半导体的杂质	161
7.3 半导体载流子统计分布	164
7.4 半导体的输运现象	168
7.5 pn 结	172
7.6 半导体超晶格	180
习题	183
第 8 章 固体的磁性	185
8.1 原子的磁矩	185
8.2 抗磁性与顺磁性	190

8.3	金属传导电子的磁化率	194
8.4	铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性	197
8.5	铁磁性的分子场理论	199
8.6	磁畴和技术磁化	202
8.7	铁磁性的量子理论简介	204
8.8	磁性材料的应用	212
	习题	216
第 9 章	超导电性	217
9.1	超导电性的基本性质	217
9.2	超导电性的基本理论	219
9.3	第 I 类超导体和第 II 类超导体	224
9.4	超导隧道效应	226
9.5	低温超导体	231
9.6	高温超导体	235
	习题	243
第 10 章	非晶态固体	244
10.1	非晶态物质	244
10.2	非晶态结构	246
10.3	非晶固体的电子态	252
10.4	非晶材料的缺陷	259
10.5	非晶态固体的电学性质	262
10.6	非晶态固体的光学性质	266
10.7	非晶态材料的制备	269
	习题	272
	参考文献	273
	附录	274
	主要汉英词汇索引	275

第 1 章 晶体结构

固体材料是由大量的原子（或离子、分子）组成的。一般固体材料每 1 cm^3 的体积中有 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个原子。固体材料中的原子按一定规律排列。根据固体材料中原子排列的方式可以将固体材料分为晶体、非晶体和准晶体。理想晶体中原子排列具有三维周期性，或称为长程有序；非晶体中原子的排列呈现近程有序、长程无序的特点；准晶体的特点则介乎于晶体和非晶体之间。本章主要介绍理想晶体中原子排列的规律。

1.1 晶体的宏观特性

不同原子构成的晶体具有不同的性质，即使是由同种原子构成的晶体，由于结构不同，其性质也会有很大的差别。但不同的晶体之间，仍存在着某些共同的特征，这主要表现在以下几个方面。

1.1.1 长程有序

具有一定熔点的固体称为晶体。用 X 射线衍射方法对晶体进行研究表明，晶体内部原子的排列是按照一定的规则排列的。这种至少在微米级范围内的规则排列称为长程有序。长程有序是晶体材料具有的共同特征。在熔化过程中，晶体长程有序解体时对应着一定的熔点。晶体可分为单晶体和多晶体。在单晶体内部，原子都是规则地排列的；多晶体是由许多小单晶（晶粒）构成的，在各晶粒内原子是有序排列，而不同晶粒内的原子排列是不同的。

1.1.2 自限性与解理性

晶体具有自发地形成封闭几何多面体的特性，称为晶体的自限性。晶体外形上的这种特性是晶体内部原子有序排列的反映。一个理想完整的晶体，相应的晶面具有相同的面积。晶体具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质，这种性质称为晶体的解理性，相应的晶面称为解理面。

1.1.3 晶面角守恒

由于生长条件的不同，同一种晶体外形会有一些的差异。例如，岩盐（氯化钠）晶体的外形可以是立方体或八面体，也可以是立方和八面混合体，如图 1.1

所示. 虽然同一种晶体由于生长条件不同, 其外型可能不同, 但相应的两晶面之间的夹角却总是恒定的. 例如, 图 1.2 所示的石英晶体的 mm 两面间的夹角总是 $60^\circ 0'$, mR 两面间的夹角总是 $60^\circ 13'$, mr 两面间的夹角总是 $38^\circ 13'$. 这说明, 属于同种晶体的两个对应晶面之间的夹角恒定不变, 这一规律称为晶面守恒定律.

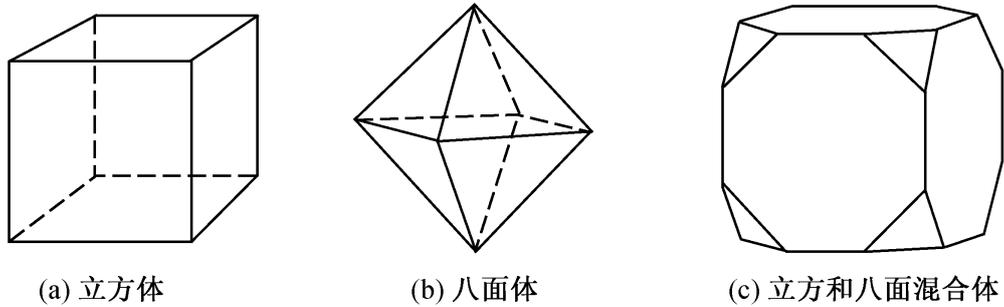


图 1.1 氯化钠晶体的若干外形

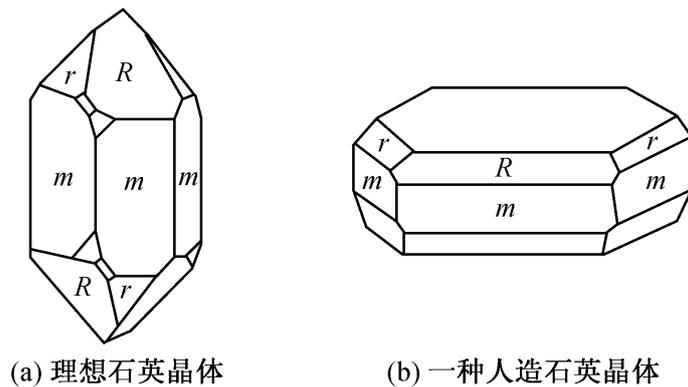


图 1.2 石英晶体的不同外形

1.1.4 各向异性

晶体的物理性质在不同方向上存在着差异, 这种现象称为晶体的各向异性. 晶体的晶面往往排列成带状, 晶面间的交线 (称为晶棱) 互相平行, 这些晶面的组合称为晶带, 晶棱的共同方向称为该晶带的带轴. 例如, 图 1.2 中石英的 m 面构成一个晶带, 晶带的带轴是石英的一个晶轴, 即 c 轴. 由于各向异性, 在不同带轴方向上, 晶体的物理性质是不同的. 晶体的各向异性是晶体区别于非晶体的重要特性, 因此对于一个给定的晶体, 其弹性常数、压力常数、介电常数、电阻率等一般不再是一个确定的常数, 通常要用张量来表述.

1.2 空间点阵

早在公元前 4 世纪就有人注意到石榴石晶体的多角形和规则外形, 17 世纪

又有人提出晶面角守恒的观点. 18 世纪, Haüy 根据对方解石解理面的观察, 认为晶体具有规律外形, 是晶体内部原子规则排列的表现. 19 世纪, 布拉维 (Bravais) 提出了空间点阵学说. 认为晶体可以看成由相同的格点在三维空间作周期性无限分布所构成的系统, 这些格点的总和称为点阵, 如图 1.3 所示. 20 世纪 X 射线衍射技术从实验上证明了晶体内部的结构的确可以用空间点阵描述.

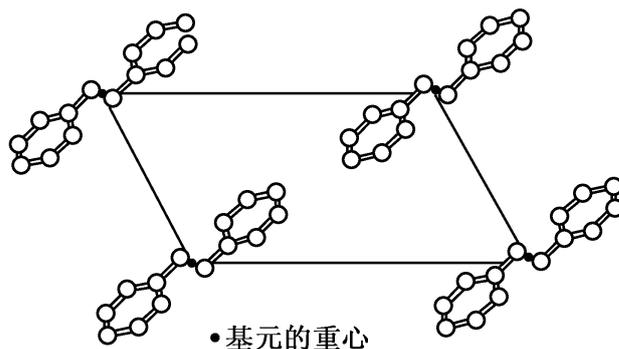


图 1.3 格点示意图

1. 格点与基元

如果晶体是由完全相同的一种原子所组成的, 则格点代表原子或原子周围相应点的位置. 若晶体由多种原子组成, 通常把由这几种原子构成晶体的基本结构单元称为基元. 格点代表基元的重心的位置.

2. 晶体结构的周期性

由于晶体中所有的基元完全等同, 所以, 整个晶体的结构可以看作是由基元沿空间 3 个不同方向, 各按一定周期平移而构成, 即

$$\text{晶体结构} = \text{点阵} + \text{基元}$$

3. 原胞与晶胞

晶格具有三维周期性, 因此可取一个以结点为顶点、边长分别为 3 个不同方向上的平行六面体作为重复单元来反映晶格的周期性. 这个体积最小的重复单元称为固体物理学原胞, 简称为原胞. 在同一晶格中原胞的选取不是唯一的, 但它们的体积都是相等的. 为了在反映周期性的同时, 还要反映每种晶体的对称性, 因而所选取的重复单元的体积不一定最小. 结点不仅可以在顶角上, 通常还可以在体心或面心上. 这种重复单元称为布拉维原胞或结晶学原胞, 简称为晶胞. 晶胞的体积一般为原胞的体积的若干倍.

4. 简单格子与复式格子

如果晶体由一种原子组成, 且基元中仅包含一个原子, 则形成的晶格为简单格子或称为布拉维格子. 如果晶体虽由一种原子组成, 但基元中包含两个原子, 或晶体由多种原子组成, 则每种原子都可构成一个布拉维格子. 而整个晶体可以看作是相互之间有一定位移的布拉维格子套构而成的晶格, 称为复式格子.

1.3 晶格的周期性

1.3.1 布拉维格子的定义

布拉维格子可以看成是矢量

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \tag{1.1}$$

的全部端点的集合，其中 n_1, n_2, n_3 取整数， $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是 3 个不共面的矢量，称为布拉维格子的基矢， \mathbf{R}_n 称为布拉维格子的格矢，其端点称为格点。

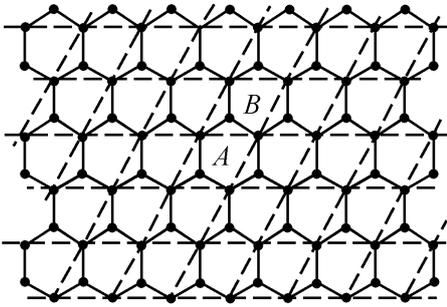


图 1.4 二维蜂房点阵

布拉维格子的所有格点的周围环境是相同的，在几何上是完全等价的。图 1.4 所示的二维蜂房点阵，由于 A, B 格点不等价而不属于布拉维格子。如将 A, B 两点看作基元，由它重复排列形成的网格构成布拉维格子。

布拉维格子是一个无限延展的理想点阵，它忽略了实际晶体中表面、结构缺陷的存在，以及 $T \neq 0$ 时原子瞬时位置相对于平衡位置小的偏离。

但它反映了晶体结构中原子周期性的规则排列，或所具的平移对称性，即平移任一格矢 \mathbf{R}_n ，晶体保持不变的特性，是实际晶体的一个理想的抽象。

1.3.2 一维布拉维格子

一维布拉维格子是由一种原子组成的无限周期性线列。所有相邻原子间的距离均为 a 。为了能更好地反映周期性，重复单元取为一个原子加上原子周围长度 a 的区域，称为原胞。在一维情况下，重复单元的长度矢量称为基矢，通常用以某原子为起点，相邻原子为终点的有向线段 a 表示，如图 1.5 所示。由于基矢两端各有一个与相邻原胞所共有的原子，因此每个原胞只有一个原子，每个原子的周围情况都一样。一维布拉维格子的周期性可用数学式表述为

$$\Gamma(x + na) = \Gamma(x) \tag{1.2}$$

式中， a 是周期； n 是整数； $\Gamma(x)$ 代表晶格内任一点 x 处的一种物理性质。式 (1.2) 说明，原胞中任一处 x 的物理性质，同另一原胞相应处的物理性质相同。例如，在图 1.5 (a) 中，距 0 点 x 处的情况同距 3 点 x 处的情况完全相同。

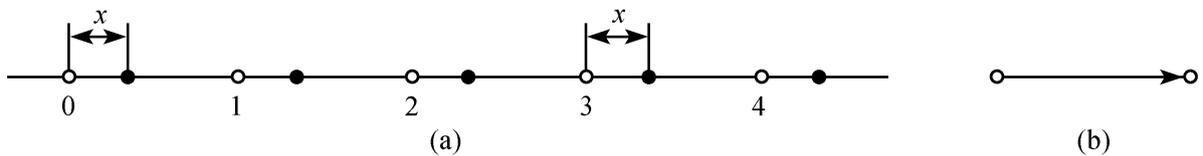


图 1.5 一维布拉维格子

1.3.3 一维复式格子

如果晶体基元中包含两种或两种以上的原子，则每个基元中，相应的同种原子各自构成与格点相同的网络，这些网络之间有相对的位移，从而形成了所谓的复式格子。

设由 A, B 两种原子组成一维无限周期性线列，原子 A 形成一个布拉维格

子，原子 B 也形成一个布拉维格子。如这两个布拉维格子具有相同的周期 a ，且两个布拉维格子互相之间错开距离 b ，如图 1.6 (a) 所示。这个复式格子的原胞，既可以如图 1.6 (b) 所示，原胞的两端各有一个原子 A，也可以如图 1.6 (c) 所示，原胞的两端各有一个原子 B。这两种表示的基矢均为 a ，原胞中各含一个原子 A 和一个原子 B。此外，对 A，B 周围情况的表达也是一致的。

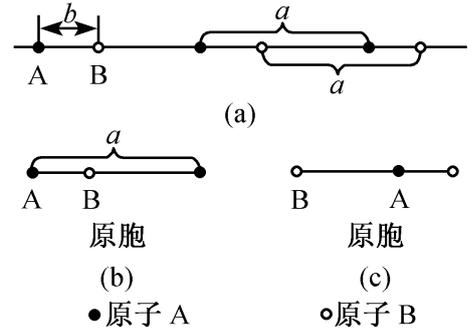


图 1.6 一维复式格子

一般地，对于由 n 种原子所构成的一维晶格，每个原胞包含 n 个原子。

需要注意的是，即使是由同一种原子构成的晶体，原子周围的情况也并不一定完全相同。例如在图 1.7 (a) 中，由 A 原子所组成的一维晶格，左右两边的间距不等，即 A_1 周围情况和 A_2 周围情况不同。晶格的原胞如图 1.7 的 (b) 或 (c) 所示，每个原胞中包含两个原子， A_1 和 A_2 组成一个基元。对于一维复式格子，每个原胞内部及其周围的情况相同，式 (1.2) 仍能概括这种晶格周围性的特征。

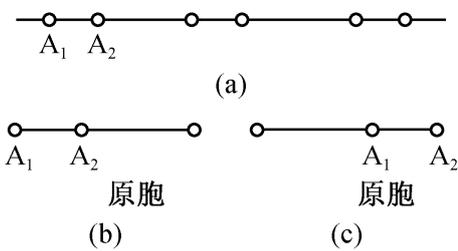


图 1.7 同种原子组成的复式格子

1.3.4 三维情况的原胞

对任一三维晶格，习惯上常取 3 个不共面的最短格矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为基矢组成平行六面体构成原胞，其体积为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$$

原则上，基矢的取法并不唯一，因此，原胞的取法也不唯一。但无论如何选取，原胞均有相同的体积。对于布拉维格子，原胞只包含一个原子；对于复式格子，原胞中包含的原子数目正是每个基元中原子的数目。

在三维情况下，晶格的周期性也可以用式 (1.2) 表述。设 \mathbf{r} 为原胞中任一处的位矢， $\Gamma(x)$ 代表晶格中任一物理量，则

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) \quad (1.3)$$

式中， l_1, l_2 和 l_3 是整数； $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是基矢。式 (1.3) 表明，原胞中任一处 \mathbf{r} 的物理性质，同另一个原胞中相应处的物理性质相同。

1.3.5 三维布拉维晶胞

布拉维晶胞实际上是一种对称化晶胞，选取布拉维晶胞的原则是

- (1) 选择的平行六面体应能代表整个空间点阵的对称性。
- (2) 平行六面体中有尽可能多的相等的棱和角。

(3) 平行六面体中有尽可能多的直角.

(4) 在满足上述条件下, 选取体积最小的平行六面体.

结晶学中, 属于立方晶系的布拉维胞有简立方、体心立方和面心立方 3 种, 如图 1.8 所示. 立方晶系的 3 个基矢长度相等, 且互相垂直, 即 $a=b=c$, $a \perp b$, $b \perp c$, $c \perp a$. 这些布拉维原胞的基矢沿晶轴方向, 取晶轴作为坐标轴, 用 i, j, k 表示坐标系的单位矢量.

1. 简立方

原子位于边长为 a 的立方体的 8 个顶角上. 每个原子为 8 个晶胞所共有, 对一个晶胞的贡献只有 $1/8$; 晶胞的 8 个顶点上的原子对一个晶胞的贡献恰好是一个原子, 这种布拉维晶胞只包含一个原子, 即对于简立方, 原胞和晶胞是一致的. 简立方原胞的基矢为

$$a = ai, \quad a = aj, \quad a = ak \tag{1.4}$$

由图 1.8 (a) 可知, 简立方晶胞的基矢为

$$a_1 = a, \quad a_2 = b, \quad a_3 = c$$

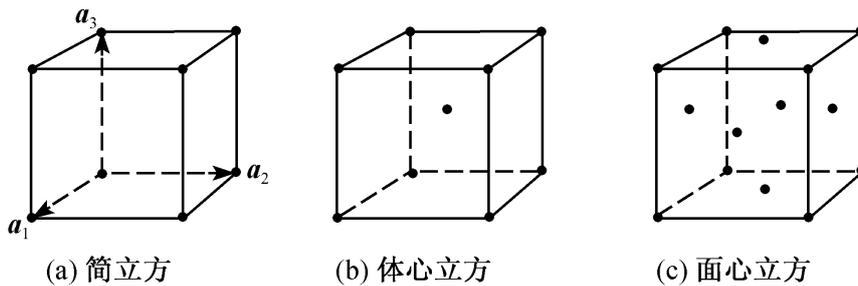


图 1.8 立方晶系布拉维原胞

2. 体心立方

除立方体顶角上有原子外, 还有一个原子在立方体的中心, 故称为体心立方. 将体心立方沿体对角线平移, 可知顶角和体心上原子周围的情况相同. 由于晶胞中包含两个原子, 而固体物理要求布拉维原胞中只包含一个原子, 因此原胞采用如图 1.9 (a) 的方法选取.

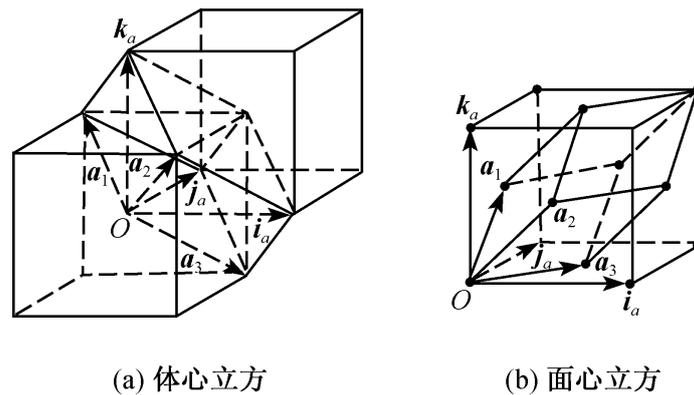


图 1.9 固体物理学的原胞选取示例图

按此取法，基矢 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 为

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(-\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} - \mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{array} \right. \quad (1.5)$$

原胞的体积为

$$\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{2} a^3$$

这里， a 是晶胞的边长，又称晶格常数。因为晶胞包含两个原子或对应两个格点，原胞包含一个原子或对应一个格点，因而原胞体积为晶胞体积的一半。

3. 面心立方

这种结构除顶角上有原子外，在立方体的6个面的中心处还有6个原子，故称为面心立方。沿面的对角线平移面心立方结构，可以证明面心处原子与顶角处原子周围的情况相同。每个面为两个相邻的晶胞所共有，因此面心立方的晶胞具有4个原子。面心立方结构的固体物理学原胞取法如图1.10所示，原来面心立

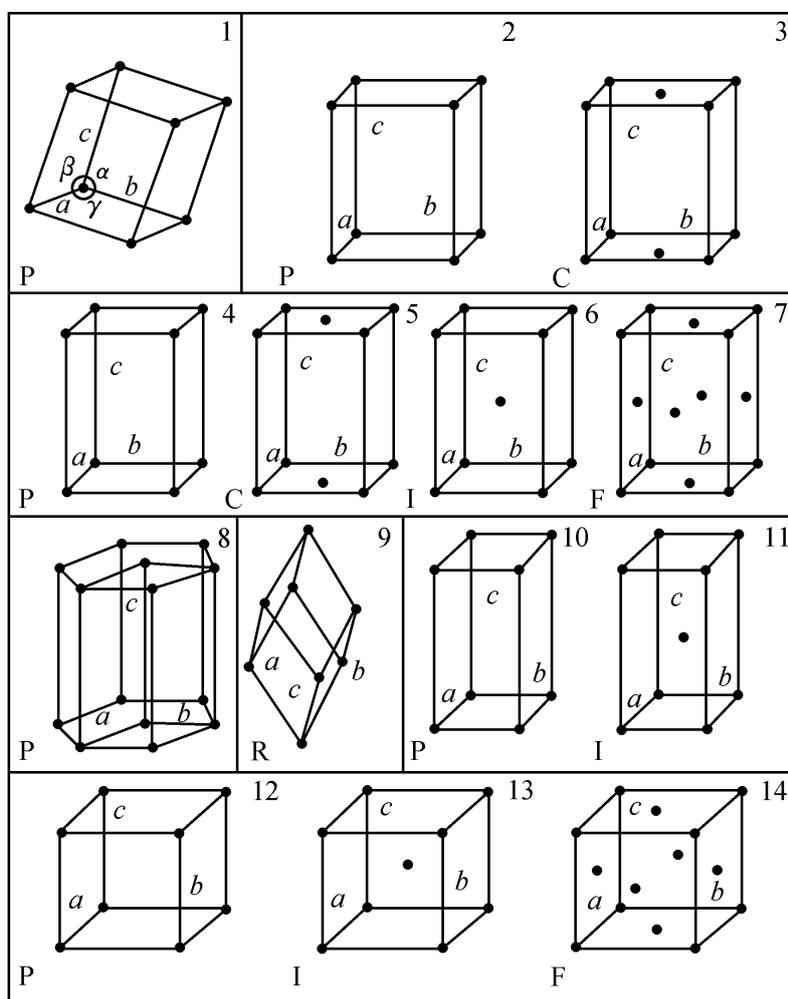


图 1.10 布拉维晶胞

方的 6 个面心原子和 2 个顶角原子构成了所取原胞的 8 个顶角原子，其基矢为

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c}) = \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a}) = \frac{a}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{i}) \\ \mathbf{a}_3 = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{cases} \quad (1.6)$$

所取原胞的体积 $\Omega = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$ ，原胞中只包含一个原子。

数学上可以证明，符合上述 4 个条件的布拉维晶胞共有 14 种，它们代表了空间点阵类型，同时又是按空间格子方式组成了晶胞，故也称为 14 种空间点阵，或 14 种布拉维格子，如图 1.10 所示。平行六面体的 3 个棱可以选为坐标轴，基矢分别标为 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} ，3 个轴之间的夹角为 α , β , γ 。若以基矢的长度及轴的夹角来划分这些布拉维晶胞，又可归为 7 种晶系，如表 1.1 所示。

表 1.1 7 大晶系、14 种布拉维晶胞

序号	晶系	基矢长度与夹角关系	布拉维晶胞类型	符号
1	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜 (图 1.10 中 1 所示)	P
2	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	简单单斜 (图 1.10 中 2 所示) 底心单斜 (图 1.10 中 3 所示)	P C
3	正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交 (图 1.10 中 4 所示) 底心正交 (图 1.10 中 5 所示) 体心正交 (图 1.10 中 6 所示) 面心正交 (图 1.10 中 7 所示)	P C I F
4	四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 (图 1.10 中 10 所示) 体心四方 (图 1.10 中 11 所示)	P I
5	六方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	简单六方 (图 1.10 中 8 所示)	P
6	三方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱形 (图 1.10 中 9 所示)	R
7	立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 (图 1.10 中 12 所示) 体心立方 (图 1.10 中 13 所示) 面心立方 (图 1.10 中 14 所示)	P I F

此外，也可以按每个晶胞的平均结点数和结点的位置来分类。平均结点数为 1 的称为初基胞或简单胞，记作 P。平均结点数大于或等于 2 的称为非初基胞，后者除了角顶处有结点外还可以有多余的结点。处于六面体中心的称为体心胞，记作 I；如果六面体的四边形中心各有一个点，称为面心胞，记作 F；只有上、下层中心各一个结点称为底心胞；如果底心面相应的轴是 c 轴，则记作 C；相应的轴是 b 轴，记作 B；相应的轴是 a 轴，则记作 A。三角（棱形）晶系的晶胞虽然是个简单胞，但由于它的特殊性仍列为一类，记作 R。在标记晶体结构类别

时，经常采用 P, I, F, R, C (或 A, 或 B) 等布拉维点阵符号 (Bravais Lattice Notation, 简称为 BLN)。

由于选取布拉维晶胞时尽量考虑了对称性，所以在计算一些结晶学参数时可以简化公式，分析计算也较方便，它已是人们历来惯用的体系，现在绝大多数的晶体结构数据就是按这个体系整理出来的。

在能带计算中也常选用另外一种原胞，即维格纳-塞茨 (Wigner-Seitz) 原胞，简称 WS 原胞。WS 原胞是以晶格中某一格点为中心，作其与近邻的所有格点连线的垂直平分面，这些平面所围成的以该点为中心的凸多面体即为该点的 WS 原胞。图 1.11 给出一个二维布拉维格子的 WS 原胞示意图。由于 WS 原胞的构造中不涉及对基矢的任何特殊选择，因此，它与相应的布拉维晶胞有完全相同的对称性，又称对称化原胞。

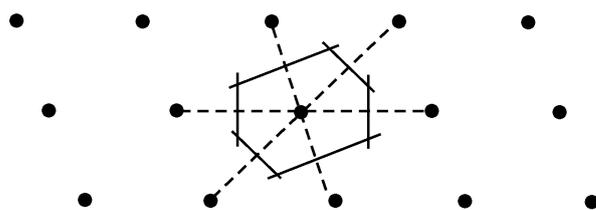


图 1.11 1 个格点的 WS 原胞

1.4 密堆积与配位数

1.4.1 密堆积

原子在晶体中的平衡位置处结合能最低，因此原子在晶体中的排列应该采取尽可能的紧密方式。晶体中原子排列 (离子) 的紧密程度，可以用原子 (离子) 周围最近邻的原子 (离子) 数来表述，这个数称为配位数。显然，原子排列愈紧密，配位数愈大。

1.4.2 密堆积结构

把全同小球平铺在平面上，使任一个球都和 6 个球相切，每 3 个相切的球的中心构成一等边三角形，且每个球的周围有 6 个空隙，这样构成的平面，称为密排面。第 2 层也是同样的密排面，但要注意的是由于在每个球周围同一平面上只有相间的 3 个空隙的中心，第 2 层的小球要放在第 1 层相间的 3 个空隙里，这会构成又一个等边三角形。第 2 层的每个球和第 1 层相应位置的 3 个球紧密相切。第 3 层也为密排面，但第 3 层的堆法有两种，从而决定了密堆积结构也有两种。

1. 六方密堆积

如果把第 3 层的球放在第 2 层的 3 个相间的空隙内，并且沿竖直方向观察使第 3 层球与第 1 层球平行吻合，如图 1.12 (a) 所示。第 4 层与第 2 层也满足平行吻合。这样每两层为一组规则地堆积下去，即按照 $ABABAB\cdots$ 排列，形成了垂直方向具有 6 度旋转反演轴的晶体结构。这种结构称为六方密堆积。Be, Cd,

Mg, Ni, Zn 等金属具有这种结构.

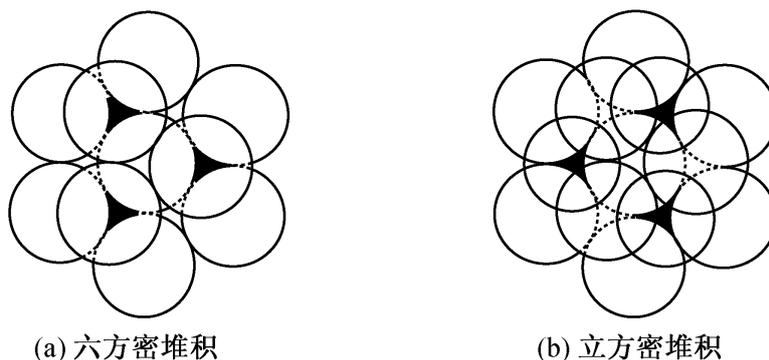


图 1.12 密堆积

2. 立方密堆积

如果把第 3 层放在第 2 层 3 个相间的空隙内, 但第 3 层的球是放在第 2 层的其他 3 个没有被第 1 层占据的空隙上面, 如图 1.12 (b) 所示. 而第 4 层的球则完全按第 1 层排列, 即与第 1 层平行吻合. 这样每 3 层为一组规则地堆积下去, 即按照 $ABCABCABC\cdots$ 排列, 形成面心立方结构, 这种结构称为立方密堆积. Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt 等金属具有这种结构.

1.4.3 最大配位数

无论是六方密堆积还是立方密堆积, 每个球在同一层内与 6 个球相切, 又与上下层 3 个球相切, 所以每个球最近邻的球数是 12, 即晶体结构中最大的配位数为 12.

如果晶体不是由同一种原子构成, 那么相应小球的体积不等, 从而不可能形成密积结构, 因此配位数一定小于 12. 考虑到周期性和对称性的特点, 晶体不可能具有配位数 11, 10, 9, 7. 所以晶体中最高配位数是 12, 以下的配位数依次是 8, 6, 4, 3, 2.

1.4.4 致密度

致密度 η , 或堆积因子 (packing factor) 是指晶胞中所有原子的体积与晶胞体积之比; 通常用下式表示

$$\eta = \frac{\text{晶胞中原子的体积之和}}{\text{晶胞体积}}$$

例 试计算简立方晶胞的致密度 η .

解 设简立方晶胞的边长为 a , 则堆垛成简立方晶胞的原子半径最大为 $\frac{a}{2}$.

由于简立方晶胞中只有一个原子, 所以

$$\eta = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5236$$

1.5 几种典型的晶体结构

1.5.1 立方晶系的布拉维晶胞

由同种原子组成的具有体心立方和面心立方结构的晶体在自然界中广泛存在。它们的晶体结构已在上节讨论过，这里不再重复。属于体心立方结构的晶体有 Li, Na, K, Rh, Cs, Cr, Mo, W 等；属于面心立方结构的晶体有 Ag, Au, Al, Ni, Pb 等。

1.5.2 立方晶系的复式格子

1. 氯化钠 (NaCl) 结构

这是一种晶格为面心立方的复式格子晶体结构，即其相应的布拉维格子也是面心立方。如图 1.13 所示，互相穿套的两个面心立方子晶格分别由氯离子和钠离子组成，彼此沿立方体边错开 $a/2$ 的距离而穿套， a 为立方体边长。原胞基矢就是面心立方的基矢，原胞内包含两个异号离子 Cl^- 与 Na^+ ，例如图中位于面心的 A 与位于体心的 A' 。但不要将这种结构误视为原胞边长 $a/2$ 的简立方，因为氯离子与钠离子是不等价的。

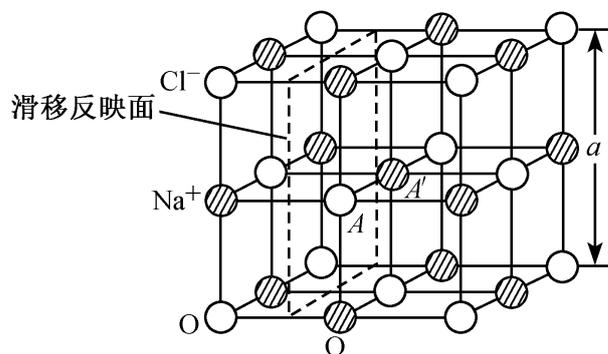


图 1.13 氯化钠型结构

2. 氯化铯 (CsCl) 结构

氯化铯晶体的原胞形状是一个立方体，如图 1.14 所示。与简立方的区别在于，如果立方体顶角为氯离子的话，则在立方体的中心的位置上存在一个铯离子。氯离子和铯离子分别构成一个简立方布拉维格子，只不过后者相对于前者有沿立方体对角线方向相对移动了 $1/2$ 的体对角线长度。氯化铯结构的布拉维格子为简立方，基元由一对氯-铯离子组成。除 CsCl 外，CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI 等也具有氯化铯结构。

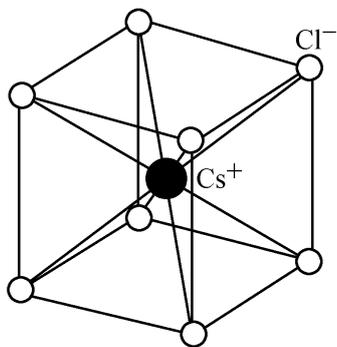


图 1.14 氯化铯结构

3. 金刚石结构

IV 族元素碳、硅、锗和灰锡等具有金刚石结构。因为锗和硅是重要的半导体材料，因此这种结构受到了广泛的研究。金刚石结构如图 1.15 所示。原子除去占有立方体的顶角与面心以外，还

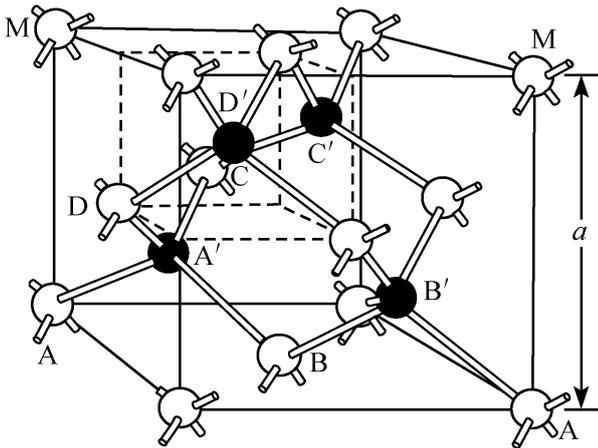


图 1.15 金刚石型结构

有 4 个原子分别占据 4 条体对角线的长度 $1/4$ 处. 在图 1.15 中, 这 4 个位于立方体内部的原子用 A' , B' , C' 与 D' 代表. 图中 A' 的 4 个最近邻分别是位于顶角的 A 与 3 个位于面心的 B , C , D . 它们恰好形成一个正四面体结构, 这是金刚石结构的一个突出的特点. 金刚石型结构并不是布拉维格子, 因为相邻的两个原子虽然相同却并不等价, 例如 A 与 A' . 金刚石结构中位于立方体顶角与面心的原子是等价的.

同时, 位于体对角线上的原子也是彼此等价的. 图中的 A' , B' , C' 与 D' 可分别由 A , B , C , D 平移而得到. 它们各自形成两个相同的子晶格——都是面心立方结构. 因此, 金刚石结构可看作是这两个面心立方子晶格沿立方体对角线平移 $1/4$ 对角线长度相互穿套而成的复式格子.

4. 闪锌矿 (立方 ZnS) 型结构

如果在图 1.15 中, 顶角与面心处为硫离子, 而在立方单元的内部, 即 A' , B' , C' 与 D' 处为锌离子, 就形成闪锌矿结构. 换言之, 闪锌矿结构为硫离子与锌离子各自构成的面心立方子晶格沿立方体对角线平移 $1/4$ 长度相互穿套而成的复式格子. 重要的 III - V 族与 II - V 族化合物半导体材料都具有闪锌矿型结构.

5. 钙钛矿结构

钙钛矿结构是一大类具有 ABO_3 分子式化合物的结构, 如 $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $LaGaO_3$ 等. $BaTiO_3$ 钙钛矿结构的结晶学原胞如图 1.16 (a) 所示, 氧八面体与阳离子的关系如图 1.16 (b) 所示. 其中在立方体的 8 个顶角是低电价, 大半径的阳离子 A , 处于立方体中心的是高电价、小半径

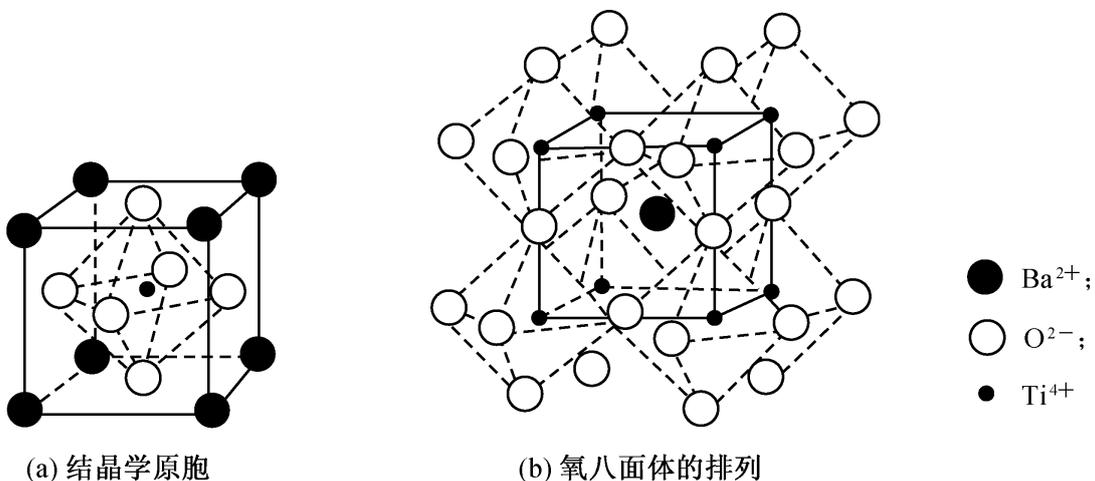


图 1.16 $BaTiO_3$ 钙钛矿结构

的阳离子 B，位于立方体各面的中心位置的是氧离子 O。3 组氧离子 (O_I ， O_{II} ， O_{III}) 周围的情况各不相同。整个晶格可以看成是 A，B， O_I ， O_{II} ， O_{III} 各自组成的简立方格子套构而成的复式格子。许多重要的功能材料如铁电材料，超导体材料等都具有钙钛矿结构。

6. C_{60} 晶体结构

1985 年，H. Kroto，R. Curl 和 E. Smally 等在实验中获得了异常高的由 60 个碳原子构成的 C_{60} 团簇的丰度，表明它具有特别稳定的结构。 C_{60} 分子的直径为 0.71 nm。在猜测 C_{60} 分子结构时，Kroto 等人受到建筑师 Buckminster Fuller 1965~1967 年在蒙特利尔万国博览会上使用五边形和六边形建造薄壳圆穹顶的启发，他们猜想， C_{60} 的结构很可能像由 12 个五边形、20 个六边形组成的共有 60 个顶点的足球类似。 C_{60} 分子因此被命名 Buckminsterfullerene，简称为富勒烯，也常被称为布基球或足球烯。 C_{60} 的结构相当于截去 12 个顶角的截角二十面体如图 1.17 所示，具有二十面体群 (I_h) 的对称性。五边形环由单键构成，键长 0.145 nm，两个六边形的公共棱边为双键，键长 0.140 nm。 C_{60} 分子间主要靠范德瓦耳斯力结合，属分子晶体。室温下，固体 C_{60} 为面心立方结构，每个 C_{60} 分子位于面心立方的格点上。晶格常数 $a=1.4198$ nm。固体 C_{60} 分子的取向是无序的，并做高速无规自由转动。可达 10^9 转/秒。温度降低时会发生旋转相变。固体 C_{60} 的旋转相变发生在 249 K，在这一温度以下，分子转动停止，取向有序，结构转变为简单立方。固体 C_{60} 是和金刚石、石墨的结构完全不同的碳的第三种形式。

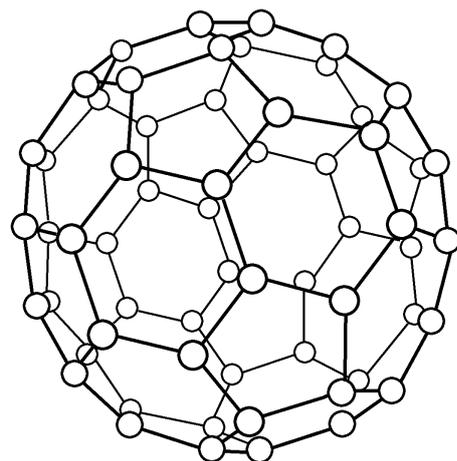


图 1.17 C_{60} 分子结构示意图

1.5.3 六方密堆积结构

1. 六方密堆积

六方密堆积结构相应的格子是六方布拉维格子，如图 1.18 所示。基元由两个原子组成，位置在 $(0, 0, 0)$ 及 $(2/3, 1/3, 1/2)$ 。对于同直径刚球密堆积，配位数为 12。理想的 c/a 比为 1.633。实际材料的 c/a 比从 Be 的 1.566 到 Cd 的 1.885 之间。六方密堆积结构不是布拉维格子，而是由两个六方布拉维格子套构而成的复式格子。

2. 纤维锌矿（六方 ZnS）型结构

纤维锌矿型结构可以看作是两个分别由硫离子及锌离子构成的六方密集子晶格沿六方轴 c 方向位移 $3c/8$ 套构而成， c 为沿六方轴的原胞边长，如图 1.19 所示。在纤维锌矿型结构中，硫离子（或锌离子）周围有 4 个最近邻的锌（或硫）离子，组成正四面体结构。四面体的顶角及中心各为不同种离子占据。由于六方

密堆积已是复式格子，纤维锌矿型结构看作 4 个简单六方子晶格套构而成，每个原胞内包含两对离子。Ⅲ族元素的氮化物，如 BN, AlN, GaN, InN 等具有纤维锌矿型结构，是近年引人注目的具有重要应用前景的材料。

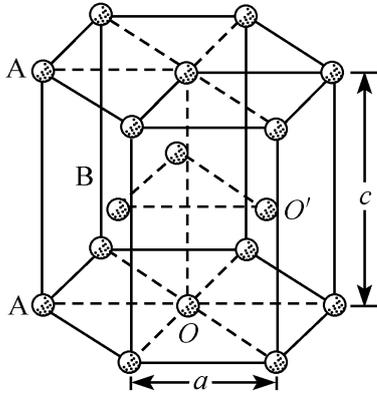


图 1.18 六方密堆积晶体结构

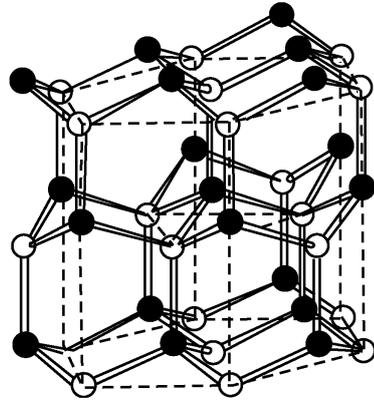


图 1.19 纤维锌矿元胞

1.6 晶向指数与晶面指数

1.6.1 晶向与晶向指数

通过布拉维格子的任何两个格点连一直线，这样的直线称为晶列，如图 1.20 所示。任一晶列包含无限个相同的格点，且格点的分布具有周期性。通过一个格点可以得到无限多个晶列，其中每一晶列都有一族完全等同的平行的晶列。晶列有两个特征：一是晶列的取向，称为晶向；二是晶列上格点的周期。

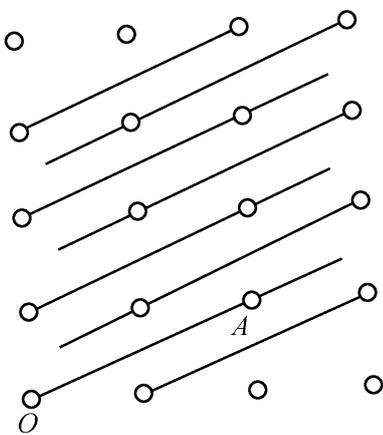


图 1.20 晶列

取某一格点 O 为原点，以 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为原胞的 3 个基矢，则晶格中其他任一格点 A 的位矢可以表示为

$$\mathbf{R} = l_1' \mathbf{a}_1 + l_2' \mathbf{a}_2 + l_3' \mathbf{a}_3 \quad (1.7)$$

若将 l_1', l_2', l_3' 约化为互质整数，即 $l_1' : l_2' : l_3' = l_1 : l_2 : l_3$ ，就可用 l_1, l_2, l_3 来表征晶列 OA 的方向。

这样的 3 个互质整数称为晶向指数，记为 $[l_1 \ l_2 \ l_3]$ 。 $[l_1 \ l_2 \ l_3]$ 晶列上格点的周期记为

$$|\mathbf{R}| = |l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3| \quad (1.8)$$

1.6.2 晶面与晶面指数

通过任一格点不但可以作无限多个晶列，也可以作无限多个晶面，从而构成一族平行晶面，并使所有的格点都在该族平行晶面上。晶格中有无限多族的平行晶面，沿不同的方向可以得到面间距不同的晶面族，如图 1.21 所示。

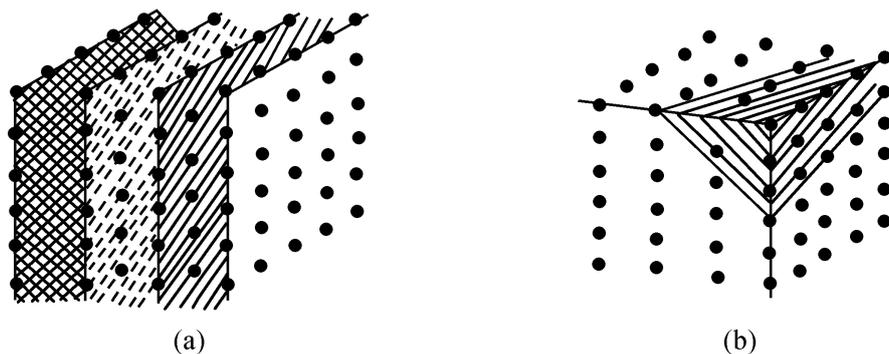


图 1.21 晶面族

设某一晶面在基矢 \boldsymbol{a} , \boldsymbol{b} , \boldsymbol{c} 的方向的截距为 ra , sb , tc . 将系数 r , s , t 的倒数 $1/r$, $1/s$, $1/t$ 约化为互质的整数 h , k , l , 即

$$h : k : l = \frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} \quad (1.9)$$

并用圆括号写成 (hkl) , 即为晶面指数, 也称米勒指数 (Miller index). 晶面指数可正可负, 当晶面在基矢坐标轴正方向相截时, 截距系数为正, 在负方向相截时, 截距系数为负. 例如在图 1.22 中的 ABC 面, 截距为 $4a$, b , c , 截距的倒数为 $1/4$, 1 , 1 , 其米勒指数为 (144) , 又如 $A'B'C'D'$ 面, 截距为 $2a$, $4b$, ∞c , 截距的倒数为 $1/2$, $1/4$, 0 , 其米勒指数为 (210) . 而 EFG 面截距为 $-3a$, $-b, 2c$, 截距的倒数为 $-1/3$, -1 , $1/2$, 米勒指数为 $(\bar{2}\bar{6}3)$.

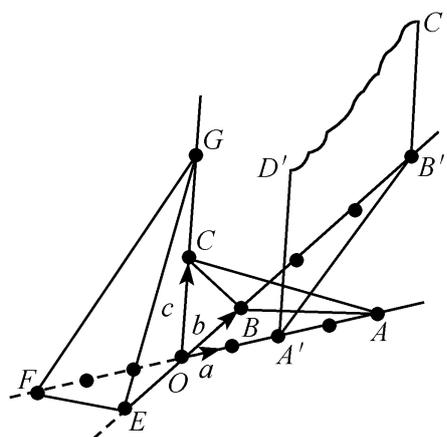


图 1.22 米勒指数

在米勒指数简单的晶面族中, 面间距 d 较大. 对于一定的晶格, 单位体积内格点数一定, 因此在晶面间距大的晶面上, 格点 (即原子) 的面密度必然大. 显然, 面间距大的晶面, 由于单位表面能量小, 容易在晶体生长过程中显露在外表, 故这种晶面容易解理. 同时, 由于原子的面密度大, 对 X 射线的散射强, 因而米勒指数简单的晶面族, 在 X 射线衍射中, 常被选为衍射面.

1.7 晶体的宏观对称性

1.7.1 晶体的对称性与对称操作

由于晶体原子在三维空间的周期性排列, 因此晶体在外型上具有一定的对称性质. 这种宏观上的对称性, 是晶体内在结构规律性的体现. 例如, 立方体岩盐晶体绕其中心轴每旋转 90° , 晶体自身重合. 六面体柱形石英晶体, 绕其 \boldsymbol{c} 轴每

旋转 120° ，晶体亦自身重合。由于晶格周期性的限制，晶体仅具有为数不多的对称元素和对称操作。这些对称元素分别为对称面（或镜面）、对称中心（或反演中心）、旋转轴和旋转反演轴。相应的对称操作分别是：①对对称面的反映；②晶体各点通过中心的反演；③绕轴的一次或多次旋转；④一次或多次旋转之后再经过中心的反演。

1.7.2 对称操作的变换关系

1. 转动

晶格中任何两点间的距离，在操作前后应保持不变。若晶体与直角坐标系绕 x_1 轴转过 θ 角，则晶体中任一点 (x_1, x_2, x_3) ，如图 1.23 所示。其变换关系为

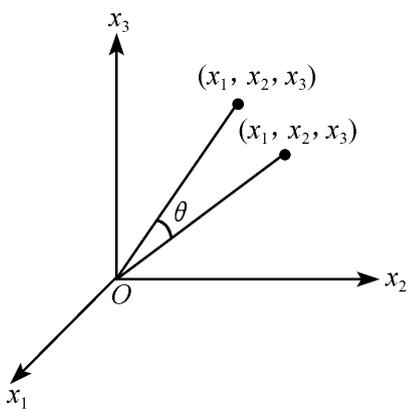


图 1.23 所示。其变换关系为

$$\begin{cases} x'_1 = x_1 \\ x'_2 = x_2 \cos \theta - x_3 \sin \theta \\ x'_3 = x_2 \sin \theta + x_3 \cos \theta \end{cases} \quad (1.10)$$

或用矩阵表示为

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

图 1.23 晶体的转动

转动操作由下面变换矩阵 A 表示，即

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

2. 对称中心和反演

取中心为原点，将晶体中任一点 (x_1, x_2, x_3) 变成 $(-x_1, -x_2, -x_3)$ ，即

$$x'_1 = -x_1, \quad x'_2 = -x_2, \quad x'_3 = -x_3$$

其矩阵表示形式为

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

通常用变换矩阵 A 来代表中心反演操作，即

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.14)$$

一般地，表示对称元素和对称操作的符号有两种，一种叫熊夫利符号，另一种

叫国际符号. 对称中心和反演操作无论熊夫利符号, 还是国际符号均用 i 表示.

3. 对称面和反映

以 $x_3 = 0$ 面作为镜面, 将晶体中的任何一点 (x_1, x_2, x_3) 变成另一点 $(x_1, x_2, -x_3)$, 这一变换称为镜像变换, 其变换矩阵为

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

表示对称面, 熊夫利符号用 C_s , 国际符号用 m , 平面反映操作也用同样的符号表示.

在上述 3 种变换中, 由于变换矩阵 A 的转置矩阵 A' 是 A 的逆矩阵 A^{-1} , 所以 3 种变换都是正交变换.

1.7.3 晶格转轴的度数

设在图 1.24 中, B_1, A, B, A_1 是晶体中某一晶面 (纸面) 上的一个晶列, AB 是这晶列上相邻两个格点的距离. 如果晶格绕通过格点 A 并垂直于纸面的 u 轴转 θ 角后, 能自身重合, 则由于晶格的周期性, 通过格点 B 也有一个旋转轴 u . 现在分两种情况来讨论.

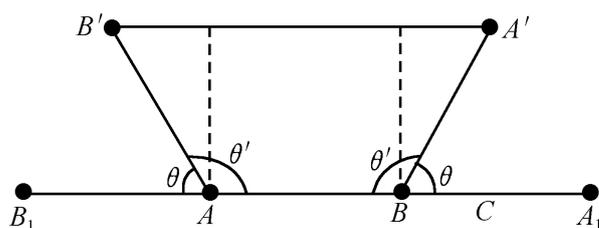


图 1.24 晶体中某一晶面的晶列

1. 旋转角 $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$

通过 A 处的 u 轴顺时针方向转过 θ 后, 使 B_1 点转到 B' 若通过 B 处 u 轴逆时针方向转过 θ 角后, A_1 点转到 A' . 经过转动后, 要使晶格能自身重合, 则 A', B' 点必须是格点. 由于 $A'B'$ 和 AB 平行, $A'B'$ 必须等于 AB 的正整数倍, $A'B' = AB(1 + 2\cos\theta)$, 因此, $\cos\theta = 0, 1/2, 1$. 即

$$\theta = \pi/2, \pi/3, 0$$

2. 旋转角 $\theta \geq \frac{\pi}{2}$

此时, 通过 A' 处的 u 轴逆时针转过 θ' 角后, B 转到 B' , 如绕通过 B 处的 u 轴顺时针方向转过 θ' 角后, A 点转到 A' . 因为 $A'B'$ 平行于 AB , 得

$$A'B' = AB[1 + 2\cos(\pi - \theta')] = AB(1 - 2\cos\theta')$$

经过转动后, 要使晶格能自身重合, 则 A', B' 必须是格点, 并且 $A'B'$ 必须是 AB 的正整数倍. 所以有

$$\theta' = \pi/2, 2\pi/3, \pi$$

综上所述, 旋转角 θ 可写成 $2\pi/n$, n 称为转轴的次数或重数, 只可取 1, 2,

3, 4, 6, 即晶体中只可存在 1, 2, 3, 4, 6 次转轴, 而不可能有 5 次旋转对称轴和大于 6 次的旋转对称轴. 这是因为晶体的旋转对称性要受到内部结构中点阵无限周期性的限制, 有限外形的旋转不能破坏点阵无限的周期排列.

1.7.4 晶体的基本对称操作

1. n 次旋转对称轴

若晶体绕某一固定轴旋转角度 $\theta = 2\pi/n$ 以后能自身重合, 则称该轴为 n 次旋转对称轴. n 只能取 1, 2, 3, 4, 6. 对应 n 的上述取值, 相应的熊夫利符号分别是 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 , 而国际符号则直接应用 1, 2, 3, 4, 6 表示相应的旋转轴和旋转操作. 表 1.2 列出了文献资料中常用的对称轴次数与对应的几何符号. 几何符号一般标记在对称轴两端.

表 1.2 对称轴度数的符号表

对称轴的度数 n	2	3	4	6
符 号	●	▼	■	◈

2. n 次旋转反演轴

若绕某一对称轴旋转 $2\pi/n$ 角度以后, 再经过中心反演 (即 $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$), 晶体能自身重合, 则称该轴为 n 次旋转反演轴, 又称 n 次像转轴, 这是一种复合对称操作. 显然, 晶体的旋转反演轴也只有 1, 2, 3, 4, 6 次, 而不可能有 5 次或 6 次以上的旋转反演轴, 国际符号用 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 表示.

$\bar{1}$ 表示中心反演, 称为对称心, 即 $\bar{1} = i$. 2 次旋转反演轴 $\bar{2}$ 代表垂直于该轴的对称面 (镜像) 即 $\bar{2} = m$. $\bar{3}$ 的效果和 3 次转轴加上对称心 i 的总效果一样, 如图 1.25 (a) 所示. 6 次旋转轴的效果同 3 次轴加上垂直于该轴的对称面的总效果一样, 如图 1.25 (c) 所示.

因为 $\bar{1} = i, \bar{2} = m, \bar{3} = 3 + i, \bar{6} = 3 + m$, 在有 1, 2, 3, 4, 6, i 和 m 的情况下, 它们都不是独立的, 唯有 $\bar{4}$ 是一个独立的对称元素和对称操作, 如图 1.25 (b)

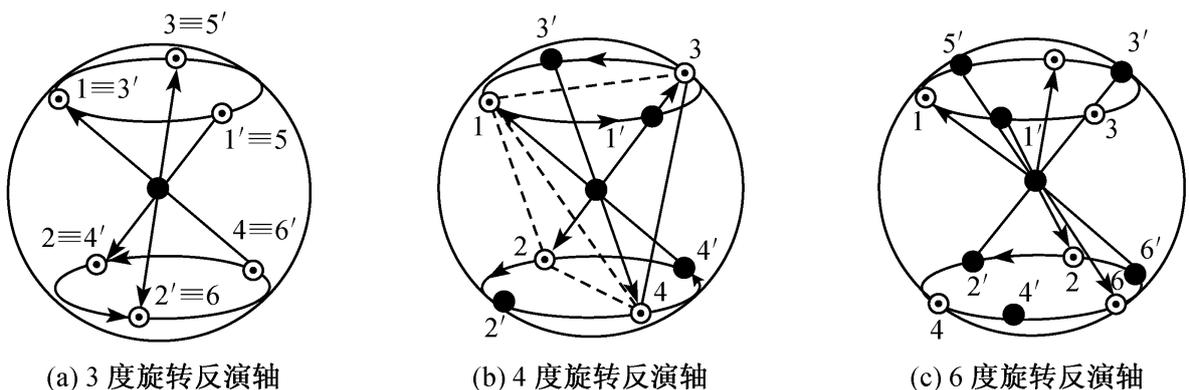


图 1.25 旋转反演轴示意图

所示. 图形转 90° 后, 并不同自身重合, 而是同四面体 $1'2'4'3'$ 重合, 但将四面体 $1'2'4'3'$ 再上下倒翻一下, 就和四面体 1243 重合起来. 为清楚起见, 可参看图 1.26. 将 1.26 (a) 图内的四面体, $ABDE$ 转 90° 后, 成为 1.27 (b) 图内的 $A'B'D'E'$; 再经中心反演后, $A'B'$ 翻到下面, $E'D'$ 翻到上面, 就和原来的 $ABDE$ 重合.

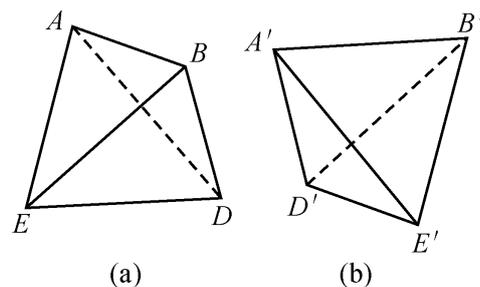


图 1.26 4 度旋转反演示意图

综上所述, 在晶体的宏观对称性中, 有以下 8 种基本对称操作元素, 或称为对称操作素, 即

$$1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}$$

把这些对称操作素组合起来, 就得到 32 种宏观对称类型, 在数学上称为 32 个点群. 表 1.3 列出晶体的 32 种点群与 7 大晶系的分类.

表 1.3 32 种点群和 7 大晶系

晶族	晶系	点阵特征	对称性点群		对称操作数
			国际符号	熊夫利符号	
低级	三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1	C_1	1
			$\bar{1}$	$C_i (S_2)$	2
	单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2	C_2	2
			m	$C_s (C_{1h})$	2
			$2/m$	C_{2h}	4
			222	$D_2 (V)$	4
正交 (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$mm2$	C_{2v}	4	
		mmm	$D_{2h} (V_h)$	8	
		3	C_3	3	
中级	三方 (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{3}$	$C_{3i} (S_6)$	6
			32	D_3	6
			$3m$	C_{3v}	6
			$\bar{3}2/m$	D_{3d}	12
			4	C_4	4
			$\bar{4}$	S_4	4
	四方 (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/m$	C_{4h}	8
			$4mm$	D_4	8
			422	C_{4v}	8
			$\bar{4}2m$	$D_{2d} (V_d)$	8
			$4/mmm$	D_{4h}	16
			6	C_6	6
高级	六方 (hexagonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\bar{6}$	C_{3h}	6
			$6/m$	C_{6h}	12
			622	D_6	12
			$6mm$	C_{6v}	12
			$\bar{6}m2$	D_{3h}	12
			$6/mmm$	D_{6h}	24

续表

晶族	晶系	点阵特征	对称性点群		对称操作数
			国际符号	熊夫利符号	
高级	立方 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	23	T	12
			$m\bar{3}$	T_h	24
			432	O	24
			$\bar{4}32$	T_d	24
			$m\bar{3}m$	O_h	48

1.8 晶体的微观对称性

对于晶体微观结构，由于空间点阵是基元沿 a_1, a_2, a_3 3 个基矢方向各按一定距离周期性平移的无限结构，所以除了原有的宏观对称元素外尚需考虑与平移有关的对称元素。

1.8.1 晶体的微观对称元素

1. 平移和平移轴

图形中各点按一矢量 \mathbf{l} 进行平行移动的操作称为平移。进行平移所凭借的直线称为平移轴，能依靠平移而复原的图形必然是无限的。

2. 螺旋旋转与螺旋轴

由螺旋和平移构成的复合操作称为螺旋旋转，用 $L(\alpha)T(\mathbf{t})$ 表示，这里 α 表示旋转角， \mathbf{t} 表示平移矢量。

施行旋转的转轴称为旋转轴，螺旋旋转中也可能有 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 等 5 种旋转。螺旋轴的符号为 N_m ，这里 N 表示旋转轴的次数， m 与平移矢量 \mathbf{t} 的位移大小有关。

$\mathbf{t} = \frac{m}{N}\mathbf{a}$ ， $a = |\mathbf{a}|$ 为在 \mathbf{t} 方向的点阵平移周期，图 1.27 给出了 $L\left[\frac{\pi}{2}\right]T\left[\frac{1}{4}\mathbf{a}\right]$

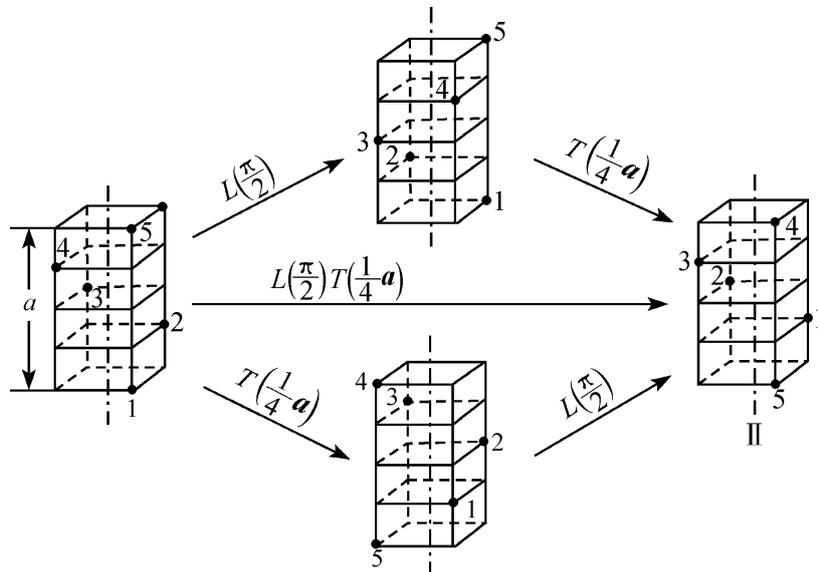


图 1.27 具有 4_1 螺旋轴的图形

螺旋旋转的分解图。

3. 滑移反映和滑移面

由平移及反映构成的操作称为滑移反映。用 $MT(t)$ 表示，进行操作所凭借的平面称为滑移面。滑移面可分为轴线滑移面、对角线滑移面和菱形滑移面 3 类。设 a, b, c 为点阵空间中 3 个平移单位矢量。图 1.28 (a) 给出的是轴线滑移面的操作示意图，滑移面 G 垂直于纸面，图中点 1 经滑移面 G 反映后到 $1'$ ，然后可沿滑移面 G 滑移 $\frac{b}{2}$ 或 $\frac{c}{2}$ 的距离，与之对应的轴线滑移面可分别用 a, b, c 来表示。图 1.28 (b) 是对角线滑移面示意图，滑移面与纸面重合，与 a, b 组成的平面重合，其中实心的圆在纸面上部，而空心圆在纸面下部，经纸面反映后再平移 $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ 可使图形复原。当然也存在平移 $\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$ 的情况，如图 1.28 (c) 所示。对于反映后平移 $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ 或 $\frac{b}{2} + \frac{c}{2}$ 或 $\frac{c}{2} + \frac{a}{2}$ 者都称为对角线滑移面，而反映后平移 $\frac{a}{4} + \frac{b}{4}$ 或 $\frac{b}{4} + \frac{c}{4}$ 或 $\frac{c}{4} + \frac{a}{4}$ 以及平移 $\frac{a+b+c}{4}$ 者都称为菱形滑移面。

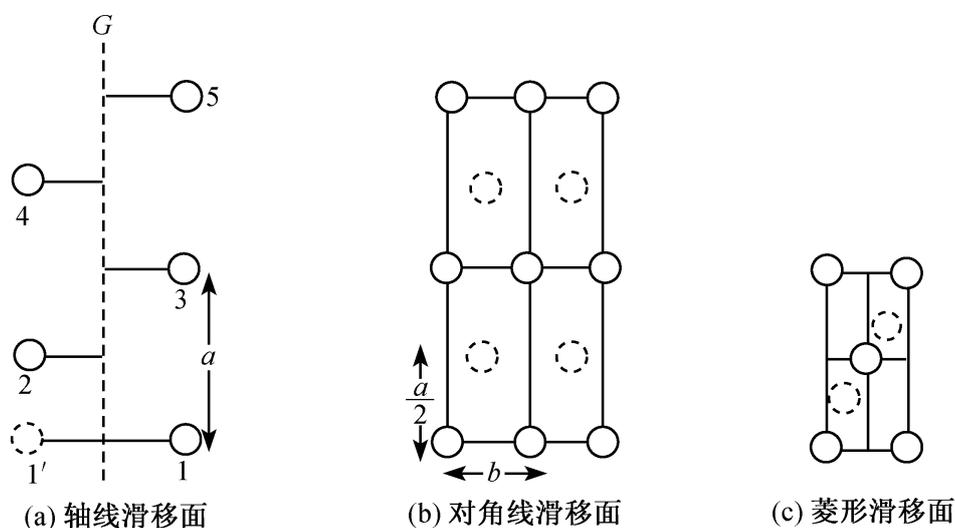


图 1.28 滑移面示意图

平移、螺旋旋转和滑移反映等微观对称元素与宏观对称元素不同，这些对称操作无需凭借定点，并且所有对称操作中都包含平移操作，而平移操作能使图形全部复原的必要条件是图形为无限的。由布拉维格子中晶胞选取规则可以引出 7 大晶系及 14 种晶胞，由晶体的宏观（外形）对称性又可引出 32 种点群代表的 32 种晶类。而晶体内部的微观结构——原子、离子、分子类别和排列的对称性类别则可用空间群来说明。微观结构对称性及其对称元素的引入使晶体的 32 种点群扩展为 230 种空间群，或者说一个点群可扩展为数个空间群。关于点群与空

间群的详细介绍请参考有关书藉.

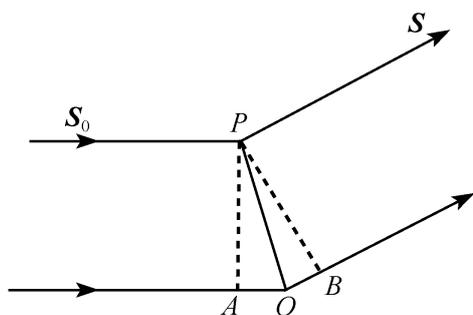
1.9 倒格子

1.9.1 倒格子的概念

如果已知晶格基矢和法线取向, 可以得出晶面的米勒指数, 因而晶面族中最靠近原点的晶面截距和面间距均可得出, 即晶面族可以完全确定. 如果晶格的基矢是未知的, 现在只有一些周期性分布的点子, 同所讨论的晶格中各族晶面有一一对应的关系, 那么通过倒格子, 原则上也可以把晶格的基矢确定出来. 利用倒格子的概念可以更深入理解晶体内在对称性及空间对称性.

1. 正格矢与倒格矢

在图 1.29 所示的 X 射线衍射中, S_0 和 S 是入射线和衍射线的单位矢量, 任一格点 P 的位矢为 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$, 经过 O 点和 P 点的 X 射线, 衍射前后的光程差为



$$\vec{AO} + \vec{OB} = -\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{n} + \mathbf{R}_l \cdot \mathbf{n} = \mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0) \quad (1.16)$$

由衍射理论可知, 衍射极大的条件为

$$\mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) = \mu \lambda \quad (1.17)$$

其中, λ 为波长, μ 为整数. 令

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{n} - \mathbf{n}_0) \quad (1.18)$$

则衍射极大的条件又可以写成

$$\mathbf{R}_l \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi \mu \quad (1.19)$$

其中, k 和 k_0 分别为 X 射线的衍射波矢和入射波矢. 如令

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_l' \quad (1.20)$$

则式 (1.19) 可以改写为

$$\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{G}_l' = 2\pi \mu \quad (1.21)$$

式 (1.21) 表明, \mathbf{R} 与 \mathbf{G}_l' 的量纲互为倒逆. 其中, \mathbf{R} 是格点的位矢, 称为正格矢, 而 \mathbf{G}_l' 为正格矢的倒矢量, 称为倒格矢.

正格矢是正格子基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 的线性组合, 根据式 (1.21), 可设倒格矢亦为线性组合, 并写成

$$\mathbf{G}_l' = h_1' \mathbf{b}_1 + h_2' \mathbf{b}_2 + h_3' \mathbf{b}_3 \quad (1.22)$$

这里, h_1', h_2', h_3' 是整数, 且倒格子基矢 $\mathbf{b}_j (j=1, 2, 3)$ 与正格子基矢 $\mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)$ 之间符合以下关系:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (1.23)$$

式 (1.23) 表明, $\mathbf{b}_j (j=1, 2, 3)$ 与 $\mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)$ 的量纲互为倒逆. 显然, 以 \mathbf{a}_i 为基矢的格子和以 \mathbf{b}_j 为基矢的格子, 互为正、倒格子.

2. 倒格矢与正格矢的关系

由式 (1.23), 可由正格子基矢来构造倒格子基矢, 即

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\Omega}, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\Omega},$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\Omega} \quad (1.24)$$

式中, Ω 为晶格原胞的体积, $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$.

式 (1.24) 为正格子和倒格子基矢之间的关系式. 显然, 根据正格子可以得出倒格子, 反之亦然, 如图 1.30 所示.

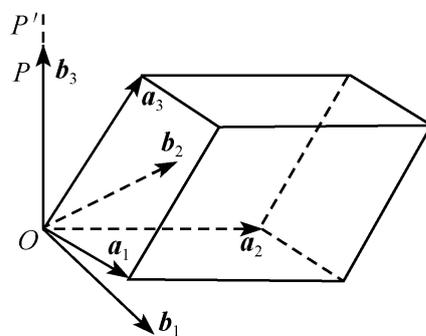


图 1.30 倒格子基矢

1.9.2 倒格子空间

正格子基矢在空间平移可构成正格子, 倒格子基矢在空间平移可构成倒格子. 由正格子所组成的空间是位置空间或称为坐标空间, 而由倒格子所组成的空间则可理解为状态空间, 称为倒格子空间. 由基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 所组成的平行六面体是原胞, 则由 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 组成的平行六面体应为倒格子原胞. 晶向和晶面在倒格子空间有与正格子空间相对应的定义. 倒格子与正格子之间有以下关系:

1. 正格子原胞体积 Ω 与倒格子原胞体积 Ω^* 之积为 $(2\pi)^3$

因为 $\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)$, 根据矢量运算公式

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B}(\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

则有

$$(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = [(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1]\mathbf{a}_1 - [(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_2]\mathbf{a}_2 = \Omega \mathbf{a}_1$$

于是可得倒格子原胞体积为

$$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \Omega \mathbf{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega^2} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \mathbf{a}_1 = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (1.25)$$

2. 正格子晶面族 $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 与倒格矢 $\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 正交

晶面族 $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 中, 最靠近原点的晶面 ABC 的基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 上的截距分别为 $\mathbf{a}_1/h_1, \mathbf{a}_2/h_2$ 和 \mathbf{a}_3/h_3 , 如图 1.31 所示. 由图可知, 矢量 $\vec{CA} = \vec{OA} - \vec{OC} = (\mathbf{a}_1/h_1) - (\mathbf{a}_3/h_3)$ 和矢量 $\vec{CB} = \vec{OB} - \vec{OC} = (\mathbf{a}_2/h_2) - (\mathbf{a}_3/h_3)$ 都在 ABC 面上.

可以证明, $\mathbf{G}_h \cdot \vec{CA} = 0$ 和 $\mathbf{G}_h \cdot \vec{CB} = 0$, 因此, 倒格矢 \mathbf{G}_h 必与晶面族

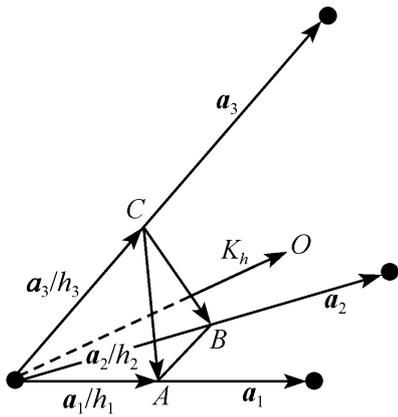


图 1.31 晶面 ABC

$(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 正交.

3. 倒格矢 G_h 长度与晶面族 $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 面间距的倒数成反比

图 1.31 中的 ABC 面是晶面族 $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 中最靠近原点的晶面，该族晶面的面间距 $d_{h_1 \ h_2 \ h_3}$ 就等于原点到 ABC 面的距离. 由于该族晶面的法线方向可用 G_h 表示，所以有

$$d_{h_1 \ h_2 \ h_3} = \frac{a}{h_1} \cdot \frac{G_h}{|G_h|} = \frac{a(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)}{|h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3|} = \frac{2\pi}{|G_h|} \quad (1.26)$$

由于倒格点 P 和一族晶面对应，因此，通过平移 P ，可得出整个倒格子空间. 与晶面族 $(h_1 \ h_2 \ h_3)$ 相对应的倒格矢为

$$G_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

这里， h_1, h_2, h_3 是互质的整数. 为了清楚地描写倒格子的周期性，可把倒格矢的表述加以推广，写成如下形式

$$G_n = nG_h = n(h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) \quad (1.27)$$

式中， n 为整数.

1.9.3 布里渊区

从倒格子点阵的原点出发，作出它最近邻点的倒格子点阵矢量，并作出每个矢量的垂直平分面，可得到倒格子的 WS 原胞，称为第一布里渊区. 按照上述方法，同样可以作出第二、第三……布里渊区. 当入射波矢（以原点为起点）的端点落在布里渊区的每个界面上时，必然产生反射. 布里渊区在研究晶体内电子的运动时特别重要，因为当晶体中的电子表现出波动性时，它们也会在这些界面上发生反射.

1. 一维晶格点阵的布里渊区

一维晶格点阵的基矢为 $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ ，对应的倒格子基矢 $\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$ ，离原点最近的倒格矢为 \mathbf{b} 和 $-\mathbf{b}$. 这些矢量的垂直平分面构成第一布里渊区，其边界为 $\pm\pi/a$ ，如图 1.32 所示.

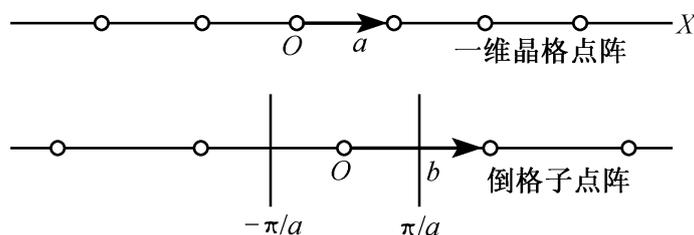


图 1.32 一维晶格的正格子点阵、倒格子点阵和第一布里渊区

2. 二维正方结构晶格点阵的布里渊区

二维正方结构晶格点阵的基矢为 $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$. 相应的倒格子为 $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$. 即倒格子点阵也是正方点阵, 点阵常数为 $\frac{2\pi}{a}$. 离原点最近的 4 个倒格点的倒格矢分别为 $\pm\mathbf{b}_1$ ($h_1 = \pm 1, h_2 = 0$), $\pm\mathbf{b}_2$ ($h_1 = 0, h_2 = \pm 1$). 通过这 4 个矢量的中点 $\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 = \pm\frac{\pi}{a}\mathbf{i}$, $\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_2 = \pm\frac{\pi}{a}\mathbf{j}$ 分别作 4 个垂直平面, 即构成第一布里渊区的边界.

离原点次近邻的 4 个倒格点的倒格矢分别为 $\pm 2\mathbf{b}_1$, $\pm 2\mathbf{b}_2$ ($h_1 = \pm 2, h_2 = 0$), $\pm 2\mathbf{b}_2$ ($h_1 = 0, h_2 = \pm 2$). 通过它们的中点 $\pm\mathbf{b}_1 = \pm\frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$,

$$\pm\frac{1}{2}\mathbf{b}_1 \pm \frac{1}{2}\mathbf{b}_2 = \pm\frac{\pi}{a}\mathbf{i} \pm \frac{\pi}{a}\mathbf{j}$$

$\pm\mathbf{b}_2 = \pm\frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$ 分别作出的 4 个垂直平面, 同第一、第二布里渊区的界面, 围成了第三布里渊区. 同样, 利用这种方法可以作出更高次的布里渊区. 图 1.33 绘出了二维正方结构的倒格子点阵及其布里渊区.

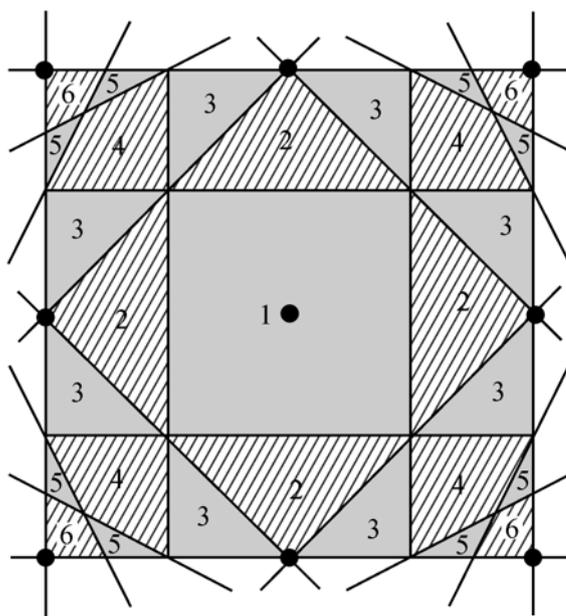


图 1.33 二维正方晶格的布里渊区

由图 1.33 可知, 每个布里渊区的体积都与倒格子原胞的体积相等. 将任一布里渊区的各个部分位移适当的倒格矢就可合并成第一布里渊区. 第 n 个布里渊区必与第 $n-1$ 个布里渊区相邻, 彼此有面积不为零的共同边界. 由于倒格子的周期性, 只需关注第一布里渊区的情况, 便能得知其他布里渊区的情况.

3. 三维简立方结构晶格点阵的布里渊区

三维简立方结构晶格点阵的基矢 $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$, $\mathbf{a}_3 = a\mathbf{k}$, 原胞体积为 a^3 , 对应的倒格子基矢为: $\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$, $\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{j}$, $\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\mathbf{k}$. 因此, 它的倒格子点阵也是简立方结构, 结构常数为 $2\pi/a$. 离原点最近的 6 个倒格点的倒格矢为: $\pm\mathbf{b}_1$, $\pm\mathbf{b}_2$, $\pm\mathbf{b}_3$, 它们的中点为

$$\pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_1 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{i}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_2 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{j}, \quad \pm \frac{1}{2} \mathbf{b}_3 = \pm \frac{\pi}{a} \mathbf{k}$$

过中点作垂直平分面构成第一布里渊区，这六个面围成了边长为 $2\pi/a$ ，体积为 $(2\pi/a)^3$ 的立方体。因此，简立方点阵的第一布里渊区仍是一个简立方。

4. 体心立方结构与面心立方晶格点阵的布里渊区

按照以上原则，可以得到体心立方结构与面心立方结构的第一布里渊区如图 1.34 所示。由图可知，体心立方结构的第一布里渊区是菱形十二面体，其体积正好是倒格子原胞的大小。面心立方结构的第一布里渊区是一个截角八面体，即十四面体，有 8 个正六边形和 6 个正方形，其体积也正好是倒格子原胞的大小。体心立方晶格和面心立方晶格的布里渊区中的典型对称点和对称轴的坐标如表 1.4 和表 1.5 所示。

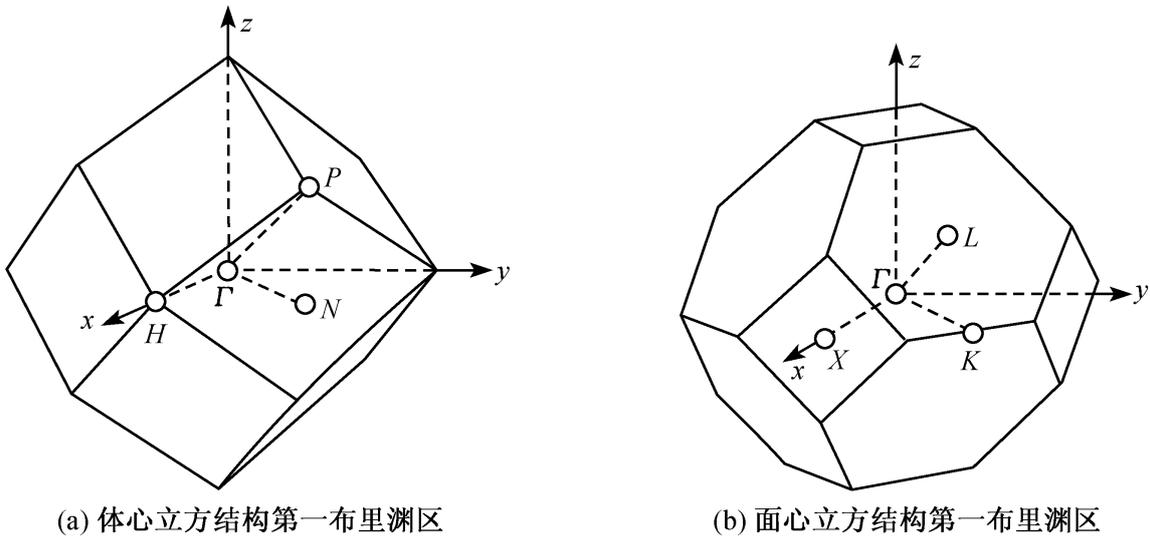


图 1.34

表 1.4 体心立方晶格的布里渊区中的典型对称点和对称轴的坐标

名称	Γ	Δ	H	Λ	P	Σ	N
坐标	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\lambda,\lambda,\lambda)$	$\frac{2\pi}{a}\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]$	$\frac{2\pi}{a}(\sigma,\sigma,0)$	$\frac{2\pi}{a}\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right]$

表 1.5 面心立方晶格的布里渊区中的典型对称点和对称轴的坐标

名称	Γ	Δ	X	Λ	L	Σ	K
坐标	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\lambda,\lambda,\lambda)$	$\frac{2\pi}{a}\left[\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right]$	$\frac{2\pi}{a}(\sigma,\sigma,0)$	$\frac{2\pi}{a}\left[\frac{3}{4},\frac{3}{4},0\right]$

从上述列举的例子可以看出：①布里渊区的形状与晶体结构有关；②布里渊区的边界由倒格矢的垂直平分面构成。第一布里渊区就是倒格子原胞，其体积是一个倒格点所占的体积，与倒格子原胞的体积相等。

1.10 晶体结构的实验确定

1895年，伦琴（W. C. Rontgen）发现X射线后，人们便开始考虑X射线的各种应用。1910年前后，劳厄（M. von Laue）在慕尼黑大学任教期间指出，由于X射线的波长在0.1nm数量级，与晶体中原子间距相同。因此，可以将晶体作为X射线衍射的三维光栅。1912年，弗里德里奇（W. Friedrich）和克尼平（P. Knipping）用实验证实了这一想法。布拉格父子（W. H. Bragg, W. L. Bragg）等人在实验和理论方面又做了许多重要的改进或修正工作，从而使得X射线衍射方法成为表征原子三维排列状况的基本方法。1970年代中期出现了平行度和偏振性更好、具有宽的连续谱、波长可选择等优点的同步辐射X射线源，极大地提高了X射线源的亮度。到20世纪80年代中期，同步辐射X射线源的亮度已比传统的用加速电子轰击金属靶产生的X射线源的亮度高出 10^6 倍，大大地缩短了测量时间并显著地提高了测量的精度。

由于X射线衍射是基于原子中电子的散射，当晶体中含有质量相差较大的原子时，将用X射线衍射测定晶体结构。随后，人们又相继发展了电子衍射和中子衍射方法。由于中子衍射主要受原子核的散射，因而用中子衍射可以测定较轻原子的结构。另外，电子衍射既受原子中电子的散射，又受到原子核的散射，散射很大，透射很弱，适用于研究薄膜和表面结构。所以，电子衍射和中子衍射对于X射线衍射方法起着有力的补充作用。1950年至19世纪80年代，出现了可直接观察原子排列和晶格结构的方法，如高分辨电子显微镜、场离子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等。本节简单介绍X射线衍射方法是如何测定晶体结构的。

1.10.1 X射线衍射的基本原理

设X射线源与晶体、观测点与晶体的距离均大于晶体的线度，入射线和衍射线都可以看成是平行光线。若不考虑康普顿效应（Compton effect），则散射前后的波长保持不变。这里只讨论布拉维格子，并设 \mathbf{S} ， \mathbf{S}' 为入射线和衍射线的单位矢量。如果晶格中所有原子均相同，对一定的入射线，衍射极大条件只决定于原子在晶格上的排列；如果只考虑周期性，对于布拉维格子，衍射条件可以由原胞的基矢、入射线和衍射线的波矢来确定。

1. 劳厄方程

由图 1.29 及式 (1.17) 可知, 满足衍射加强的条件为

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{S} - \mathbf{S}') = \mu\lambda \quad (1.28)$$

式中, μ 是整数. 该式称为劳厄衍射方程.

劳厄方程也可以用 X 射线的波矢表示. 由式 (1.19) 可知

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi\mu \quad (1.29)$$

比较式 (1.29) 和式 (1.20) 可知, 矢量 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ 相当于倒格矢, 即波矢 $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ 同倒格矢 \mathbf{G}_h 等价. 因此可令

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = n\mathbf{G}_h \quad (1.30)$$

其中, n 是整数. 式 (1.30) 为倒格子空间的衍射方程, 其物理意义是: 当衍射波矢和入射波矢相差一个或几个倒格矢时, 满足衍射加强条件. 如用感光胶片观察将得到一明亮的斑点. 这里, n 为衍射级数, $(h_1 h_2 h_3)$ 是晶面指数, 而 $(nh_1 nh_2 nh_3)$ 为衍射面指数.

2. 布拉格公式

考虑 $n=1$ 的情形. 式 (1.30) 表示 \mathbf{k}_0 , \mathbf{k} 和 \mathbf{G}_h 围成一个三角形, 如图 1.35 所示. 由于忽略康普顿效应, 所以 $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = 2\pi/\lambda$, 因此 \mathbf{G}_h 的垂直平分线必平分 \mathbf{k}_0 与 \mathbf{k} 之间的夹角, 如图 1.35 的虚线所示. 由于晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 与倒格矢 \mathbf{G}_h 垂直, 所以该垂直平分线一定在晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 内. 衍射极大的方向恰是晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的反射方向, 这样, 衍射加强条件就转化为晶面的反射条件. 由此可以得出结论: 当衍射线对某一晶面族来说恰为光的反射方向时, 此衍射方向就是衍射加强的方向.

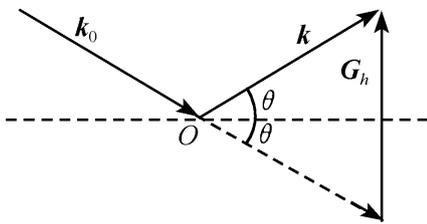


图 1.35 布拉格反射

由图 1.35 可得

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = |n\mathbf{G}_h| = 2|\mathbf{k}| \sin\theta = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (1.31)$$

据式 (1.30), 有

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = |n\mathbf{G}_h| = \frac{2\pi n}{d_{h_1 h_2 h_3}} \quad (1.32)$$

结合式 (1.31) 和式 (1.32), 有布拉格公式

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin\theta = n\lambda \quad (1.33)$$

式中, $d_{h_1 h_2 h_3}$ 是晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距, n 是衍射级数. 显然, 式 (1.30) 正是倒格子空间布拉格反射公式的表述.

由式 (1.33) 可以看出:

(1) 当入射线波长一定时, 入射角只有符合 $\sin\theta = n\lambda/2d_{h_1 h_2 h_3}$ 时才能发生衍

射. 由于 $|\sin\theta| \leq 1$, 则当 $n=1$ 时, 必有 $\lambda \leq 2d_{h_1 h_2 h_3}$.

(2) 当 X 射线入射方向一定, 且波长 λ 一定时, 对应不同的晶面族, 满足衍射极大的 θ 角不同.

(3) 对于给定的晶面族, 其面间距 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 一定. 当入射的 X 射线也确定时, 则不同的衍射级次 n , 对应不同的衍射角.

1.10.2 反射球

晶体可以作为 X 射线衍射的三维光栅, 衍射照片上的斑点与晶面族有一一对应关系. 考虑在一级反射情况下, $n=1$. 此时式 (1.30) 可以写成 $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_h$, 而 \mathbf{G}_h 的两端均为倒格点. \mathbf{k} 和 \mathbf{k}_0 的端点落在 \mathbf{G}_h 的两端点上, 即它们也是倒格点. 设 C 为 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}_0 的交点, 以 C 为中心, $2\pi/\lambda$ 为半径作一球面, 如图 1.36 (a) 所示, 则 \mathbf{G}_h 的两端点一定落在这个球面上, 而落在球面上的倒格点一定满足式 (1.30). 这些倒格点所对应的晶面族将产生反射, 这样的球称为反射球.

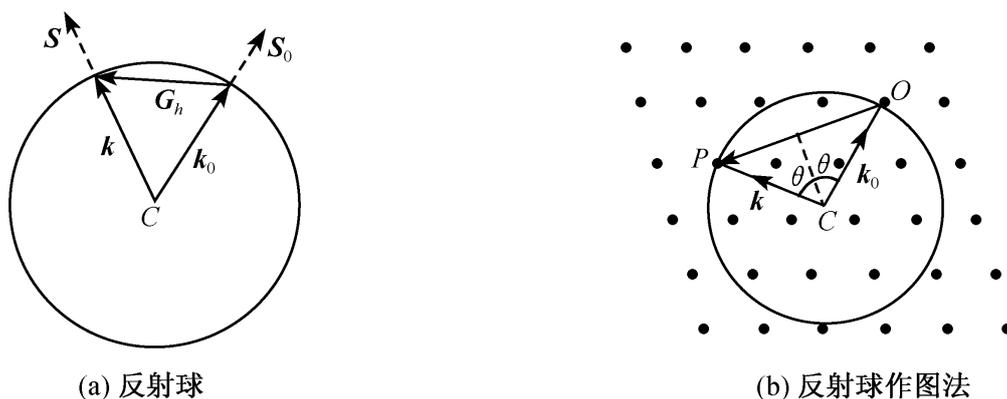


图 1.36 反射球示意图

反射球的作图步骤如下:

(1) 设入射的 X 射线波矢为 \mathbf{k} , 方向沿 \overrightarrow{CO} , $|\overrightarrow{CO}| = 2\pi/\lambda$, 取 O 为晶格点阵的原点, 如图 1.36 (b) 所示.

(2) 若晶格点阵基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 已知, 由式 (1.24) 即可得出倒格子基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, 并画出倒格子点阵.

(3) 以 C 点为球心, $|\overrightarrow{CO}|$ 为半径作一球面, 原点 O 一定落在球面上. 若另有一倒格点 P 在球面上, 则 \overrightarrow{CP} 就是 \overrightarrow{OP} 为倒格矢的一族晶面 $(h_1 h_2 h_3)$ 的反射波矢 \mathbf{k} . 图 1.36 (b) 中的虚线就代表了这一晶面族.

根据反射球作图法, 可得如下结论:

(1) 由于原点 O 总是在反射球面上, 因此这一条初始的射线恒存在, 它相当于倒格矢 $\mathbf{G}_h = 0$ 的情况, 即入射方向 \mathbf{k}_0 和反射方向 \mathbf{k} 重合.

(2) 当给定的 X 射线入射到单晶体上, 若产生衍射, 必须满足劳厄方程和布拉格公式, 即晶体的倒格子点阵必须有倒格点落在反射面上。

(3) 如果入射波矢 \mathbf{k} 的方向与所提供的晶轴方向一致, 则衍射图样将显示出晶体所具有的对称性质。在结构分析中, 常常用这个结果来判定晶体的取向。

1. 10. 3 原子形状因子与几何结构因子

劳厄方程只考虑了晶格格点的周期性排列所产生的结果, 它没有涉及到组成晶体的原子和原胞的具体性质, 没有涉及衍射条纹的强度问题。当基元中原子的种类不同时, 要考虑不同原子对 X 射线的散射能力——原子形状因子。当基元中原子数大于 1 时, 由于来自同一原胞中各个原子的散射波之间存在干涉, 原胞中原子的分布不同, 其散射能力也就不同, 因而必须考虑原胞中不同位置的原子对 X 射线的散射能力——几何结构因子。

1. 原子形状因子

原子对 X 射线的散射取决于原子内每个电子对 X 射线的散射。与 X 射线的波长相比, 原子具有一定的线度。原子的电子分布在一定区域内, 因此原子内不同部位的引起 X 射线电子发射的散射波之间有一定的相位差。原子的总散射波的强度与各散射波的相位差有关。原子核外电子的分布不同, 原子的散射能力也就不同。

原子的形状因子定义为: 原子内所有电子在某一方向引起的散射波的振幅的几何和, 与某电子在该方向上引起的散射波的振幅之比。

如以原子核为原点, 由于一个位于 \mathbf{r} 处的电子与位于原点 O 的电子对波矢 \mathbf{k} 的散射波的相位差为

$$\delta = (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (1.34)$$

原子形状因子 f 为

$$f = \frac{\sum_j \alpha \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j]}{\alpha} = \sum_j \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j] \quad (1.35)$$

上式中 α 为电子对入射波的散射振幅, 求和应遍及原子中所有的电子。

根据量子理论, 核外电子的分布应看成有一定密度分布的电子云, 设电子的分布概率为 $\rho(\mathbf{r})$, 则原子形状因子为

$$f = \int \rho(\mathbf{r}) \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j] d\tau = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j) d\tau \quad (1.36)$$

式中, $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_h$ 为倒格矢。

由量子力学求得电子的分布密度 $\rho(\mathbf{r})$, 则可以由式 (1.36) 计算出原子形状因子。需要注意的是原子形状因子不但与原子的结构有关, 也与散射波的方向有关。

2. 几何结构因子与消光现象

劳厄方程给出了晶格格点的散射波相互干涉的结果。但对带基元的格子，每个格点不仅是一个原子，而是代表包含多个原子的原胞。各个格点的散射波强度，与原胞中各个原子的散射波有关。原胞中的原子数目、原子种类及原子位置分布不同，原胞的散射能力就不同。几何结构因子的定义是：原胞内所有原子在某一方向上引起的散射波的总幅度与一个电子在该一方向上所引起的散射波的幅度之比。根据这个定义，可以将几何结构因子直接用晶胞内原子的形状因子表示

$$F(\mathbf{G}_h) = \sum_{j=0}^n \exp(i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}_j) f_j(\mathbf{G}_h) \quad (1.37)$$

它反映了原胞中原子的分布及原子种类对散射强度的影响。

若晶体有 N 个原胞，则晶体沿 \mathbf{k} 方向的衍射光应该是 N 个原胞在该方向散射光的叠加，如果 \mathbf{k} 满足劳厄方程 $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{G}$ ，则衍射光强度为

$$I \propto N^2 |F(\mathbf{G})|^2 \quad (1.38)$$

由上式可知，若几何结构因子 $F(\mathbf{G}) = 0$ ，则由劳厄方程所允许的衍射极大并不出现，这种现象叫消光现象。消光现象可以这样理解：若满足劳厄方程，则各原胞的散射光在 \mathbf{k} 方向是相干加强的，但若同时几何结构因子 $F(\mathbf{G}) = 0$ ，表示各个原胞沿该方向散射光强为零。零光强波的叠加当然仍为零。

在实际 X 射线衍射强度的分析中，晶体的特殊对称性起着重要作用，因此在讨论几何结构因子时，应采用结晶学原胞。下面计算几种常见晶体的 $F(\mathbf{G})$ 。

1) 体心立方结构

体心立方结构的晶胞中含有两个原子，其坐标分别为

$$(0, 0, 0) \text{ 和 } \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right]$$

若原子为同种原子，由式 (1.37) 有

$$\begin{aligned} F(\mathbf{G}) &= f_j \left[1 + e^{i \left[h \frac{2\pi}{a} i + k \frac{2\pi}{a} j + l \frac{2\pi}{a} k \right] \cdot \left[\frac{a}{2} i + \frac{a}{2} j + \frac{a}{2} k \right]} \right] \\ &= f_j \left[1 + e^{i\pi(h+k+l)} \right] \\ &= \begin{cases} 0, & \text{当 } h+k+l = \text{奇数} \\ 2f, & \text{当 } h+k+l = \text{偶数} \end{cases} \end{aligned}$$

这里 $f_1 = f_2 = f$ 。例如 $F_{100} = F_{111} = 0$ ， $F_{110} = F_{200} = 2f$ 。

2) 面心立方结构

在面心立方晶胞中，4 个原子的坐标为

$$(0, 0, 0), \left[\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0 \right], \left[0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a \right], \left[\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a \right]$$

几何结构因子为

$$F(\mathbf{G}) = f_j \left[1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(l+h)} \right]$$

$$= \begin{cases} 0, & \text{当 } h, k, l \text{ 部分为奇数, 部分为偶数时} \\ 4f, & \text{当 } h, k, l \text{ 全奇或全偶时} \end{cases}$$

例如, $F_{100} = F_{110} = F_{112} = 0$; $F_{113} = F_{222} = 4f$.

3) 金刚石结构

金刚石晶胞共包含有 8 个碳原子, 它们的坐标为

$$(0, 0, 0), \left[\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4} \right], \left[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0 \right], \left[\frac{a}{2}, 0, \frac{a}{2} \right]$$

$$\left[0, \frac{a}{2}, \frac{a}{2} \right], \left[\frac{a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{3a}{4} \right], \left[\frac{3a}{4}, \frac{3a}{4}, \frac{a}{4} \right], \left[\frac{3a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{3a}{4} \right]$$

几何结构因子为

$$F(\mathbf{G}) = f_j \left[1 + e^{i\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2} + \frac{l}{2} \right)} + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right. \\ \left. + e^{i\pi \left(\frac{h}{2} + \frac{3k}{2} + \frac{3l}{2} \right)} + e^{i\pi \left(\frac{3h}{2} + \frac{3k}{2} + \frac{l}{2} \right)} + e^{i\pi \left(\frac{3}{2}h + \frac{k}{2} + \frac{3l}{2} \right)} \right]$$

很容易求出当 h, k, l 都为奇数时, $F(\mathbf{G}) = 4f$; 当 h, k, l 都为偶数时, 且当 $\frac{1}{2}(h+k+l)$ 也是偶数时, $F(\mathbf{G}) = 8f$.

1.10.4 X 射线衍射实验的基本方法

X 射线衍射方法一般有 3 种基本方法:

1. 劳厄法

劳厄法是用波长可连续变化的 X 射线, 射入固定的单晶体而产生衍射的一种方法. 由于 X 光管中加速电压的限制, 所用的 X 射线有一最小波长限 λ_{\min} ; 同样, 由于 X 射线管窗玻璃的吸收作用, X 射线波长也有一最大长波限 λ_{\max} . 有效的连续 X 射线谱在 λ_{\min} 与 λ_{\max} 之间变化, 对应于 λ_{\min} 的反射半径最大, 而对应于 λ_{\max} 的反射半径最小. 于是, 对应于 λ_{\min} 和 λ_{\max} 之间任一波长的反射球半径介于这两个反射半径之间, 所有反射球的球心都在入射线方向上.

由晶体出射的衍射线束在底片上形成了一系列斑点, 称为劳厄斑点. 所有的劳厄斑点, 构成了晶体 X 射线衍射图样. 劳厄斑点的分布反映出倒格点的分布. 当 X 射线入射方向与晶体的某对称轴平行时, 劳厄斑点的对称性即反映出晶格的对称性. 劳厄法特别适用于确定晶体的对称性, 缺点是不便于确定晶格常数.

2. 转动单晶法

转动单晶法的特点是 X 射线波长不变, 使晶体转动, 从而倒格子也转动. 由于 λ 不变, 所以只有一个反射球, 且固定不动. 但是, 由于晶体转动, 倒格子空间相对反射球转动.

当倒格点落在球面上时, 将产生某一可能的反射. 为确定起见, 通常把倒格子看作不动, 而把反射看作是绕通过 O 点的某一轴转动. 反射球绕转轴转动一

周，所包含的空间中的倒格点都可能产生反射。由于倒格子的周期性，所有这些倒格点可以被认为都在一系列垂直于转轴的平面上。若将胶片卷成以转轴为轴的圆筒，感光处理后将胶片展开，胶片上将有一些衍射斑点形成的水平线。照片上平行线的间距就与晶体基矢（即晶格常数）有着简单的比例关系。用转动单晶法可以决定基矢和原胞。

3. 粉末法

粉末法又称德拜法。由于样品通常采用多晶体块或单晶粉末，所以样品中包含着数目极多的细小单晶，晶粒存在各种可能的取向。当入射的 X 射线与样品相遇时，对于每一组晶面族，总有众多小单晶处于适合反射条件的位置上，从而衍射线形成一系列以入射方向为轴的圆锥面。这些圆锥面和圆筒状底片相交，形成一系列的弧线段。由于粉末法采用的样品是由无数细小晶粒作无规则排列而成的，相当于一个单晶体在坐标保持不动的情况下绕各种可能的方向转动，从而形成无数个倒格子点阵。由于粉末法可使用单晶或多晶样品，衍射图样又可提供很多信息，因而成为最常用的一种 X 射线衍射方法。

有关 X 射线衍射方法的详细介绍请参考有关书籍。

1.10.5 电子衍射和中子衍射

按照量子力学的观点，电子的德布罗意（de Broglie）波长 λ 与能量 E 的关系为

$$\lambda(\text{nm}) \approx \frac{1.2}{[E(\text{eV})]^{1/2}} \quad (1.39)$$

如电子的能量 $E \approx 150 \text{ eV}$ 时，电子的波长 $\lambda \approx 0.1 \text{ nm}$ 。因此能量在 $20 \sim 300 \text{ eV}$ 范围的低能量电子束适合于晶体结构研究。由于电子带电，电子和固体中的原子核和电子有很强的相互作用，穿透深度很短，约为几个原子层间距的量级。因此，低能电子衍射（low energy electron diffraction，简称 LEED）主要用于晶体表面结构的研究。用高能电子束（ $50 \sim 100 \text{ keV}$ ）缩短电子的波长，可提高电子显微术的分辨率。当加速电压在几十 keV 以上，计算电子波长时需考虑相对论修正，代替式 (1.39)，有

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 E(\text{eV}) \left(1 + \frac{E(\text{eV})}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2}} \quad (1.40)$$

式中， m_0 为电子静止质量， c 为光速。100 keV 的高能电子的波长为 0.0037 nm 。在此基础上构造了高分辨电子显微镜，其分辨率可达 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$ ，可直接得到层内原子排列的图像，并可从已知的放大倍数推断相应的结构参数。

将高能电子束掠入射到样品表面后，研究其反射信号的方法称为反射高能电

子衍射 (reflection high energy electron diffraction, 简称 RHEED). 高能电子的平均自由程要比低能电子的平均自由程长很多. 但由于采用掠入射方式, 在垂直表面方向对样品的穿透深度也只有几个原子层间距的量级. RHEED 对表面形貌的变化非常敏感, 常用于研究表面成核、生长等.

中子的德布罗意波长与其能量的关系为

$$\lambda(\text{nm}) \approx \frac{0.028}{[E(\text{eV})]^{1/2}} \quad (1.41)$$

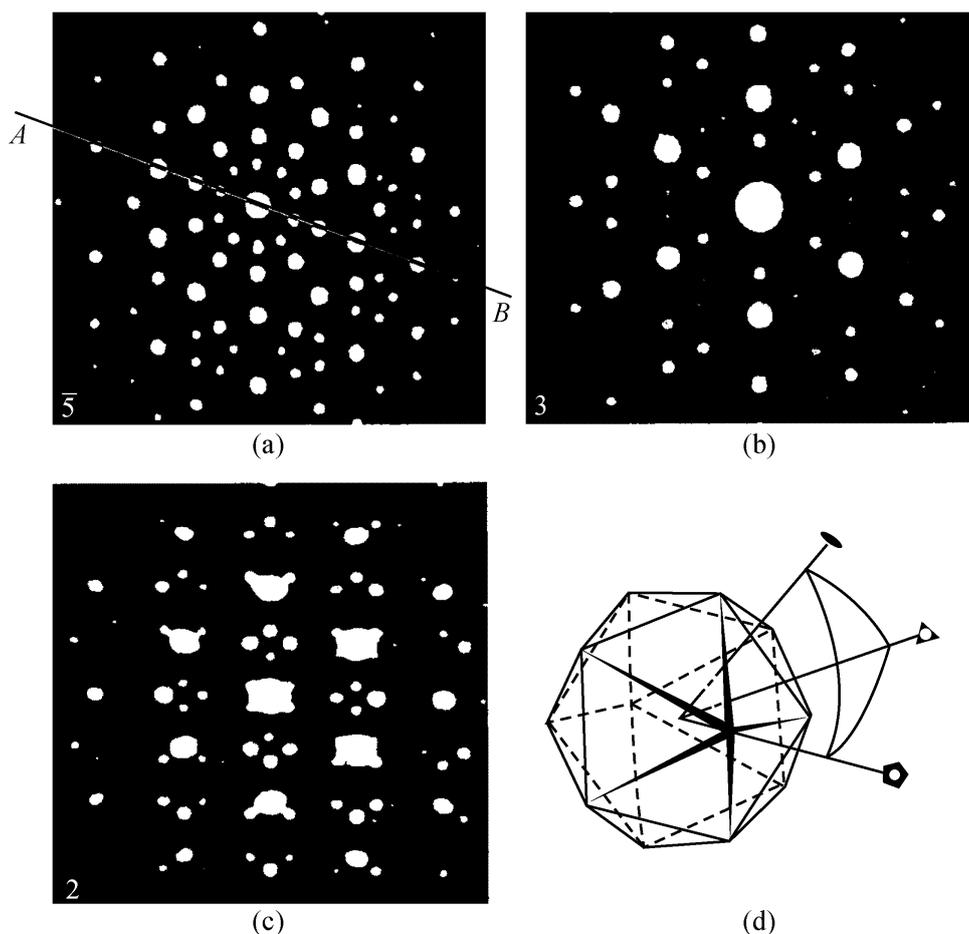
如能量 E 为 0.08 eV 的中子其波长约为 0.1 nm , 与室温 (300 K) 下的热运动能量 ($k_B T = 0.026 \text{ eV}$) 同数量级. 这种中子通常称为热中子. 热中子特别适合于对固体中晶格振动的研究.

中子无电荷, 可与固体中的原子核通过强的短程核力相互作用. 中子衍射相互作用的强弱随原子序数有不规则的变化, 特别适合于对原子序数相近原子 (如 MnNi 合金中 Mn 和 Ni) 以及同位素 (如 ^{60}Ni 和 ^{62}Ni) 的区分. 不同原子序数的原子, 其中子散射强弱大体相近. 中子衍射对轻原子 (从 H 到 C) 的分辨率远高于 X 射线, 可弥补 X 射线在这方面的不足.

中子有磁矩, 和固体中的原子磁矩有强的相互作用, 因此是研究磁性材料的磁结构, 即原子磁矩的相互取向、排列等, 以及磁相变等的重要方法.

1.11 准 晶

按照前述结论, 固体中因为具有周期性, 晶格的对称性不能有 5 重旋转对称以及高于 6 重旋转对称性. 但 1984 年末, 谢其曼 (D. Shechtman) 等首先报道了在用快速冷凝方法获得的铝锰合金中观测到了 5 重旋转对称性的特性. 随后, 我国学者郭可信也在对 Ti_2Ni 合金中的电子衍射研究中发现了 5 重旋转对称性. 此后不久, 人们相继发现了具有 8 重, 10 重, 12 重对称性的固态物质, 从而开始了一个全新的固体领域——准晶体的研究. 准晶是介于周期晶体和非晶玻璃之间的一种新的固体物质形态. 目前已经发现的准晶材料多数为金属间化合物, 结构独特、性质优异. 准晶材料虽为金属却具有近于绝缘体的电学与热学性质, 机械强度高、化学稳定性好、摩擦因数低、黏性小, 是很有前途的一种新型固体材料. 图 1.37 为 Ti_2Ni 合金的电子衍射图. 根据电子衍射分析结果的分析, 判定 Ti_2Ni 合金的内部原子排列为正二十面体结构, 具有 $\bar{5}$, $\bar{3}$ 及 $\bar{2}$ 的旋转对称性, 属于 $m\bar{3}\bar{5}$ 点群. 准晶具有 5 重旋转对称性, 但不具有长程的平移对称性, 不能用一个原胞平移复制出全部晶格. 目前, 人们已经对准晶体的结构、衍射特征、制备方法、准周期结构、对称性等进行了较为详细的研究.

图 1.37 Ti_2Ni 二十面体准晶电子衍射图

习 题

1.1 有许多金属既可形成体心立方结构，也可形成面心立方结构。从一种结构转变为另一种结构时体积变化很小。设体积的变化可以忽略，并以 R_f 和 R_b 代表面心立方和体心立方结构中最近邻原子间的距离，试问 R_f/R_b 等于多少？

1.2 晶面指数为 (123) 的晶面 ABC 是离原点 O 最近的晶面， OA 、 OB 和 OC 分别与基矢 a_1 、 a_2 和 a_3 重合，除 O 点外， OA 、 OB 和 OC 上是否有格点？若 ABC 面的指数为 (234) ，情况又如何？

1.3 二维布拉维点阵只有 5 种，试列举并画图表示之。

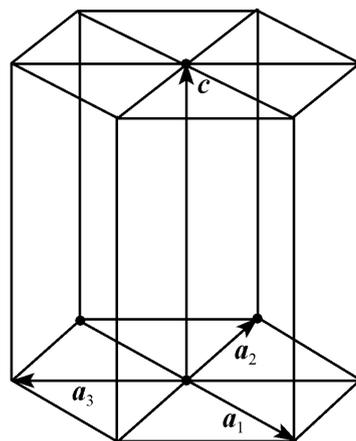
1.4 在六方晶系中，晶面常用 4 个指数 $(hkil)$ 来表示，如图所示，前 3 个指数表示晶面族中最靠近原点的晶面在互成 120° 的共平面轴 a_1 、 a_2 、 a_3 上的截距 a_1/h 、 a_2/k 、 a_3/i ，第 4 个指数表示该晶面的六重轴 c 上的截距为 c/l 。证明：

$$i = -(h + k)$$

并将下列用 (hkl) 表示的晶面改用 $(hkil)$ 表示：

$$(001), (\bar{1}33), (1\bar{1}0), (3\bar{2}3), (100), (010), (\bar{2}\bar{1}3)$$

1.5 如将等体积的硬球堆成下列结构，求证球可能占据的



题 1.4 图

最大体积与总体积之比为 (1) 简立方: $\pi/6$; (2) 体心立方: $\sqrt{3}\pi/8$; (3) 面心立方: $\sqrt{2}\pi/6$; (4) 六方密堆积: $\sqrt{2}\pi/6$; (5) 金刚石: $\sqrt{3}\pi/16$.

1.6 有一晶格, 每一格点上有一个原子, 基矢 (以 nm 为单位) 为 $\mathbf{a}=3\mathbf{i}$, $\mathbf{b}=3\mathbf{j}$, $\mathbf{c}=1.5(\mathbf{i}+\mathbf{j}+\mathbf{k})$, 此处 \mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k} 为笛卡儿坐标系中 x , y , z 方向的单位矢量. 问:

- (1) 这种晶格属于哪种布拉维格子?
- (2) 原胞的体积和晶胞的体积各等于多少?

1.7 六方晶胞的基矢为

$$\mathbf{a} = \frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j}, \quad \mathbf{b} = -\frac{\sqrt{3}}{2}a\mathbf{i} + \frac{a}{2}\mathbf{j}, \quad \mathbf{c} = c\mathbf{k}$$

求其倒格子基矢, 并画出此晶格的第一布里渊区.

1.8 若基矢 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 构成正交晶系, 求证: 晶面族 (hkl) 的面间距为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

1.9 用波长为 0.15405 nm 的 X 射线投射到钽的粉末上, 得到前面几条衍射谱线的布拉格角 θ 如下

序 号	1	2	3	4	5
$\theta/(\circ)$	19.611	28.136	35.156	41.156	47.769

已知钽为体心立方结构, 试求:

- (1) 各谱线对应的衍射晶面族的面指数;
- (2) 上述各晶面族的面间距;
- (3) 利用上两项结果计算晶格常数 a .

1.10 平面正三角形, 相邻原子的间距为 a , 试给出此晶格的正格矢和倒格矢; 画出第一和第二布里渊区.

第 2 章 晶体的结合

大量原子、分子紧密地、有规则地结合成晶体的原因是由于原子、分子之间存在着一定的相互作用，这些相互作用极大地影响甚至决定了晶体的微观结构乃至宏观物理性质。本章的主要内容就是在对晶体结合时内能变化的一般规律和原子间相互作用力的分析的基础上，阐述了不同结合类型中原子间相互作用与晶体内能、晶体的微观结构和宏观物理性质之间的内在联系。

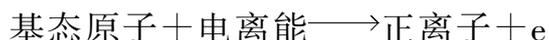
2.1 晶体的结合能

原子在结合成晶体的过程中，随着原子间距的变化，原子间的相互作用力会发生变化，原子之间会形成某种形式的键合从而结合成晶体。晶体的结合能或内聚能的变化规律一方面与原子间的相互作用力密切相关，另一方面又联系着晶体的晶格常数以及体积弹性模量等宏观性质。因此通过对晶体结合能函数的研究，有助于深入理解原子间的作用力对宏观性质的影响，也可以通过宏观性质的测量来验证原子间的作用力理论。

2.1.1 化学键

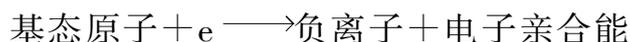
原子间的相互作用主要取决于外壳层电子，也称为价电子。对于大部分元素来说，内壳层电子已经闭合，几乎不起作用，而更深壳层的电子则完全可以忽略。为了定量地表征各种原子的化学性质，引入电离能和电子亲合能来分别衡量原子失去和得到一个电子的能力。这种能力在一定程度上决定了原子在结合为晶体时所采用的结合类型。

原子的电离能是使基态的原子失去最外层的一个电子所必需的能量，即



电离能可以表征原子对价电子束缚的强弱。电离能随原子序数的变化关系如图 2.1 所示，可以看到，同一元素周期里，电离能随原子序数不断增大。惰性元素的电离能都很大，表示原子很难被激发，而碱金属元素的电离能都很小，所以很容易失去价电子。

原子的电子亲合能是一个基态原子获得一个电子成为负离子时所放出的能量，即



各种原子的电子亲合能如图 2.2 所示. 可以看到, 卤素原子具有较大的电子亲合能, 说明它们更易于得到一个电子.

为了能够综合地表征原子得失电子的能力, 马利肯 (Mulliken) 定义原子的电负性为

$$\text{原子电负性} = 0.18 (\text{电离能} + \text{电子亲和能})$$

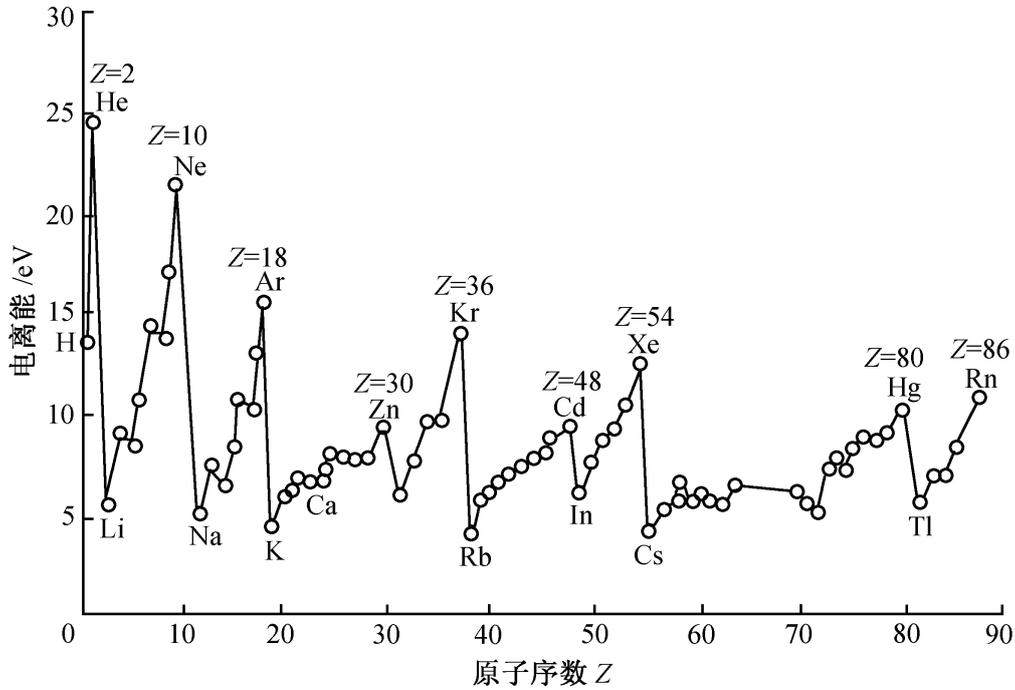


图 2.1 元素的电离能

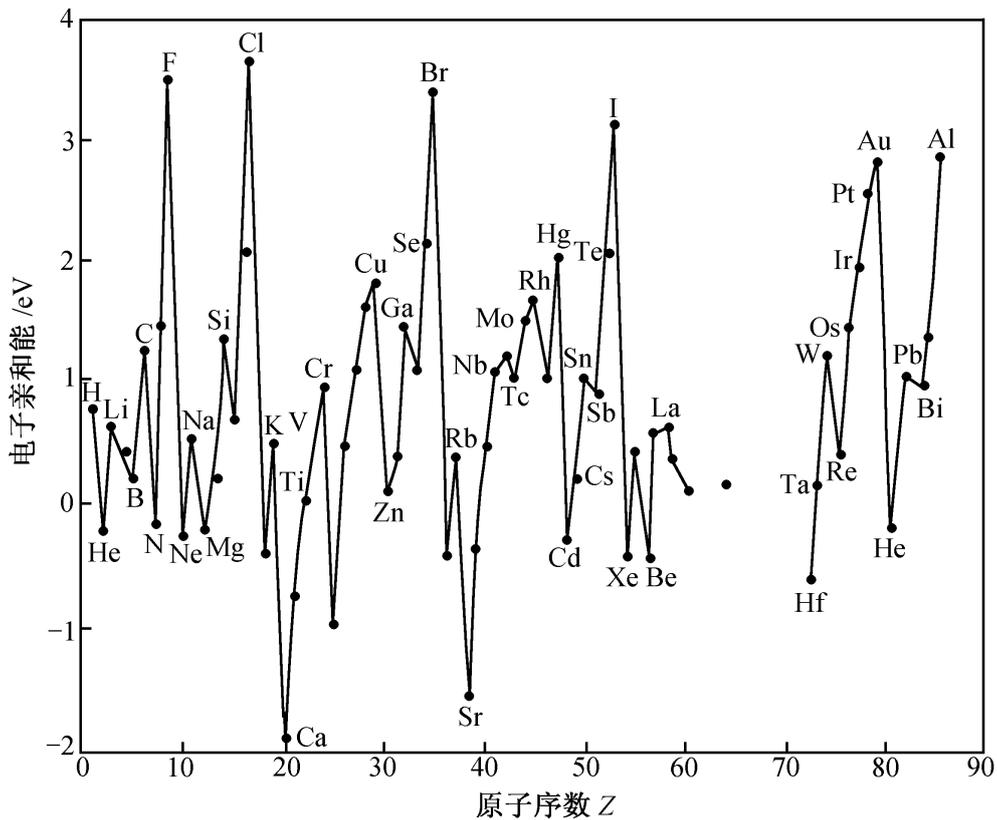


图 2.2 元素的电子亲合能

这里的系数 0.18 只是为了使 Li 的电负性为 1 而选取的，并没有特别的意义。表 2.1 中给出了一些原子的电子组态、电离能和电负性的数据，可以看到电负性在一个周期内由左到右不断增强，周期表由上到下，负电性逐渐减弱；周期表愈往下，一个周期内负电性的差别也愈小。需要注意的是，原子的电负性有不同的定义方式，除马利肯的定义外，还有鲍林 (Pauling)、菲利普 (Phillips) 等定义的方式。不同定义所得到的负电性数值是不相同的，但具有基本上相同的变化趋势。

表 2.1 部分原子的核外电子排布规律

序 数	元 素	K			L			M			电 离 能 /eV	电 负 性 /eV	序 数	元 素	K			L			M			N				电 离 能 /eV	电 负 性 /eV
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d					4f	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f				
1	H	1								13.6	2.1	19	K	2	2	6	2	6			1					4.34	0.8		
2	He	2								24.6		20	Ca	2	2	6	2	6			2					6.11	1.0		
3	Li	2	1							5.39	1.0	21	Sc	2	2	6	2	6	1	2						6.54	1.3		
4	Be	2	2							9.32	1.5	22	Ti	2	2	6	2	6	2	2						6.82	1.6		
5	B	2	2	1						8.30	2.0	23	V	2	2	6	2	6	3	2						6.74	1.9(5 ⁺)		
6	C	2	2	2						11.3	2.5	24	Cr	2	2	6	2	6	5	1						6.77	2.2(4 ⁺)		
7	N	2	2	3						14.5	3.0	25	Mn	2	2	6	2	6	5	2						7.43	1.5(4 ⁺)		
8	O	2	2	4						13.6	3.5	26	Fe	2	2	6	2	6	6	2						7.87	1.8(3 ⁺)		
9	F	2	2	5						17.4	4.0	27	Co	2	2	6	2	6	7	2						7.86	1.7		
10	Ne	2	2	6						21.6		28	Ni	2	2	6	2	6	8	2						7.64	1.8		
11	Na	2	2	6	1					5.14	0.9	29	Cu	2	2	6	2	6	10	1						7.73	2.0(2 ⁺)		
12	Mg	2	2	6	2					7.65	1.2	30	Zn	2	2	6	2	6	10	2						9.39	1.5		
13	Al	2	2	6	2	1				5.99	1.5	31	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1					6.00	1.5		
14	Si	2	2	6	2	2				8.15	1.8	32	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2					7.90	1.8		
15	P	2	2	6	2	3				10.5	2.1	33	As	2	2	6	2	6	10	2	3					9.81	2.0		
16	S	2	2	6	2	4				10.4	2.5	34	Se	2	2	6	2	6	10	2	4					9.75	2.4		
17	Cl	2	2	6	2	5				13.0	3.0	35	Br	2	2	6	2	6	10	2	5					11.8	2.8		
18	Ar	2	2	6	2	6				15.8		36	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6					14.0			

由于不同原子得失电子的能力不相同，所以不同的原子之间可能通过外层价电子的转移形成正、负离子，依靠正、负离子间的静电吸引作用稳定地结合成分子，这种结合形式称为离子键 (ionic bond)。典型的，由于碱金属的电离能低和卤素原子的亲和能高，这两种元素很容易形成离子键的分子。

然而，许多分子中原子的结合并不存在明显的电子转移，而是两个原子共用电子，这种结合形式称为共价键 (valence bond)，是原子结合最基本的方式之一。共价成键的想法出现得很早，在量子力学出现之前，G. N. Lewis 就提出了电子配对成键的概念，I. Lagmuir 提出了 8 电子结构稳定的说法。从经典的物理图像来看，电子配对后出现在两个原子中间区域可以抵消原子核间部分的库仑斥力并且产生静电吸引作用，因而有利于降低系统的能量，使得分子稳

定存在. 但只有通过量子力学的定量描述和精确计算, 才能正确地理解共价键的物理本质.

海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 用量子力学方法计算了 H_2 分子能量 E 与两个 H 原子核距离 r 之间关系, 如图 2.3 所示. 量子力学的结果表明, 如果两个 H 原子的两个电子自旋反向, 当两个原子接近时, H_2 分子能量将降低, 曲线的极小值对应于分子的平衡间距, 电子对集中分布在两个原子之间, 如图 2.3 (b) 所示, 称为成键态; 如果两个电子的自旋平行, 当两个原子接近时, 系统能量将一直增加而不出现极小值, 说明没有稳定的结合状态, 两个原子之间区域出现电子的概率减小, 如图 2.3 (a) 所示, 称为反键态.

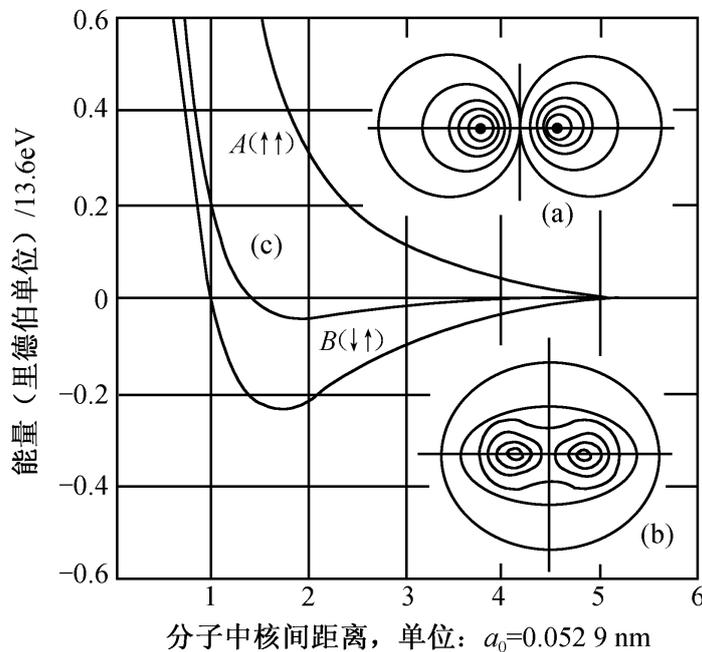


图 2.3 氢分子的能量曲线

Heitler-London 方法考虑了 H_2 分子中两个电子的相互作用, 这在处理更复杂的原子结构合成的分子时是十分困难的. 对于复杂分子, 常用的比较成功的方法有分子轨道法 (molecular orbital method) 及价键法 (valence bond method).

分子轨道法是一种基于单电子近似的方法. 电子间的库仑相互作用被忽略或者被计入一个分子的自洽场中, 并认为电子由整个分子所共有. 利用原子轨道的线性组合构造出分子轨道, 然后求解分子轨道的能级. 利用分子轨道法求解 H_2 分子的结果也同样出现了成键态和反键态, 同样说明共价键的出现有利于能量的降低.

价键法同时考虑两个电子在可能的原子轨道上的分布. 原子中未成对的电子可以和另一原子中一个自旋相反的未成对的电子配对, 配对电子的轨道重叠形成一个键合方式, 导致体系的能量下降. 如两个相同的原子靠共有一对自旋相反的电子键合的类型称为共价键. 当两个原子不同类时, 键合中还包含有离子键的成

分。需要注意的是，原子结合时并非只是纯粹的离子键或共价键，更多时候的成键是二者的混合形式，即共有电子对偏向于负电性大的原子一方。设由 AB 原子组成化学键，其化学键中共价键的比例可由下式决定

$$p = \exp\left[-\frac{(E_A - E_B)^2}{4}\right] \quad (2.1)$$

式中， E_A ， E_B 分别是 A，B 原子的电负性。

满壳层电子结构的原子之间靠范德瓦耳斯力结合，相应形成的键称为范德瓦耳斯键 (van der Waals bond) 或分子键 (molecular bond)。当氢原子与其他原子结合时，由于氢原子的特点，会形成特殊的键合方式——氢键 (hydrogen bond)。金属原子结合时，其外层的价电子常常形成自由电子而可以在整个晶体之间运动。失去了价电子的金属阳离子为自由电子所联系，从而形成了金属键 (metal bond)。

2.1.2 晶体结合能的一般规律

晶体结合的过程就是原子之间互相靠近、相互作用不断增强、晶体内能发生变化的过程。从能量的角度看，随着温度的降低和原子间距的减少，原子结合为晶体之后晶体的内能会降低。这从物质由气体凝结为液体以及由液体凝结为固体时都会放热也可以看出来。另一方面，已经形成的晶体是很难被压缩的，这说明晶体体积进一步收缩时，晶体的内能将快速地上升。

实际晶体中各个原子之间总是同时存在吸引力 $f_{\text{吸引}}$ 和排斥力 $f_{\text{排斥}}$ ，如图 2.4 所示。原子之间的吸引力和排斥力都是原子间距 r 的函数。但 $f_{\text{吸引}}$ 比 $f_{\text{排斥}}$ 衰减得慢些，是长程作用力，仅当 r 很小时， $f_{\text{排斥}}$ 才发生作用，是一种短程力。当 $r = r_0$ 时， $f_{\text{吸引}} = f_{\text{排斥}}$ ，方向相反，此时，原子间合力为零，原子处于平衡状态。当 $r > r_0$ 时， $f_{\text{吸引}} > f_{\text{排斥}}$ ，此时，原子间合力表现为吸引力。当 $r < r_0$ 时， $f_{\text{吸引}} < f_{\text{排斥}}$ ，此时，原子间合力表现为排斥力。

晶体中两个原子间的结合能 u 是原子间距 r 的函数

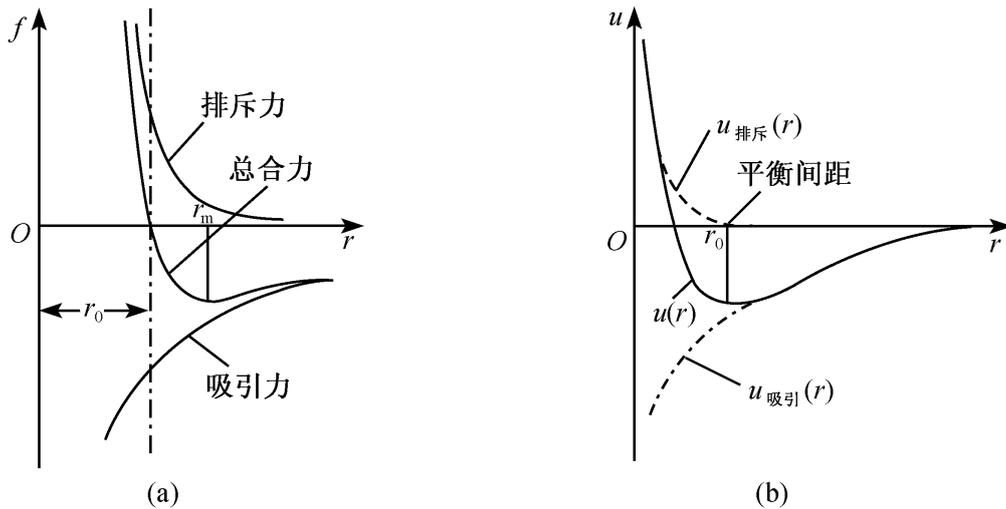
$$u = u_{\text{吸引}}(r) + u_{\text{排斥}}(r) \quad (2.2)$$

$$u_{\text{吸引}}(r) = -\frac{a}{r^m}, \quad u_{\text{排斥}}(r) = \frac{b}{r^n} \quad (2.3)$$

其中， $u_{\text{吸引}}(r)$ 和 $u_{\text{排斥}}(r)$ 分别是吸引力和排斥对晶体结合能的贡献。式中的 m ， n ， a ， b 都是大于零的常数。能量的零点取在 $r \rightarrow \infty$ 处，即将晶体被分为各个孤立的原子时的能量为能量的零点。由式 (2.2) 可以求出原子间的相互作用力大小为

$$f(r) = -\frac{du}{dr} = -\left[\frac{ma}{r^{m+1}} - \frac{nb}{r^{n+1}}\right] \quad (2.4)$$

从图 2.4 中可以看出，势能函数 $u(r)$ 有一个极小值存在。在 r_0 处，由于吸



2.4 原子的相互作用势能 u 和原子相互作用力大小 f 与原子间距 r 的关系

引力和排斥力相抵消， $f(r_0)=0$ ，即有

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \tag{2.5}$$

$$\left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} > 0 \tag{2.6}$$

由此可以求出原子间的平衡距离 r_0 为

$$r_0 = \left[\frac{bn}{am} \right]^{\frac{1}{n-m}} \tag{2.7}$$

将 r_0 代入式 (2.6)，有

$$\left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = -\frac{m(m+1)a}{r_0^{m+2}} + \frac{n(n+1)b}{r_0^{n+2}} = \frac{m(m+1)a}{r_0^{m+2}} \left[\frac{n-m}{m+1} \right] > 0 \tag{2.8}$$

由式 (2.8) 可知， $n > m$ ，表明随距离的增大，排斥力要比吸引力更快地衰减，故排斥力是短程作用力。

在 r_0 附近，无论什么原因使得原子间距增大或缩小，晶体的内能都会增大，即晶体的内能在 $r=r_0$ 处具有最小值 U_c ，其值为负值。表明当各个孤立的原子结合为晶体并到达平衡状态时，晶体的能量将下降 $|U_c|$ ，这就是晶体平衡状态的结合能。 $|U_c|$ 越大，相应的晶体也越稳定。原子间的平衡距离 r_0 与晶格常数有关，而原子间最大吸引力与晶体的抗张强度有关。

2.1.3 晶体结合能的性质

晶体结合能计算的经典方法是将晶体总的相互作用势能视为原子间的相互作用势能之和，所以先计算两个原子之间的相互作用势能，然后再考虑晶格结构的因素，综合起来就可以求得晶体的总势能。

假设已知晶体中任意两原子的相互作用势能为 $u(r_{ij})$ ，则由 N 个原子组成的晶

体总的结合能函数为

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N ' u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (2.9)$$

式中引入 $\frac{1}{2}$ 因子是由于 $u(r_{ij})$ 与 $u(r_{ji})$ 是同一个相互作用势能被计算了两次。

因为晶体内部的原子比表面的原子有更多相互作用的近邻原子，所以两种原子对晶体结合能的贡献有差别，但由于表面层原子的数目比晶体内部的原子数目少得多，所以可以认为所有的原子都是相同的，因此式 (2.9) 可以进一步简化为

$$U(r) = \frac{N}{2} \sum_j ' u(r_j) \quad (j \neq 1, j = 2, 3, \dots, N) \quad (2.10)$$

如果已知结合能函数的形式，可以计算体积弹性模量、抗张强度等晶体宏观性质。下面就以三维晶格为例进行推导。

设在体积 V 内有 N 个原胞（或原子），每个原胞的体积是 v ，应与 r_0^3 成正比；又令 U 代表 N 个原胞总的结合能，而 $u(v)$ 代表晶格中每个原胞的平均势能，则

$$U = Nu(v) \quad (2.11)$$

$$V = Nv = N \cdot \beta \cdot r_0^3 \quad (2.12)$$

这里 β 是与晶体的几何结构有关的参数（对于简立方的简单格子， $\beta=1$ ；对于面心立方的简单格子， $\beta=\sqrt{2}/2$ ；对于体心立方的简单格子， $\beta=4\sqrt{3}/9$ ）。

由热力学，晶体的体积弹性模量 K 的定义为

$$K = -V \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_T \quad (2.13)$$

式中， V 为晶体的体积； P 为压力； T 为温度。压力 P 与晶体的内能 U 有下面的关系

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} \quad (2.14)$$

所以，晶体的体积弹性模量可以表示为

$$K = V \left[\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right] = V \left[\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right] \left[\frac{\partial r}{\partial V} \right]^2 \quad (2.15)$$

由式 (2.9) 和式 (2.12)，可得平衡状态时的晶体的体积弹性模量为

$$K = \frac{1}{9N \cdot \beta \cdot r_0} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right]_{r=r_0} \quad (2.16)$$

晶体能承受的最大张力叫抗张强度。显然这最大张力就相应于晶格中原胞间的最大引力，即

$$-P = \left[\frac{\partial u}{\partial v} \right]_{v_m} \quad (2.17)$$

v_m 由下式决定

$$\left. \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right|_{v_m} = 0 \quad (2.18)$$

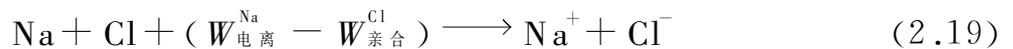
晶体的内能越大，相应的晶体也越稳定，原子间的相互作用越大。要使它们分开将需要更大的能量。由此可见，晶体内能较大的晶体，只有在较高的温度下才能转化为液体。这就是说，内能高的晶体其熔点也必然较高。

2.2 离子键与离子晶体

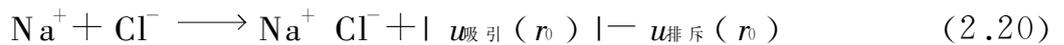
2.2.1 离子对的形成与离子晶体的结构

离子晶体中，维持晶体稳定存在的吸引力来源于正、负离子间的库仑作用力，而排斥力则来源于基于泡利不相容原理的排斥作用。例如，NaCl 晶体的结合就是靠 Na^+ 和 Cl^- 离子之间的库仑吸引作用。虽然具有相同电性的离子之间存在着排斥作用，但由于在离子晶体的典型晶格（如 NaCl 晶格、CsCl 晶格）中，正负离子相间排列，使每一种离子都以异号的离子为近邻，因此，库仑作用的总效果是吸引性的。典型离子晶体中的正、负离子都具有满壳层的结构。当两个满壳层的离子相互靠近到它们的外层电子云发生显著重叠时，就会产生强烈的排斥作用。

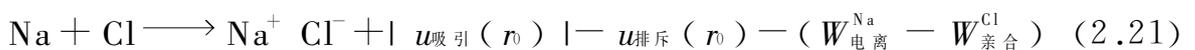
现以 Na 原子和 Cl 原子为例，说明离子对是如何形成的。由于 Na 原子对电子的束缚力较弱，而 Cl 原子对电子的束缚力较强，因此，当 Na 原子和 Cl 原子靠近时，电子就会从 Na 原子转移到 Cl 原子，从而形成 Na^+ 和 Cl^- 。对于由 Na 原子和 Cl 原子组成的系统，有



式中， $W_{\text{电离}}^{\text{Na}}$ 是 Na 原子的电离能，为 5.14 eV，而 $W_{\text{亲合}}^{\text{Cl}}$ 是 Cl 原子的电子亲合能，为 3.7 eV。当正、负离子间距为 r_0 时，吸引能和排斥能之和达到最小值，故当 Na^+ 和 Cl^- 组成距离为 r_0 的离子对时，可以释放出能量 $|u_{\text{吸引}}(r_0)| - u_{\text{排斥}}(r_0)$ ，即



式 (2.18) 变为



上式表明，当一对中性的 Na 原子和 Cl 原子结合成 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 离子对时，可以释放出能量

$$u_{\text{解离}} = \text{Na} + \text{Cl} - \text{Na}^+ \text{Cl}^- = |u_{\text{吸引}}(r_0)| - u_{\text{排斥}}(r_0) - (W_{\text{电离}}^{\text{Na}} - W_{\text{亲合}}^{\text{Cl}}) \quad (2.22)$$

如果以一对中性的孤立的无相互作用的 Na 原子和 Cl 原子的内能为能量的零点，则 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 离子对的内能即为 $-u_{\text{解离}}$ 。对于 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ ，如果 $r_0 = 0.25 \text{ nm}$ ，可以计算出

$$|u_{\text{吸引}}(r_0)| = 5.7 \text{ eV}, \quad u_{\text{排斥}}(r_0) = 0.2 \text{ eV},$$

$$u_{\text{解离}} = 5.7 - 0.2 - (5.14 - 3.7) = 4.06(\text{eV})$$

因此 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 离子对的形成是稳定的。如果大量离子结合在一起，形成离子晶体，这要求每个离子的最近邻都是异号离子，相互间存在吸引能。当大量的正、负离子组成离子晶体时，应遵循以下原则：①每个离子的最近邻都应是异号离子；②在满足条件①的前提下，配位数越大越好。对于 MX（M 为阳离子，X 为阴离子）型的离子晶体，其典型的晶体结构有 3 种：氯化铯型结构、氯化钠型结构和闪锌矿型结构（参见 1.5 节）。在氯化铯型结构中的阳、阴离子的配位数都是 8，在氯化钠型结构中的阳、阴离子的配位数都是 6，在闪锌矿型结构中的阳、阴离子的配位数都是 4。离子结合时究竟组成何种晶体，主要由阳、阴离子半径的相对大小来决定。研究表明，如以 r_c 代表阳离子半径， r_A 代表阴离子半径，则当 $0.414 > r_c / r_A > 0.225$ 时，为闪锌矿型结构； $0.732 > r_c / r_A > 0.414$ 时，为氯化钠型结构； $r_c / r_A > 0.732$ 时，为氯化铯型结构。表 2.2 列出了部分离子晶体的离子半径比及它们的晶体结构。当然，由于实际情况比较复杂，离子晶体的结构不仅与离子半径，还与其他的因素有关。表中的 RbF, ZnS 及 CuCl 等就是很好的例子。

表 2.2 部分离子晶体的及晶体结构类型

离子晶体	阳离子与阴离子的半径比 r_c / r_A	晶体结构
CsCl	0.909 1	氯化铯结构
CsBr	0.833	
NaCl	0.526	氯化钠结构
NaBr	0.5	
KCl	0.714	
RbF	1.111	
ZnS	0.435	闪锌矿结构
BeS	0.196	
CuCl	0.526	

2.2.2 离子晶体的结合能

离子晶体主要依靠吸引较强的静电库仑力而结合，其结构十分稳固，结合能的数量级约在 800 kJ/mol 。结合的稳定性导致了其导电性能差、熔点高、硬度高和膨胀系数小等特性。离子晶体结合能的经典理论是由玻恩、马德隆（Madlung）等人在量子力学之前就已经建立了。他们根据离子的满壳层结构，近似地

把组成离子晶体的正、负离子看作是球形对称的，因此可以把它们作为点电荷来处理。

对于典型的 NaCl 型离子晶体，两离子之间的相互作用势可以表示为

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \quad (2.23)$$

将上式代入式 (2.10)，晶体总的结合能为

$$U = -\frac{N}{2} \sum_j' \left[\mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} \right] + \frac{N}{2} \sum_j' \frac{b}{r_{1j}^n} \quad (2.24)$$

式 (2.23) 括号中正、负号分别对应于同种离子和异种离子间的相互作用势能。ε₀ 为真空介电常数，e 为电子电荷，r_{1j} 为原子 1 与其他各原子之间的距离。N 为晶胞数，n 和 b 为常数。设最近邻离子间的距离为 R，则 r_{1j} 可表示为

$$r_{1j} = a_j R \quad (2.25)$$

于是晶体总的库仑吸引能为

$$U_e = -\frac{N}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \sum_j' \left[\pm \frac{1}{a_j} \right] \quad (2.26)$$

引入马德隆常数 M，其定义为

$$M \equiv \sum_j' \pm \frac{1}{a_j} \quad (2.27)$$

显然 M 是一个仅与晶体几何结构有关的常数。对于 NaCl 结构，有

$$M = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1.748$$

表 2.3 几种离子晶体结构的 M 值

晶体结构	M
氯化钠型结构	1.748
氯化铯型结构	1.763
闪锌矿 (ZnS 立方系)	1.638
纤锌矿 (ZnS 六方系)	1.641
萤石 (CaF ₂)	5.039
金红石 (TiO ₂)	4.816

由于库仑力的长程性，式 (2.27) 收敛是很慢的。为此，马德隆发展了专门的数学方法来计算 M，表 2.3 给出了几种常见离子晶体结构的马德隆常数值。

离子的排斥势通常可以唯象地用 $c \exp(-r/\rho)$ 或 br^{-n} 形式的势能函数来表征。前一种形式能较为精确地描述排斥能随 r 减小而陡峻上升的特点；而后一种形式尽管较

为粗略，却具有计算简便的优点。此处我们采用后一种形式，于是离子晶体的排斥能为

$$U_R = \frac{N}{2} \sum_j' \frac{b}{r_{1j}^n} = \frac{N}{2} \frac{1}{R^n} \sum_j' \frac{b}{a_{1j}^n} = \frac{N}{2} \frac{B}{R^n} \quad (2.28)$$

$$B = \sum_j' \frac{b}{a_{1j}^n} \quad (2.29)$$

式中，B 和 n 为与晶体有关的参量，一般不能由理论来进行计算，但可由实验

确定。

由以上的讨论，NaCl 型离子晶体的内能函数为

$$U(R) = U_e(R) + U_r(R) = -\frac{N}{2} \left[\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right] \quad (2.30)$$

利用式 (2.30) 所给出的 NaCl 型离子晶体的内能函数，根据式 (2.7) 及式 (2.16) 可得到 NaCl 型离子晶体的最近邻离子间距离 R_0 及体积弹性模量 K

$$R_0 = \left[\frac{4\pi\epsilon_0 nB}{Me^2} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (2.31)$$

$$K = \frac{Me^2(n-1)}{72\pi\epsilon_0 R_0^4} \quad (2.32)$$

由于 R_0 可由 X 射线衍射实验确定，体弹性模量 K 可由力学实验测定，因此，通常利用式 (2.31) 和式 (2.32) 来决定 B 和 n ，即

$$B = \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 n} R_0^{n-1} \quad (2.33)$$

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 R_0^4}{Me^2} K \quad (2.34)$$

表 2.4 给出了几种离子晶体的 R_0 ， K 和 n 的数值。

表 2.4 几种离子晶体的 R_0 ， K 和 n 值

离子晶体	$R_0 / \text{\AA}$	$K / 10^{10} \text{ Pa}$	n
NaCl	2.82	2.40	7.77
NaBr	2.99	1.99	8.09
KCl	3.15	1.75	8.69
KBr	3.30	1.48	8.85
RbCl	3.29	1.58	9.13
RbBr	3.43	1.30	9.00

将式 (2.28) 代入式 (2.27) 可以求出离子晶体在平衡时的结合能为

$$E_b = -U(R_0) = \frac{NMe^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right] \quad (2.35)$$

显然，式 (2.35) 中前一项表示库仑能对结合能的贡献，而后一项代表排斥能的贡献。由表 2.4 可见，常见的离子晶体 n 值的数量远大于 1，所以离子晶体平衡时其能量主要为库仑能。表 2.5 中给出了几种离子晶体结合能理论值与实验值的对照，二者是基本吻合的。这说明将离子晶体中的离子视为点电荷是合理的，晶体结合的主要吸引作用来自于静电库仑作用。离子键的特点是结合力大、非方向性、高配位数、高熔点、低温不导电而高温以离子导电为主。

表 2.5 几种离子晶体的结合能

离子晶体	NaCl	NaBr	KCl	NaI	KBr
$E_b / (\text{kJ/mol})$					
理论值	772	739	701	695	677
实验值	765	726	688	697	654

2.3 共价键与共价晶体

2.3.1 共价键的饱和性与方向性

依靠共价键形成的晶体，称为原子晶体或共价晶体。元素周期表中第Ⅳ族元素 C（金刚石），Si，Ge，Sn（灰锡）的晶体就是这类晶体的典型代表。共价键的特点是结合力大、空间方向性、低配位数、硬度大、脆性大、熔点高。多数陶瓷、半导体、聚合物材料等均为共价键结合。

按照泡利不相容原理，当原子中的电子一旦配对后，便不能再与第三个电子配对，因此当一个原子与其他原子结合时，能够形成共价键的数目有一个最大值。这个最大值取决于它所拥有的未配对的电子数。对于外壳层为 ns 及 np 的原子而言，原子的满壳层电子数为 8，如果原子的价电子数 N 小于满壳层电子数的一半，即 $N < 4$ 时，这些电子都可称为自旋未配对的电子。这时这种原子最多可以形成 N 个共价键。如果原子的价电子数 $N \geq 4$ ，则最多可以有 $(8 - N)$ 个未配对的电子，因此最多可以形成 $(8 - N)$ 个共价键。这个特性称为共价键的饱和性。

价键理论指出原子外壳层中的诸电子对，由于斥力的作用会互相回避，以保持尽可能远的距离。另一方面，当两原子未配对的自旋相反的电子在结合成共价键时，电子云会发生交叠。根据 Heitler-London 方法对氢分子结合的处理结果，电子云交叠越厉害，共价键结合就越稳固。因此两个原子在以共价键结合时，必定选取电子云交叠密度最大的方位，这就是共价键具有方向性的原因。

例如，氮原子的 3 个未配对电子为 $2p$ 电子，它们分别处于 3 个互相垂直的 $2p_x$ ， $2p_y$ ， $2p_z$ 轨道上，而电子云在这 3 个方向上的分布呈哑铃状，而氢原子的 $1s$ 电子云是球对称的（参见图 2.5）。所以当形成 NH_3 分子时，3 个氢原子便分别沿着 x ， y ， z 轴与氮原子形成 3 个共价键，这 3 个共价键的夹角均为 90° 。

但用原子轨道解释分子键角并非总是成立的，例如 C 原子的 4 个价电子有 2 个是处于 $2s$ 轨道上，另外 2 个处于能量略高一些的 $2p$ ($2p_x$ ， $2p_y$ 或 $2p_z$) 轨道上，应该只能形成 2 个 p 轨道的键，但 CH_4 分子的 4 个键却是完全对称的。为此，鲍林提出了杂化轨道的概念，能量相近的电子轨道可以通过线性组合形成

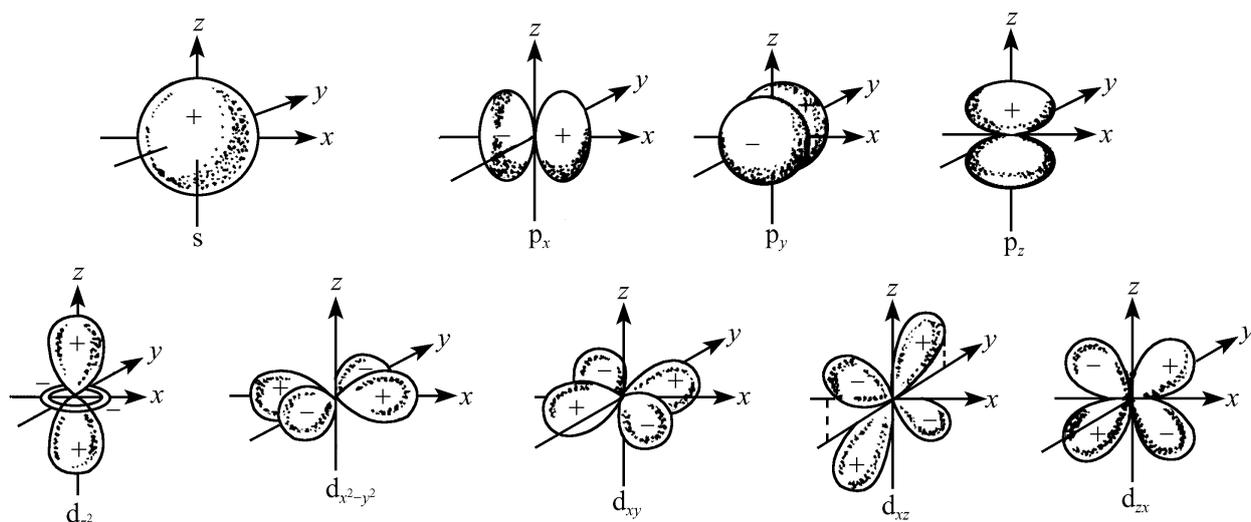


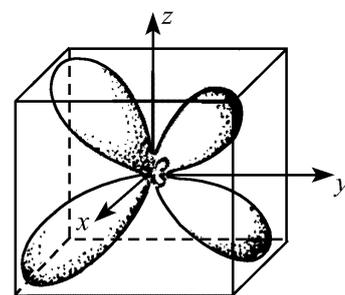
图 2.5 s, p, d 电子云分布示意图

新的轨道. 在 CH_4 分子中, C 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道组合成新的 4 个 sp^3 杂化轨道

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z}), & \psi_2 &= \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z}), & \psi_4 &= \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

这样的 4 个轨道是等同的, 在空间中的取向与 CH_4 分子的 4 个键恰好吻合, 如图 2.6 所示.

尽管杂化后 C 原子的能量比基态提高了, 但成键数目的增加使得共价键形成时能量的下降足以补偿轨道杂化的能量. 在苯 (C_6H_6) 等分子中的碳原子还有另一种杂化轨道, 是一个 s 轨道与两个 p 轨道组合, 称为 sp^2 杂化. 这 3 个 sp^2 轨道处于同一平面上, 夹角为 120° , 而剩下的一个 p 轨道则与此平面成 90° .

图 2.6 碳原子的 sp^3 杂化轨道

2.3.2 共价晶体的结构

共价键的饱和性和方向性, 决定了共价晶体的空间结构. 最典型的例子是 IV 族元素 C, Si, Ge 所形成的共价晶体的结构. 它们都有 4 个价电子, 因此可以形成 4 个共价键, 即配位数为 4. 而根据方向性, 这 4 个未配对的电子通常会发生 sp^3 杂化, 形成四面体键. 由四面体键形成的共价晶体为金刚石结构, 如图 1.15 所示. 除了由碳形成金刚石, 锗、硅晶体也具有金刚石结构, 锡在 13°C 以下稳定的相也具有金刚石结构, 称为灰锡. 金刚石结构直接反映了共价结合的特点.

前面曾提到碳原子还有一种 sp^2 杂化, 3 个成键轨道在同一平面上. 理论上认为依靠这种杂化轨道只能形成二维的原子层而不是三维的晶体. 这种特点恰好

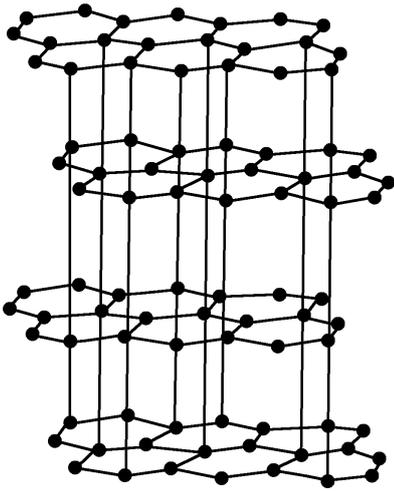


图 2.7 石墨的结构

就存在于石墨的结构中。常温下稳定的石墨是层状结构， sp^2 杂化构成平面六角网络。s 电子和 2 个 p 电子组合成夹角为 120° 的 3 个键，另一个 p 电子轨道与此平面垂直，也形成 C-C 之间弱的共价键。而碳原子层之间通过范德瓦耳斯作用结合在一起，如图 2.7 所示。石墨体是多种结合形式构成晶体的典型例子之一。

当同种原子间组成共价键时，由于两个原子的电负性相同，它们对电子的吸引力相同，因此形成共价键后配对电子对在两个原子之间出现的概率相同，原子之间不会出现偶极矩。这种键称为非极性键。

当两种不同元素的原子间组成共价键时，由于两种原子的电负性不同，它们对电子的吸引力不同，因此形成共价键后配对电子对在两个原子之间出现的概率不同，配对电子在电负性较大的原子附近出现的概率较大，原子之间会出现偶极矩。这种键称为极性键。由极性键结合的晶体称为极性晶体。极性键可以看成是由部分共价键与部分离子键结合的混合键。离子键则看成是极性最强的极性键。

2.3.3 共价晶体的结合能

由于共价晶体的结合能的计算必须采用量子力学的方法进行计算，因此式 (2.6) 不再适合计算共价晶体结合能。根据局域密度泛函理论计算的共价晶体的结合能、晶格常数、体积弹性模量与实验符合得相当好，成为近年来电子理论中的一项重要成就，如表 2.6 所示。

表 2.6 共价晶体结合能的计算结果与实验的比较

		晶格常数	结合能	体积弹性模量
C	计算值	3.603 Å	7.58 eV/原子	4.33×10^{11} Pa
	实验值	3.567 Å	7.37 eV/原子	4.43×10^{11} Pa
	%误差	1%	3%	-2%
Si	计算值	5.451 Å	4.67 eV/原子	0.98×10^{11} Pa
	实验值	5.429 Å	4.63 eV/原子	0.99×10^{11} Pa
	%误差	0.4%	1%	-1%
Ge	计算值	5.655 Å	4.02 eV/原子	0.73×10^{11} Pa
	实验值	5.652 Å	3.85 eV/原子	0.77×10^{11} Pa
	%误差	0.2%	4%	-5%

2.4 金属键与金属晶体

2.4.1 金属键结合

第 I 族、第 II 族元素及过渡元素结合为固体时都是典型的金属晶体，其最基本的共同特点是原子的最外层有 1 或 2 个束缚很弱的价电子。当组成晶体时每个原子的最外层电子都不再属于某个原子，而为所有原子所共有，因此可以形象地认为，失去了最外层价电子的离子实“沉浸”在由价电子组成的“电子气”中。金属键的特点是结合力大、非方向性、高配位数、高密度、导电率高、延展性好。

金属性结合中的吸引力就来自于正离子实与负电子气之间的库仑相互作用。这种吸引作用在本质上与共价键是类似的，只不过共价键中的电子是为成键原子所共有，而金属晶体的价电子为整个晶体所共有。前面介绍的对 H_2 分子的量子力学分析已经说明这种“共有化”是有利于系统能量降低的。或者从另一方面来理解，由于原来属于各原子的价电子不再束缚在原子上，而转变为在整个晶体内运动，它们的波函数遍及于整个晶体，价电子的动能与自由原子相比会有所降低，这也表现为吸引作用。

金属性结合的排斥作用有两个来源：当体积缩小，共有化电子密度增加的同时，它们的动能将增加，根据托马斯-费米统计方法，动能正比于（电子云密度）^{2/3}；另外，当原子实相互接近到它们电子云发生显著重叠时，也将和离子晶体一样，产生强烈的排斥作用，这是泡利不相容原理的结果。

金属性的结合方式导致了金属的共同特性。例如导电性、导热性、金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体内自由运动相联系的。金属具有很大的塑性，可以经受相当大的塑性形变，这是由于金属性结合没有方向性要求的缘故。不同金属元素之间很容易依靠金属性结合形成合金固熔体，它们和一般化合物不同，所包含不同元素的比例不是严格限定的，而可以有一定的变化范围，甚至可以按任意比例形成合金。

2.4.2 金属的晶体结构

因为金属结合主要依靠带负电的电子云与带正电荷的正离子之间的库仑引力，而这种引力是没有方向性的。因此，金属键没有方向性和饱和性，对晶体结构没有特殊的要求，只要求排列最紧密，这样势能最低，结合最稳定。因此大多数金属采用立方密积（面心立方结构）或六角密积，配位数均为 12，前者如 Cu, Ag, Au, Al 等，后者如 Be, Mg, Zn, Cd 等，少数金属具有体心立方结

构，例如 Li, Na, K, Rb, Cs, Mo, W 等，配位数为 8.

2.4.3 金属的结合能

金属晶体结合能的计算是相当复杂的问题，必须采用量子力学的方法进行计算，这涉及电子的能带结构，以及电子关联作用所引起的修正。根据 Hobenberg, Lohn 和 Shan (沈吕九) 发展的局域密度泛函理论，计算得到的晶格常数、结合能和体积弹性模量与实验结果相当一致，如表 2.7 所示。

表 2.7 典型金属的结合能、晶格常数和体积弹性模量

材 料	结合能/(Ry/原子)		晶格常数/原子单位		体积弹性模量/ 10^{11} Pa	
	实 验	理 论	实 验	理 论	实 验	理 论
Li	0.122	0.121	6.60	6.40	0.132	0.148
Be	0.244	0.294	6.02	5.93	1.15	1.35
Na	0.083	0.081	7.98	7.69	0.085	0.090
Mg	0.112	0.121	8.46	8.42	0.369	0.405
Al	0.244	0.282	4.60	7.59	0.880	0.801
K	0.069	0.066	9.90	9.57	0.040	0.044
Ca	0.134	0.164	10.52	10.0	0.152	0.167
Cu	0.257	0.309	6.81	6.79	1.42	1.58

2.5 范德瓦耳斯键与分子晶体

2.5.1 范德瓦耳斯力

1873 年，范德瓦耳斯认为中性分子之间存在着“分子力”。进一步的研究表明极性和非极性分子间的分子力有不同的来源。极性分子间的固有偶极矩产生的力称为 Keesen 力，感应偶极矩产生的力称为 Debye 力，非极性分子间的瞬时偶极矩产生的力称为 London 力。正是这些作用力，使得分子可以凝聚为晶体，通常称为分子晶体，这种结合形式称为范德瓦耳斯键。应该注意，这些作用力只存在于分子之间，这与分子中的共价键和离子键截然不同。从结合能角度来看，范德瓦耳斯键远远弱于共价键和离子键。因此，分子晶体的熔点低、沸点低、压缩系数大。常温下是气态的物质如 H_2 、 O_2 、 Cl_2 、 SO_2 、 HCl 以及惰性气体如 He、Ne、Ar、Kr、Xe 等，在低温下依靠范德瓦耳斯键结合成分子晶体。大部分有机化合物晶体也属于分子晶体。

London 力又称弥散力，主要来源于原子的瞬时电偶极矩之间的相互作用。如 He 原子，原子核外的两个电子组成具有球对称的、稳定闭合的电子壳层结构，所以是非极性的。但惰性原子间仍然存在瞬时的电偶极矩的感应作用。设想两个惰性原子 1 和原子 2，相距为 r 。虽然它们的电子云分布是球对称的，但是

在某一个瞬时是有偶极矩的（对时间的平均为零）。设原子 1 的瞬时偶极矩为 p_1 ，在 r 处有电场正比于 p_1/r^3 ，在这个电场作用下原子 2 将感应形成偶极矩 p_2 为

$$p_2 = \alpha E = \frac{\alpha p_1}{r^3} \quad (2.37)$$

其中， α 是原子的极化率。两个偶极矩之间的相互吸引作用能为

$$\frac{p_1 p_2}{r^3} = \frac{\alpha p_1^2}{r^6} \quad (2.38)$$

这时因相互作用能与 p_1 的平方有关，所以随时间平均并不为零。当两个瞬时电偶极矩的方向一致时，系统的能量最低。两个电偶极矩之间存在吸引力，相应的吸引能与两个原子之间的距离 r 的 6 次方成反比。

Keesen 力又称取向力，主要来源于极性分子（如 NH_3 等）的固有电偶极矩的取向运动。当电偶极矩的取向完全一致时，电偶极矩的互作用势能为最低（绝对值最大）。但是在绝对零度之上时，由于热运动的影响，电偶极矩的取向趋于分散，使相互作用势能的绝对值变小。计算表明，极性分子间由取向力引起的吸引能的大小与分子间的距离 r 的 6 次方成反比。

Debye 力又称感应力，来源于极性分子之间的相互感应。当两个极性分子互相靠近时，不仅会产生分子的取向运动，而且会在极性分子中产生附加感应电偶极矩。附加感应电偶极矩之间存在着感应力。计算表明由感应力引起的吸引能的大小也与分子间的距离 r 的 6 次方成反比。

一般而言，对于非极性分子或惰性气体的单原子分子来说，只存在弥散力，而对于极性分子，则以上 3 种力都存在。不管哪种力引起的吸引能都与分子间的距离 r 的 6 次方成反比，故分子晶体的吸引能为

$$u_{\text{吸引}}(r) = -\frac{A}{r^6} \quad (2.39)$$

如果两个分子非常接近时，泡利不相容原理将导致排斥作用。从惰性气体分子的实验数据知道，这种排斥能与分子间的距离 r 的 12 次方成反比，故分子晶体的排斥能为

$$u_{\text{排斥}}(r) = \frac{B}{r^{12}} \quad (2.40)$$

所以两个分子之间的相互作用能可以写成

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (2.41)$$

式中， A ， B 为两个参数。有时又引入其他两个参数 ϵ 及 σ ，并有下列关系存在：

$$A = 4\epsilon^6, \quad B = 4\epsilon^{12} \quad (2.42)$$

式 (2.41) 可以改写为

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.43)$$

这个势能函数常称为伦纳德-琼斯势 (Lennard-Jones potential). 式中的参数 ϵ 及 σ 可由气体分子的实验数据获得. 表 2.8 给出了某些惰性气体分子的参数 ϵ 及 σ 的值.

表 2.8 某些惰性气体分子的 Lennard-Jones 势参数 ϵ 与 σ

参 数	Ne	Ar	Kr	Xe
ϵ/eV	0.003 1	0.010 4	0.014 0	0.020 0
σ/nm	0.274	0.340	0.365	0.398

2.5.2 分子晶体的结构

由式 (2.39) 可知, 由于范德瓦耳斯力引起的吸引能与分子间的距离 r 的 6 次方成反比, 因此, 只有当分子间的距离 r 很小时范德瓦耳斯力才能起作用. 而分子晶体的排斥能与分子间的距离 r 的 12 次方成反比, 因此排斥能随分子间的距离的增加而迅速减少. 范德瓦耳斯力没有方向性, 也不受感应电荷是否异同号的限制, 因此, 分子晶体的配位数越大越好. 配位数越大, 原子排列越密集, 分子晶体的结合能就越大, 分子晶体就越稳定. 在自然界中排列最密集的晶体结构为面心立方或六方密堆积结构. 它们均有最大的配位数 12. 由惰性气体原子构成的分子晶体都具有面心立方结构.

2.5.3 分子晶体的结合能

当惰性气体原子组成分子晶体时, 每个原子将与最近邻、次近邻、第三近邻、第四近邻……等产生相互作用, 其互作用能可表示为

$$u(r) = n_1 u(r) + n_2 u(\alpha r) + n_3 u(\alpha r) + n_4 u(\alpha r) + \dots \quad (2.44)$$

式中, n_1, n_2, n_3, \dots 表示最近邻、次近邻、第三近邻……的原子数, $r, \alpha r, \alpha r, \dots$ 表示分子晶体中原子与最近邻、次近邻、第三近邻……的距离. 由式 (2.43), 有

$$u(r) = 4\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.45)$$

式中

$$A_{12} = n_1 + n_2 \alpha^{-12} + n_3 \alpha^{-12} + n_4 \alpha^{-12} + \dots \quad (2.46)$$

$$A_6 = n_1 + n_2 \alpha^{-6} + n_3 \alpha^{-6} + n_4 \alpha^{-6} + \dots \quad (2.47)$$

A_{12} 和 A_6 与晶体结构有关, 对于面心立方结构, 有

$$A_{12} = 12 + 6(\sqrt{2})^{-12} + 24(\sqrt{3})^{-12} + \dots \approx 12.13 \quad (2.48)$$

$$A_6 = 12 + 6(\sqrt{2})^{-6} + 24(\sqrt{3})^{-6} + \dots \approx 14.45 \quad (2.49)$$

由 N 个惰性气体原子组成的分子晶体的总结合能为

$$U(r) = \frac{N}{2} u(r) = 2N\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.50)$$

与离子晶体中结合能的计算类似，利用 $U(r)$ 的表达式，可以计算面心结构的分子晶体的原子平衡间距 r_0 、结合能 $U(r_0)$ 、体积弹性模量 K 等

$$r_0 = \left[\frac{2A_{12}}{A_6} \sigma^6 \right]^{1/6} = \sigma \left[\frac{2A_{12}}{A_6} \right]^{1/6} \approx 1.09\sigma \quad (2.51)$$

$$U(r_0) = -\frac{NA_6^2}{2A_{12}} \epsilon \approx -8.6N\epsilon \quad (2.52)$$

$$K = \frac{2\epsilon}{\beta\sigma^3} \sqrt{\frac{2A_6^5}{A_{12}^3}} \approx \frac{75\epsilon}{\sigma^3} \quad (2.53)$$

表 2.9 中给出了惰性气体元素晶体结合能、平衡晶格常数和体积弹性模量的实验和理论结果的比较。可以发现理论与实验之间符合得比较好。如果计入原子振动零点能的修正，这种修正对于质量较小的原子更加重要，可以使理论与实验符合得更好。

表 2.9 惰性气体元素晶体结合能、平衡晶格常数和体积弹性模量

		Ne	Ar	Kr	Xe
平衡晶格常数/Å	实验	3.13	3.75	3.99	4.33
	理论	2.99	3.71	3.98	4.34
结合能/(eV/原子)	实验	-0.22	-0.08	-0.11	-0.17
	理论	-0.027	-0.089	-0.120	-0.172
体积弹性模量/ 10^9 Pa	实验	1.1	2.7	3.5	3.6
	理论	1.81	3.18	3.46	3.81
熔点/K		24	84	117	161

2.5.4 C_{60} 及 A_3C_{60} 分子晶体

C_{60} 是由 60 个碳原子组成的球形大分子，其结构示意图如图 1.17 所示。分子之间靠范德瓦耳斯力相互作用，组成面心立方结构的 C_{60} 分子晶体。 C_{60} 的晶格常数为 1.4198 nm，导带和价带之间的能隙 $E_g = 2.3$ eV。所以， C_{60} 是半导体。在 C_{60} 中掺入适量的碱金属元素 A (A 为 K, Rb 或 Cs) 形成 A_3C_{60} 分子晶体。碱金属元素 A 的原子占据面心立方晶体中的四面体间隙和八面体间隙位置，如图 2.8 所示。碱金属元素 A 的价电子可以转移到 C_{60} 晶体的空的无电子的导带里，从而成为有一定导电能力的导体。在低温下具有超导电性 (参阅第 9 章)。这些材料的临界转变温度 T_c 的值如表 2.10 所示。因此， A_3C_{60} 为超导材料和超导机理的研究开辟了新的研究方向。

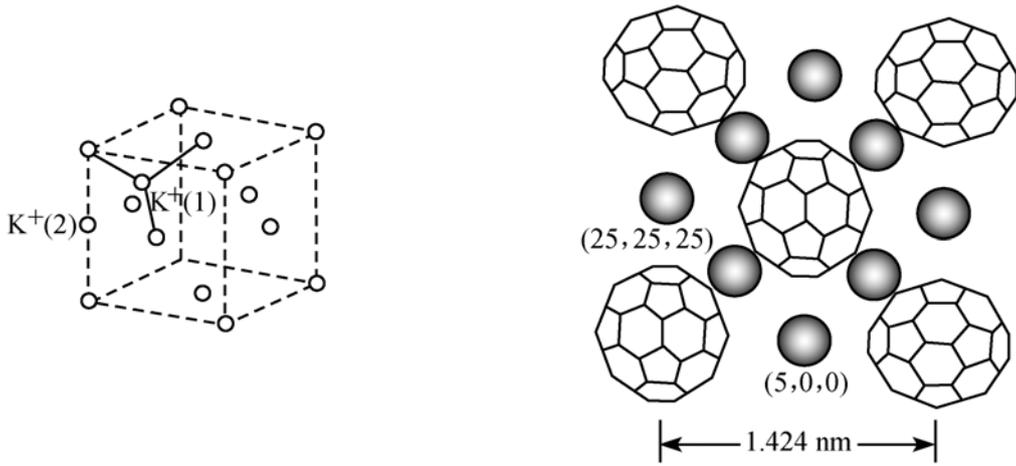


图 2.8 A_3C_{60} 的晶体结构

表 2.10 A_3C_{60} 分子晶体的临界转变温度 T_c

A_3C_{60}	K_3C_{60}	Rb_3C_{60}	Rb_2CsC_{60}	$RbCs_2C_{60}$
T_c/K	19	28	30	33

2.6 氢键与氢键晶体

氢原子虽属第 I 族元素，但是它的电离能特别大，为 13.6 eV，对比 Na 原子的电离能为 5.14 eV。所以氢原子不能像碱金属那样失去电子成为离子，难以形成离子键。价电子也不能共有化形成金属。其次，氢原子只有 1 个价电子，只能形成 1 个共价键，不能形成典型的共价晶体。最后，氢原子的离子实很小，就是 1 个质子，可以与另外一个负离子以库仑结合的方式形成独特的结构。这样，由于氢原子结构的特殊性，可以同时与两个负电性很大的如 F、O、N 等原子相键合。其中一个键为共价键，构成共价键的电子对就会偏离 H 而更接近于另外的原子。其结果使分子具有强极性，H 带正电，而另外的原子带负电。这样可以与另外一个负电性大的原子通过库仑作用相结合，形成的结合称为氢键。以水或冰为例，每个 O 原子可以与两个 H 原子形成共价键。由于 O 原子、H 原子的

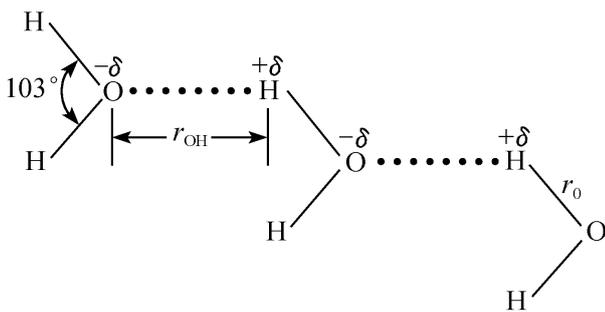


图 2.9 水分子之间的氢键结构
(实线为共价键，虚线为氢键)

电负性的差，形成共价键的电子偏向 O 原子一方，使 O 原子成为带部分负电荷的负离子，而 H 原子成为带部分正电荷的正离子。这样，一个水分子中的 H 原子又可以与邻近水分子中的 O 原子以氢键结合，如图 2.9 所示。通过氢键而结合形成的晶体就称为氢键晶体。氢键广泛存在于无机物和有机物中，如水、冰、

磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、脱氧核糖核酸 (DNA) 等。

尽管氢键的键能比共价键要小一个数量级, 但氢键的作用很重要. 例如, 氢键会导致分子液体中分子之间的缔合. 水的某些性能异常 (如沸点高达 373 K, 熔点以上的密度异常) 都与氢键有关. 冰 I_h 的结构就是由水分子 H_2O 的氢键补充共价键而形成的分子晶体 (参见图 2.10). DNA 的双螺旋结构, 也是靠一系列的氢键连结起来的. 各种键的结合能如表 2.11 所示.

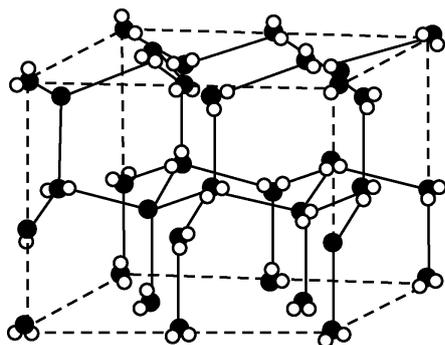


图 2.10 冰 I_h 的结构

表 2.11 各种键的结合能

键合类型	结合能/(kcal/mol)
离子键	150~370
共价键	125~300
金属键	25~200
氢键	5~15
范德瓦耳斯键	<5

习 题

2.1 在离子键、金属键、共价键、范德瓦耳斯键和氢键中, 哪一种 (或几种) 结合最可能形成绝缘体、导体和半导体?

2.2 试证由两种离子组成的、间距为 R 的一维晶格的马德隆常数 $M=2\ln 2$.

2.3 有一晶体, 在平衡时体积为 V_0 , 原子间的总相互作用能为 U_0 , 如果原子间的相互作用能为

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r^m} + \frac{\beta}{r^n}$$

试求晶体的平衡压缩系数 $\kappa = \frac{1}{K}$ 的表达式.

2.4 设两原子间的相互作用能为 $U(r) = \frac{-A}{r^2} + \frac{B}{r^{10}}$, 当两原子构成一个稳定的分子时, 其核间距为 0.3 nm, 解离能为 4 eV, 求 A 和 B .

2.5 设某晶体中每对原子的平均相互作用能为

$$u(r) = \frac{A}{r^9} - \frac{B}{r}$$

平衡时 $r_0 = 2.8 \times 10^{-10}$ m, 每对原子的平均结合能 $u_b = 8 \times 10^{-19}$ J. 试计算 A 和 B 以及晶体的体弹性模量 K , 设晶体为体心立方晶格.

2.6 由 N 个原子所组成的晶体的体积 V 可以写成为 $V = Nv = N\beta r^3$, 式中 v 是每个原子平均所占据的体积, r 为最近邻原子间的距离, β 是依赖于晶体结构的常数. 试求下列各种晶体结构的 β 值.

(1) sc 结构; (2) fcc 结构; (3) bcc 结构; (4) 金刚石结构; (5) 氯化钠结构.

2.7 如果 CsCl 的平衡离子间距 $r_0 = 3.56 \text{ \AA}$, 排斥项指数 $n = 11.5$, 试问平衡时 CsCl 的势能有多大?

2.8 两个相距为 r 的原子的相互作用能为

$$u(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\beta}{r^8}$$

其中 α, β 为大于零的常数.

(1) 证明原子间平衡距离为 $r_0 = (8\beta/\alpha)^{1/7}$;

(2) 证明在平衡态下吸引能是排斥能的 8 倍;

(3) 如果两个原子被拉开, 证明当 $r = (36\beta/\alpha)^{1/7}$ 时, 它们将分离.

2.9 实验测得 NaCl 晶体的密度为 2.169 g/cm^3 , 它的弹性模量为 $2.41 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$. 试求 NaCl 晶体的每对离子的内聚能 $u(r)$. 已知马德隆常数 $M = 1.7476$, Na 和 Cl 的原子量分别为 23 及 35.45.

2.10 对 N 个惰性气体原子组成的一维布拉维格子, 设平均每两个原子间的势为

$$u(x) = \phi \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$$

其中 ϕ 和 σ 是两个常数, x 为原子间的距离. 试求

(1) 原子间的平衡距离 x_0 ;

(2) 每个原子的平均结合能 u_0 .

2.11 已知 NaCl 晶体每对离子平均相互作用能为

$$u(r) = -\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{C}{r^n}$$

其中, 马德隆常数 $M = 1.75$, 玻恩指数 $n = 9$, 离子平衡间距 $r_0 = 2.82 \text{ \AA}$.

(1) 试求离子在平衡位置附近的振动频率;

(2) 计算相应于该频率的电磁辐射波长, 并与 NaCl 的红外吸收频率的特征值进行比较, 该频带是在观察值 $\lambda = 61 \mu\text{m}$ 附近的波段内.

第 3 章 晶格振动和晶体的热学性质

在前面的讨论中，我们都把组成晶体的原子看成是固定在平衡位置上不动，实际晶体中的粒子并非如此，而是会在平衡位置附近作微小的振动。由于晶体内部原子间存在着相互作用，原子的振动就不是孤立的，而要以波的形式在晶体中传播，形成所谓格波。因此晶体可视为一个互相耦合的振动系统。这个系统的运动就叫晶格振动。

晶格振动是固体中原子的热运动，是对晶体热能的主要贡献。因此，晶体的热学性质，如比热、热膨胀和热传导等就与晶格振动密切相关。由于晶格振动造成对原子周期排列的偏离，可视为一种动态缺陷，因此会对在晶体中运动的其他粒子，如电子和光子产生影响，而与晶体的电学、光学性质乃至介电性质等有关。本章就介绍晶格振动的基本特征并以此为基础来认识晶体的热学性质。

3.1 一维单原子链

晶格振动是很复杂的，为了抓住其主要特点，在不影响物理本质的前提下，我们从简单的一维晶格开始，在由此得到了一些主要结论和处理方法的基础上，就可以推广到二维和三维晶格振动的情况。

3.1.1 运动方程

一维晶格中最简单的是一维单式格子，即单原子链或一维布拉维格子。如图 3.1 所示，这种格子在一个长度为 a 的原胞中只包含一个质量为 m 的原子。我们用 n 来标记原子， n 可取 $1, 2, \dots, N$ 。由于晶格振动，原子会离开它们的平衡位置，第 n 个原子离开平衡位置的位移用 x_n 表示，第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子

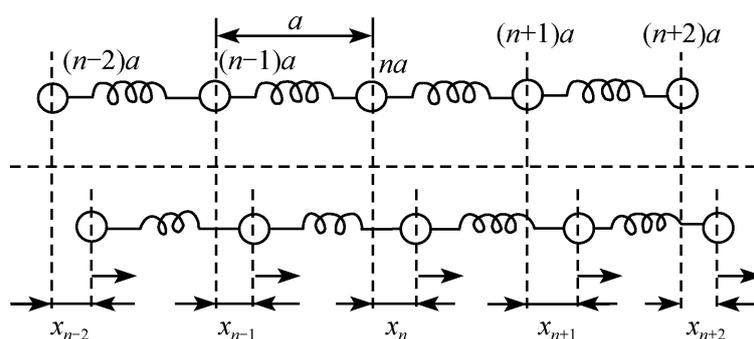


图 3.1 一维单原子链的振动

间的相对位移为 $x_{n+1} - x_n$.

为了简便地建立起晶格振动的运动方程, 须作一些近似或者简化. 第一个近似就是简谐近似: 设在平衡位置时, 两个原子间的相互作用势能是 $u(a)$, 令 $\delta = x_{n+1} - x_n$, 则产生相对位移后, 相互作用势能变成 $u(a + \delta)$, 将 $u(a + \delta)$ 在平衡位置附近用泰勒级数展开, 可得

$$\begin{aligned} u(r) = u(a + \delta) &= u(a) + \left[\frac{du}{dr} \right]_a \delta + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2u}{dr^2} \right]_a \delta^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{d^3u}{dr^3} \right]_a \delta^3 + \dots \\ &\approx \frac{1}{2} \left[\frac{d^2u}{dr^2} \right]_a \delta^2 + \frac{1}{3!} \left[\frac{d^3u}{dr^3} \right]_a \delta^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

式中首项为常数, 可取为能量零点. 由于在平衡时势能取极小值, 第二项 (一阶项) 为零, 简谐近似指势能展开式只取到二阶项即包含 δ^2 的项. 这显然只适用于微振动, 即 δ 很小的情况. 此时, 恢复力

$$f = -\frac{du}{dr} = -\left[\frac{d^2u}{dr^2} \right]_a \delta = -\beta\delta \quad (3.2)$$

此处 β 为恢复力常数

$$\beta = \left[\frac{d^2u}{dr^2} \right]_a \quad (3.3)$$

第二个近似是只考虑相邻原子之间的相互作用. 则第 n 个原子所受到的总作用力为

$$f = f_1 + f_2 = \beta(x_{n+1} - x_n) + \beta(x_{n-1} - x_n) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

第 n 个原子的运动方程就可写为

$$m \frac{d^2x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3.4)$$

对于 $n=1, 2, \dots, N$ 的每个原子, 都有一个类似式 (3.4) 的运动方程, 所以方程数目和原子数目 N 相等.

3.1.2 格波频率与波矢关系

设方程组式 (3.4) 有下列形式的解

$$x_n = Ae^{i(\omega t - qna)} = Ae^{i(\omega t - qna)} \quad (3.5)$$

这是一振幅为 A , 角频率为 ω 的简谐振动, 式中 qna 是第 n 个原子振动的相位因子. 当第 n' 和第 n 个原子的相位因子之差 ($qn'a - qna$) 为 2π 的整数倍, 或 $n'q - nq = \frac{2\pi}{a}s$ (s 为整数), 即一维倒格子原胞或布里渊区大小的整数倍时,

$$x_{n'} = Ae^{i(\omega t - qn'a)} = Ae^{i(\omega t - qna)} e^{-i2\pi s} = x_n \quad (3.6)$$

这表明, 当第 n' 原子和第 n 个原子的距离 ($n'a - na$) 为 $\frac{2\pi}{q}$ 的整数倍时, 原

子因振动而产生的位移相等. 显然, 晶格中的原子振动是以角频率为 ω 的平面波形式存在的, 这种波叫格波. 格波的波长 $\lambda = \frac{2\pi}{q}$, 若令 \mathbf{n} 表示格波传播方向的单位矢量, 则格波的波矢为 $\mathbf{q} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n}$.

将式 (3.5) 代入运动方程式 (3.4) 中, 可得

$$m\omega^2(q) = 2\beta(1 - \cos qa) = 4\beta \sin^2 \left[\frac{qa}{2} \right]$$

则频谱

$$\omega(q) = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \left[\frac{qa}{2} \right] \right| \quad (3.7)$$

可以看出频率与波矢的关系, 即 ω - q 关系不是线性的, 故式 (3.7) 也叫一维单式格子的色散关系. 式 (3.5) 代表一种简正模式 (即一个 ω 和一个 q 值) 的格波.

3.1.3 晶格振动的色散关系

对研究晶格振动, 色散关系很重要, 有必要进行一些深入讨论.

1. 色散关系的特点

色散关系有两个显著的特点: 一是偶函数: $\omega(q) = \omega(-q)$; 二是周期函数, 即

$$\omega(q) = \omega \left[q + \frac{2\pi}{a} s \right] \quad (3.8)$$

这表明, 当两个波矢相差为倒格矢的整数倍时, 它们对应的频率是一样的. 色散关系的上述两个性质对更为复杂的晶格振动也是适用的. 它们实际上与晶格振动系统的对称性有关, 前者涉及时间反演对称性, 后者与晶格的周期结构有关. 由于色散关系的周期性, 可以把它约化到第一 (或简约) 布里渊区中表示. 图 3.2 就是一维单原子链的色散曲线.

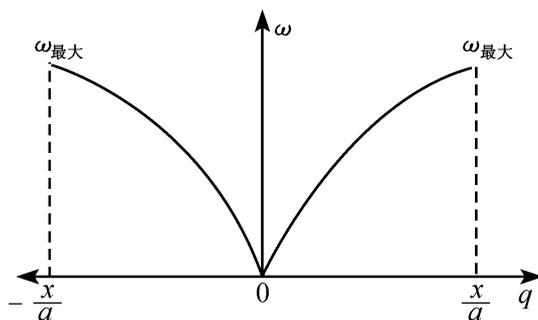


图 3.2 单原子链的色散曲线

2. 相速度和群速度

由于有色散关系, 格波可用相速度和群速度来描述

$$\text{相速度 } v_p = \frac{\omega}{q}, \quad \text{群速度 } v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q}$$

相速度是指特定频率为 ω 、波矢为 q 的波的传播速度; 群速度则描述平均频率为 ω 、平均波矢为 q 的波包 (波矢紧密相近的波群) 速度, 它表征能量和动量

的传输速度。由于格波的传播往往涉及能量和动量的传输，所以群速度在物理上更有意义。

3. 长波和短波近似

在布里渊区中心附近 ($q \rightarrow 0$)，由于 qa 很小，我们有 $\sin\left[\frac{qa}{2}\right] \approx \frac{qa}{2}$ ，这样

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}} qa \quad (3.9)$$

此时频率与波矢为线性关系。波速 $v_p = v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a$ 为与波矢无关的常数。由于 q 取小值属于长波振动模，故上述线性关系为长波近似时的结果。这个结果可以这样理解，由于长波近似下，格波的波长远大于原子间距，晶格就像一个连续介质，在连续介质中传播的波为弹性波，其波速为声速，它是与波矢无关的常数，故单原子链中传播的长格波叫声学波。

在短波近似 $\left[|q| \rightarrow \frac{\pi}{a} \right]$ 时，频谱是非线性的。群速度就与波矢有关，即

$$v_g = \left| \sqrt{\frac{\beta}{m}} a \cos\left[\frac{qa}{2}\right] \right| \quad (3.10)$$

在短波极限，即 $q = \pm \frac{\pi}{a}$ 时，

$$\begin{aligned} \omega\left[\pm \frac{\pi}{a}\right] &= \omega_{\max} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \\ v_g &= 0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.1.4 周期边界条件 [玻恩-冯·卡门 (Born-von Karman) 条件]

上面所得的运动方程只适用于无限单原子链的情况。实际晶体总是有限的，因此有边界。边界上的原子因所处的环境不同于晶体内的原子，振动的情况也会不同。但由于边界上的原子数目远小于晶体内的原子数目，因此，边界上原子振动的情况，即边界条件，对晶格振动的色散关系影响是很小的。从这个意义上讲，选取什么边界条件是无关紧要的。常见的边界条件有两种：一是固定边界条件，即假定两端的原子固定不动。和机械波一样，固定边界条件得到的解为驻波解。用驻波来表示格波，人们感到不甚习惯，于是采用玻恩和冯·卡门提出的周期边界条件。这种边界条件假定我们研究的长度为 Na 的有限晶体，是无限长的单原子链中的一个周期，因此各周期内相对应原子的运动情况是一样的，即晶体中第 i 个原子，和 t 周期中的 $tN+i$ 个原子运动情况是一样的。这样，根据周期边界条件，我们有

$$x^i = x^{N+1} \quad (3.12)$$

亦即

$$Ae^{i(\omega t - qa)} = Ae^{i[\omega t - q(N+1)a]} \quad (3.13)$$

这样

$$e^{iqNa} = 1$$

上式要成立，必须有

$$q = \frac{2\pi}{Na} l, \quad l \text{ 为整数} \quad (3.14)$$

上式表明，描述有限晶格振动状态的波矢 q 不能取连续值而只能取一些分立的值，也就是说，波矢 q 是量子化的，这是加上周期边界条件所得的第一个结论。由于 q 只能取分立的值，则在有限的波矢空间，比如简约布里渊区内， q 的取值是有限的。在简约布里渊区内

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$$

不难算出， l 应限制在

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$$

即 l 只能取从 $-N/2$ 到 $N/2$ 之间包括零在内的 N 个整数。 N 为原胞数，因此， q 的取值数目等于晶体中的原胞数。这是周期边界所得的第二个结论。从上面还可以看出，周期边界条件所得的解是行波解。

3.2 一维双原子链

除少数元素晶体，大多数晶体的原胞中都含有不止一个原子，这就是复式格子。为充分认识复式格子晶格振动的特征，我们下面研究最简单的复式格子一维双原子链的晶格振动。

3.2.1 运动方程

图 3.3 为一维双原子链示意图。相邻原子间的距离为 a ，相邻同种原子（即

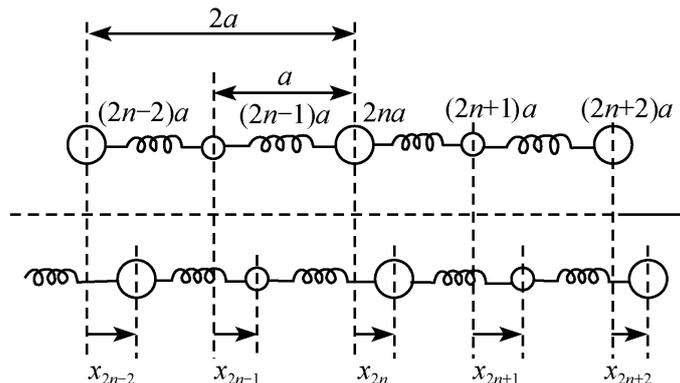


图 3.3 一维双原子链

等效点) 之间的距离则为 $2a$, 因此, 一维双原子链的晶格常数为 $2a$. 质量为 m 的小原子用奇数表示, 质量为 M 的大原子用偶数表示, 原子间的力常数均为 β . 类同于式 (3.4), 我们得到如下运动方程

$$m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1})$$

$$M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2})$$
(3.15)

式 (3.15) 的试探解仍为角频率为 ω 的简谐振动

$$x_{2n+1} = Ae^{i[\omega t - q(2n+1)a]}$$

$$x_{2n+2} = Be^{i[\omega t - q(2n+2)a]}$$
(3.16)

由于两种原子不同, 它们的振幅也不一样, 我们分别以 A 和 B 表示. 将式 (3.16) 代入方程 (3.15), 可以得到

$$-m\omega^2 A = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})B - 2\beta A$$

$$-M\omega^2 B = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})A - 2\beta B$$
(3.17)

化简并移项, 可得如下以 A, B 为未知数的线性齐次方程

$$(2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B = 0$$

$$-(2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0$$
(3.18)

欲使 A, B 有非零的解, 其系数行列式应为零, 即

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$
(3.19)

由此解得两个 ω^2 值. 设 $M > m$, 则有

$$\omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m + M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m + M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\}$$
(3.20)

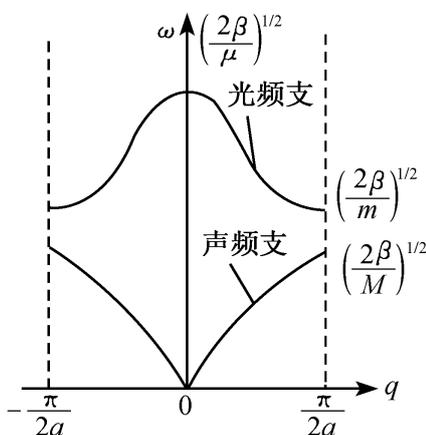


图 3.4 双原子链的色散关系

根据式 (3.20) 可画出两支格波的频谱或色散曲线 (见图 3.4). 和单原子链一样, 这两支色散关系都是偶函数和周期函数 (以倒原胞或布里渊区大小为周期, 此处即为 π/a). 如前所述, 这些性质是由晶格振动系统的对称性决定的, 因此适用于更为复杂的晶格振动情况, 如原胞内有更多的原子以及二维和三维晶格的情况.

3.2.2 两支格波的特征

色散关系中频率较低的一支叫声学支或声频支,

它很像单原子链中的声学支；频率较高的一支则叫光学支或光频支。这两支在一些特征点，如布里渊区中心 ($q=0$) 和边界 ($q=\pm\pi/2a$) 的频率值可由式 (3.20) 算出，并标在图 3.4 中。可以看出，两支格波间有一频率禁带，即频率在 $\sqrt{2\beta/M}$ 和 $\sqrt{2\beta/m}$ 之间的格波是不能在晶体中传播的；当 $M=m$ 时，频率禁带消失，这时双原子链的色散关系会回到单原子链的情况。

现将周期边界条件也应用于双原子链，设一维双原子链有 N 个原胞，则

$$x_{2n+1} = x_{2(n+N)+1} \quad (3.21)$$

可得

$$e^{i2qNa} = 1 \quad \text{即} \quad q = \frac{\pi}{Na}l, l \text{ 为整数}$$

由于 q 限制在 $-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$ ，可得

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2}$$

可见在一维单原子链加上周期边界条件所得的两个结论，即 q 的取值应是分立的和在简约布里渊区的范围内， q 的取值数目等于原胞数，在一维双原子链同样适用。事实上，上述两点结论在更复杂的晶格（原胞内含有更多的原子数）以及二维和三维的情况均适用。

从上面分析可以看出，格波的支数等于原胞内的原子数也即自由度数（一维时，一个原子只有一个自由度），而波矢空间每个 q 都会在每支格波上对应一个频率，这样，对晶格振动，我们可得如下结论：

晶格振动的波矢数 = 晶体的原胞数

晶体中格波的支数 = 原胞内的自由度数

晶格振动的模式数 = 晶体的自由度数

上述结论也可推广到 m 维（如二维或三维）复式晶格情况，只不过，由于 m 维时有 m 个互相正交的振动方向，所以每个原子有 m 个自由度；这样如果一个 m 维复式晶格原胞数为 N ，每个原胞含 p 个不等效的原子，则：晶格振动波矢数为 N ，格波支数为 mp ，这其中， m 支为声学支， $m(p-1)$ 支为光学支，晶格振动的模式数则为 mpN 。

3.2.3 声学波和光学波

前面我们发现对复式晶格，格波可分为声学波和光学波。声学波和光学波的命名不仅由于它们的频率，主要是依据它们在长波极限下的性质。下面就讨论长声学波和长光学波的基本特性。

1. 长声学波

声学支 ω_1 的色散关系式 (3.20) 可改写为

$$\begin{aligned}\omega_1^2 &= \frac{\beta}{Mm} \{ (m+M) - [(m+M)^2 - 2mM(1 - \cos 2qa)]^{1/2} \} \\ &= \frac{\beta}{mM} (m+M) \left\{ 1 - \left[1 - \frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2(qa) \right]^{1/2} \right\}\end{aligned}\quad (3.22)$$

在长波近似时, $q \rightarrow 0$, $\sin qa \approx qa$, 则

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} aq \quad (3.23)$$

这与连续介质弹性波的情况

$$\omega = vq \quad (3.24)$$

是类似的. 比较式 (3.23) 和式 (3.24), 可得长声学波的波速为

$$v = a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} \quad (3.25)$$

而对连续介质, 弹性波的速度为

$$v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3.26)$$

式中, K 为弹性模量, ρ 为介质密度, 对于一维双原子链, $K = \beta a$, 线密度 $\rho = (m+M)/2a$, 因此

$$v = \sqrt{\frac{\beta a}{(m+M)/2a}} = a \sqrt{\frac{2\beta}{M+m}} \quad (3.27)$$

式 (3.27) 和式 (3.25) 完全一样, 可见长声学波就是连续介质的弹性波, 声学波因而由此命名. 除了热激发外, 长声学波可用超声波激发.

对声学波 ω_1 , 由式 (3.18) 可以得到

$$\left[\frac{A}{B} \right]_1 = \frac{2\beta(\cos qa)}{2\beta - m\omega_1^2} \quad (3.28)$$

从图 3.4 可知, $\omega_1^2 < \frac{2\beta}{M} < \frac{2\beta}{m}$, 由于波矢被限定在简约布里渊区内, 故 $\cos qa > 0$, 所以

$$\left[\frac{A}{B} \right]_1 > 0 \quad (3.29)$$

这表明对于声学波, 相邻原子的振动方向相同. 在长波极限, 即 $q=0$ 时, 有

$$\left[\frac{A}{B} \right]_1 = 1 \quad (3.30)$$

这就代表原胞质心的平动. 在 $m(m=1, 2, 3)$ 维晶体, 质心只能沿 m 个独立的方向运动, 所以声学支只有 m 支.

2. 长光学波

由式 (3.18) 可得出对光学波振动 ω_2 的原胞中两原子的振幅之比为

$$\left[\frac{A}{B} \right]_2 = \frac{2\beta - M\omega_2^2}{2\beta \cos qa} \quad (3.31)$$

从图 3.4 可知, $\omega_2^2 > \frac{2\beta}{M}$, 而 $\cos qa > 0$, 故得

$$\left[\frac{A}{B} \right]_2 < 0 \quad (3.32)$$

所以光学波中相邻两个原子的振动方向是相反的. 对长波近似 ($q \rightarrow 0$), $\cos qa \approx 1$, $\omega_2^2 \approx \frac{2\beta(M+m)}{Mm}$, 所以

$$\left[\frac{A}{B} \right]_2 \sim \left[-\frac{M}{m} \right] \quad (3.33)$$

在长波极限 ($q=0$) 时, $Am + BM = 0$, 则原胞的质心保持不动. 对离子晶体, 原胞内相邻两原子带有不同电荷, 不同的振动方向会导致极化和电偶极矩变化, 所以光学波可用光波的电磁场来激发, 这是这种格波叫光学波的原因. 长光学纵波也叫极化波.

3.3 晶格振动的量子化和声子

前面我们从经典力学出发, 用简谐近似和最近邻作用近似研究了一维晶格振动的动力学问题. 其结果为: 晶格振动是一种集体运动形式, 即表现为不同模式的格波. 各种格波是前述运动方程的一个特解.

3.3.1 格波的量子理论

以单原子为例, 在式 (3.5) 中, 因振幅依赖于波矢 q , 故写成 A_q , 再将 $e^{i\omega t}$ 包括进去, 则可写成 $A_q(t)$; 于是第 n 个原子在 t 时刻的位移可表示为

$$x_n(t) = \sum_n A_q(t) e^{-iqna} \quad (3.34)$$

q 的取值仍受周期边界条件限制, 这样可得单原子链振动时的总哈密顿量

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_n m \dot{x}_n^2 + \frac{\beta}{2} \sum_n (x_{n+1} - x_n)^2 \quad (3.35)$$

在上式的势能函数中包含有依赖于两个原子坐标的交叉项, 这给理论处理带来困难. 我们希望通过坐标变换, 去除交叉项, 将总哈密顿量看成各个独立 (正交) 的哈密顿量的总和. 为此, 引进简正坐标 Q_q , 对 x_n 进行坐标变换 (简正变换)

$$x_n(t) = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{-iqna} \quad (3.36)$$

将此式代入 (3.35) 并经适当运算, 可以得到

$$H = T + U = \frac{1}{2} \sum_q |Q_q|^2 + \frac{1}{2} \sum_q \omega_q^2 |Q_q|^2 \quad (3.37)$$

式 (3.37) 中的 ω_q 是格波可能有的频率. 若令广义动量 $P_q = \dot{Q}_q$, 则晶格振动的总哈密顿量可写成

$$H = \sum_q H_q = \frac{1}{2} \sum_q (|P_q|^2 + \omega_q^2 |Q_q|^2) \quad (3.38)$$

各个 H_q 为一个简谐振子的哈密顿量. 由于据周期边界条件, q 可取 N 个分立值, 故上式为 N 个独立简谐振子哈密顿量之和. 这样, 式 (3.38) 可写为

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (|P_i|^2 + \omega_i^2 |Q_i|^2) \quad (3.39)$$

根据量子力学, 上述晶格振动系统的总能量为

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \left[n_i + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_i, \quad n_i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.40)$$

显然, 这些能量是量子化的.

上述方法也可推广到三维晶格, 设每个原胞中含 p 个原子, 此时, 系统总能量为

$$E = \sum_{i=1}^{3pN} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{3pN} \left[n_i + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_i \quad (3.41)$$

3.3.2 声子

从上面可知, $\hbar \omega$ 为频率为 ω_i 的格波的能量量子. 对照频率为 ω 的电磁波的能量量子 $\hbar \omega$ 被称为光子, 我们将格波的能量量子叫声子. 但声子和光子还是有很大的区别: 光子是一种真实粒子, 它可以在真空中存在; 但声子是人们为了更好地理解和处理晶格集体振动设想出来的一种粒子, 它不能游离于固体之外, 更不能跑到真空中, 离开了晶格振动系统, 也就无所谓声子, 所以, 声子是种准粒子. 光子的频率正比于它的波矢 \mathbf{k} , 它带有动量 $\hbar \mathbf{k}$, 在电磁波被吸收或反射时, 这个动量 $\hbar \mathbf{k}$ 使光子显示出粒子性; 但相应于波矢 \mathbf{q} 的声子并不带有动量 $\hbar \mathbf{q}$. 原因是: 当 \mathbf{q} 增加一个倒格矢 \mathbf{G}_h 时, 不会引起声子频率 $\omega(\mathbf{q})$ 和原子位移的变化, 也就是说, 从物理上看, \mathbf{q} 与 $\mathbf{q} + \mathbf{G}_h$ 是等价的. 这实际上是晶体周期结构的一个反映. 在处理声子之间和声子与其他粒子相互作用时, $\hbar \mathbf{q}$ 又具有一定的动量性质. 由于 $\hbar \mathbf{q}$ 与 $\hbar(\mathbf{q} + \mathbf{G}_h)$ 等价, 我们把这个动量叫做“准动量”或“晶体动量”.

声子和光子一样, 是玻色子, 它不受泡利不相容原理限制, 粒子数也不守

恒，并且服从玻色-爱因斯坦统计。这样，在系统处于热平衡时，频率 ω 的格波的平均声子数为

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (3.42)$$

因此，声子的数目是和温度密切相关。

声子的平均能量则为

$$\bar{\varepsilon}_i = \left[\langle n_i \rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (3.43)$$

声子的速度为相应格波的群速度 $v_g = \frac{\partial\omega}{\partial\mathbf{q}}$ 。对于长声学声子，声子的速度就是固体中的声速。

引入声子这种准粒子概念的好处是：可以将晶格集体振动系统看成是由不同能量的理想声子组成的声子气体。晶格振动的热能就是声子的总能量。各种微观粒子与晶格振动系统的相互作用，可以看成这些粒子与声子相互作用或碰撞，这些碰撞服从能量守恒和准动量守恒定律。热传导可以看成声子的扩散。热阻是由于声子被散射。这样，不少物理问题就可以比较方便和形象地理解和处理。

3.4 晶格振动谱的实验测定方法

对于研究晶格振动，应该知道晶格振动谱（即晶格振动的色散关系或声子谱） $\omega_j(\mathbf{q})$ ，此处 j 表示格波支序数。人们发展了一些实验方法来测量晶格振动谱。这些方法都是采用外来粒子与晶格发生非弹性碰撞，即粒子与声子碰撞。这些碰撞或相互作用应遵循能量守恒和准动量守恒定律。

3.4.1 声子与其他粒子的相互作用

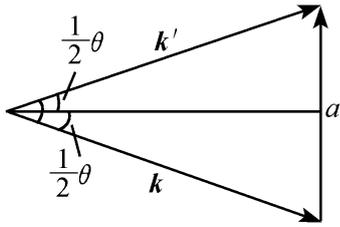
如果外来粒子是可见光子与声子进行碰撞，这时，能量和准动量守恒律可写成

$$\begin{aligned} \hbar\omega' &= \hbar\omega + \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \\ \hbar\mathbf{k}' &= \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{G} \end{aligned} \quad (3.44)$$

上式中， ω 和 \mathbf{k} 表入射到晶体的光子频率和波矢， ω' 和 \mathbf{k}' 则为散射后光子的频率和波矢。声子频率和波矢分别为 $\omega_j(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{q} ，“+”和“-”代表吸收和发射声子过程， \mathbf{G} 为倒格矢。由于光子的波矢 \mathbf{k} ， \mathbf{k}' 远小于布里渊区尺度，我们总有 $\mathbf{G}=0$ 。在晶体中，光子频率与波矢的关系为

$$\omega = \frac{c}{n}k \quad (3.45)$$

此处 c 为真空中的光速， n 为晶体折射率。由于声子频率远小于光子，碰撞后



光子的频率改变很小，可以认为 $\omega \approx \omega'$ 。据式 (3.45)，我们有 $k \approx k'$ ，这样据图 3.5，声子波矢可由下式得到

$$q \approx 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.46)$$

图 3.5 光散射过程中晶格
动量守恒示意图

其中， θ 是散射角。这样据光子与声子碰撞后的频移，可以得到声子的频率。据式 (3.46)，即光子波矢方向的改变，可得声子的波矢。

如果与光子作用的声子是光学声子，这种散射叫拉曼散射；如果是声学声子，则为布里渊散射。由于光速 c 很大，由式 (3.45) 可知，可见光的波矢 k 就很小，这样，据式 (3.46)，能够测量的声子波矢也很小。所以，用可见光只能测量布里渊区中心（即 $q \sim 0$ ）附近区域的色散关系，而无法测量整个布里渊区的色散关系。

克服上述困难的方法是增加所用光子的频率。据式 (3.45)，光子的频率要增加到 X 射线波段，此时，光子的波矢是合乎测量整个布里渊区色散关系的。但 X 光子的频率比声子高得太多，X 光子受到声子散射后，其频移非常小，这在测量上是相当困难的。目前最方便和有效的测量声子谱的方法是用中子的非弹性散射方法。

不同于可见光和 X 光子，从反应堆出来的慢中子，其能量和动量都和声子相差不太远，所以可以比较容易地测定被声子散射前后中子能量和动量的变化，因而也较容易地获得声子能量（频率）和动量（波矢）的信息，也就能方便地获得声子谱。测量所依据的仍是式 (3.44) 表示的能量和准动量守恒定律。不过对于中子，能量写成 $E = p^2 / 2m = (\hbar k)^2 / 2m$ （ m 为中子质量）更为方便，则式 (3.44) 的能量守恒定律就表示为

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \hbar \omega_j(\mathbf{q}) \quad (3.47)$$

3.4.2 三轴中子谱仪

测量装置采用三轴中子谱仪。所谓三轴，是指单色器、样品，分析器三者都有各自的轴可自由转动以实现测量，具体如图 3.6 所示。从反应堆出来的慢中子流，经准直器射到单色器上。单色器是一块单晶，通常为锗、铅或石墨，按布拉格反射产生单色的、具有固定动量的中子流。这束中子通过准直器落到被研究的样品上，散射后由分析器接收。分析器也是一块单晶，利用布拉格反射原理来决定散射中子的能量和动量。这样，根据入射、散射中子的能量和动量差，就能获得与之作用的声子的频率和波矢，进而测得声子谱。

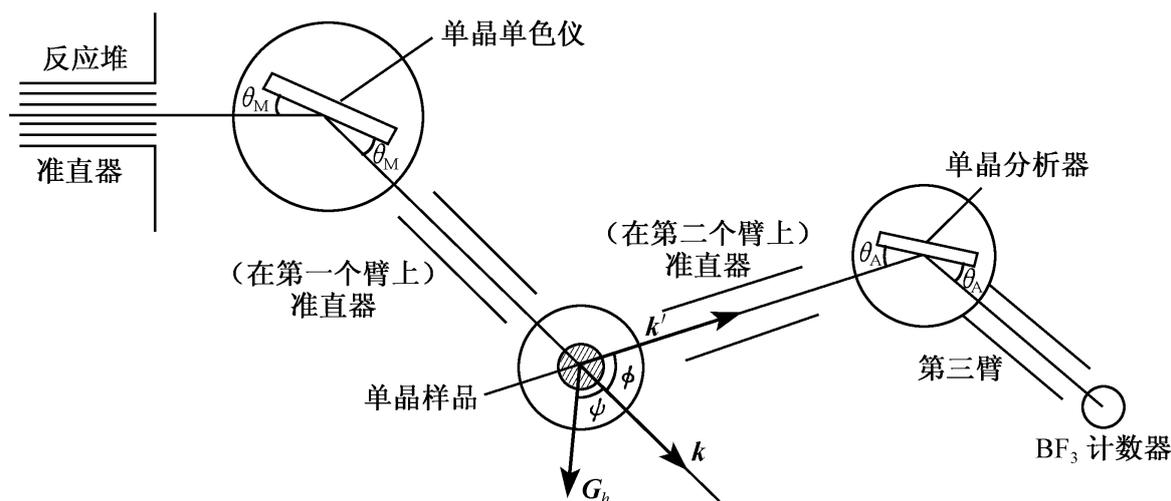


图 3.6 三轴中子谱仪

3.5 晶格比热

比热是晶体的重要热学性质之一。由热力学可知，定容比热定义为

$$C_V = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V \quad (3.48)$$

式中， E 为晶体的内能。对绝缘体，晶体的内能就是晶格振动能；对金属，则除了晶格振动能外，还需加上公有化电子的热动能。由于本章只研究晶格振动对比热的贡献，我们只考虑绝缘体的情况。

对绝缘体，实验发现温度较高时，比热是一个与温度无关的常数；而在低温下，比热则按 T^3 下降。在经典物理学中，系统在温度 T 处于热平衡时，由于能量均分定律，每个自由度的平均能量为 $\frac{1}{2} k_B T$ ， k_B 是玻尔兹曼常量。设晶体有 N 个原子，每个原子应有 6 个自由度，则晶体总能量为 $3 N k_B T$ 。则据式 (3.48)，可得

$$C_V = 3 N k_B \quad (3.49)$$

即比热是一个与温度无关的常数，这就是杜隆-珀蒂 (Dulong-Petit) 定律。式 (3.49) 能解释高温下晶体比热的实验事实；但由于在低温时，比热不是常数，而是随温度按 T^3 下降。因此，在低温时，经典理论已不适用，必须考虑采用量子理论。

3.5.1 比热的量子理论

根据量子理论，各个简谐振动的能量是量子化的，为

$$\epsilon = \left[n_i + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_i \quad (3.50)$$

由于在简谐近似下晶体的能量为各独立简谐振子的能量之和，则有

$$E = \sum_i \left[n_i + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_i = \sum_i \left[\frac{1}{\exp(\hbar \omega_i / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_i \quad (3.51)$$

由于晶体中原胞数目 N 很大，波矢 \mathbf{q} 是准连续的；对每支格波而言，频率 ω 也是准连续的。因此，可将式 (3.51) 的求和变成积分，为此须引入一个频谱分布函数——频谱密度或状态密度 $g(\omega)$ 。它表示在单位体积的固体中，频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 间隔内的振动模式数目，即在波矢 \mathbf{q} 空间里频率为 ω 及 $\omega + d\omega$ 两个等频曲面间的模式数为 $g(\omega)d\omega$ 。这样，

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{V} \left[\frac{L}{2\pi} \right]^3 \int_{s_\omega}^{s_{\omega+d\omega}} d\mathbf{q} = \frac{1}{8\pi^3} \int_{s_\omega}^{s_{\omega+d\omega}} d\mathbf{q} \quad (3.52)$$

上式中， $\left[\frac{L}{2\pi} \right]^3$ 是 \mathbf{q} 空间均匀分布 \mathbf{q} 值的“密度”。如果等频面是简单的球面，上式可以写成

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{8\pi^3} \cdot 4\pi q^2 dq \quad (3.53)$$

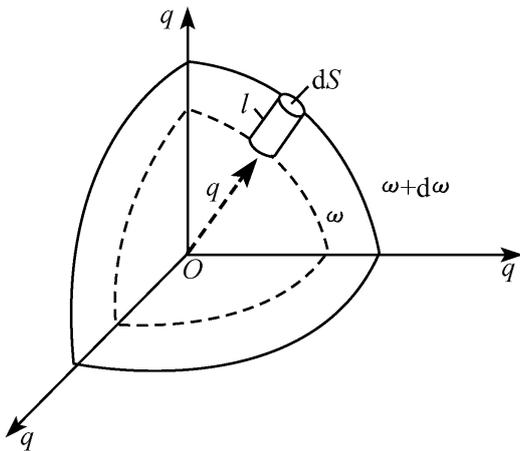


图 3.7 波矢空间内一支格波的等频面

对较复杂的等频曲面，则如图 3.7 所示，在两个等频曲面间取一圆柱形体积元 $dq = dS \cdot l$ ， dS 是曲面上的面积元， l 是小圆柱体高。由 $d\omega = |\Delta_\mathbf{q} \omega| \cdot l$ 决定，于是

$$g(\omega)d\omega = \frac{1}{8\pi^3} \int l dS = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS d\omega}{|\Delta_\mathbf{q} \omega|} \quad (3.54)$$

由于 $d\omega$ 是任意的，故有

$$g(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS}{|\Delta_\mathbf{q} \omega|} \quad (3.55)$$

其中积分限于一等频面。若将 $3p$ 支格波考虑

在内，总的频谱密度则为

$$g(\omega) = \frac{1}{8\pi^3} \sum_\lambda \int_{s_\lambda} \frac{dS}{|\Delta_\mathbf{q} \omega_\lambda|} \quad (3.56)$$

式中 ω_λ 表示第 λ 支格波。

由于晶体中振动模式数等于晶体中原子的总自由度，则

$$\int g(\omega)d\omega = 3p \frac{N}{V} \quad (3.57)$$

引入了模式密度 $g(\omega)$ 后，式 (3.51) 就可写成

$$E = \int_0^{\omega_m} \left[\frac{1}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega g(\omega) V d\omega \quad (3.58)$$

则定容比热为

$$C_V = \int_0^{\omega_m} k_B \left[\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T) g(\omega) V d\omega}{[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^2} \quad (3.59)$$

可见, 要求比热关键是要知道频谱密度. 对于三维晶体, 频谱或色散关系已很难求得, 频谱密度就更不易计算. 为此, 人们提出了一些简化模型, 主要有爱因斯坦模型和德拜模型.

3.5.2 爱因斯坦模型

爱因斯坦 (Einstein) 对晶格振动采用了一个极简单的假设, 即晶格中的各原子振动都是独立的, 这样所有原子振动都有同一频率 ω_E (此频率被称为爱因斯坦频率). 考虑到三维晶体中各原子有 3 个独立振动方向, 共有 $3N$ 个 ω_E 的振动, 则由式 (3.51) 可方便求出晶格振动热能.

$$E = 3N \frac{\hbar\omega_E}{\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1} + \frac{3}{2} N\hbar\omega_E \quad (3.60)$$

故比热为

$$C_V = \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_V = 3Nk_B \left[\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right]^2 \frac{\exp(\hbar\omega_E/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega_E/k_B T) - 1]^2} = 3Nk_B f_E \left[\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right] \quad (3.61)$$

其中

$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (3.62)$$

为爱因斯坦比热函数. 为便于和实验比较, 常用爱因斯坦温度 θ_E 代替 ω_E , 其定义为 $k_B \theta_E = \hbar\omega_E$, 它是由理论曲线尽可能拟合实验曲线来定. 于是, 我们有

$$C_V = 3Nk_B f_E \left[\frac{\theta_E}{T} \right] \quad (3.63)$$

在较高温度时

$$\frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} = \frac{1}{(e^{\theta_E/2T} - e^{-\theta_E/2T})^2} \approx \frac{1}{\left[\frac{\theta_E}{2T} + \frac{\theta_E}{2T} \right]^2} \approx \left[\frac{T}{\theta_E} \right]^2 \quad (3.64)$$

代入式 (3.63) 得

$$C_V = 3Nk_B \quad (3.65)$$

可见, 在高温情况下, 爱因斯坦比热理论与实验结果是一致的.

在温度很低时, $e^{\theta_E/T} \gg 1$, 则

$$C_V \approx 3Nk_B \left[\frac{\theta_E}{T} \right]^2 e^{-\theta_E/T} \quad (3.66)$$

从上可以看出, 爱因斯坦模型能定性地解释 C_V 在低温下随温度下降的实验事实, 这是它比经典模型优越之处; 但在定量上, 爱因斯坦模型中 C_V 下降更

陡，与实验不符。原因是，爱因斯坦模型过于简单，他将固体中各原子的振动看成相互独立的，因而 $3N$ 个振动频率是相同的。实际上原子振动会带动邻近的原子振动而使全体原子振动采取格波形式。格波的频率并不完全相同，而是有一个分布。此外，由爱因斯坦温度估计出的爱因斯坦频率 ω_E 大约相当于光学支频率，而在甚低温下，被激发的主要是长声学格波。爱因斯坦把所有的格波都视为光学波，实际上就没考虑这些长声学波对甚低温比热的主要贡献，因此，导致了在甚低温下，比热理论值与实验值不符。可见，要解释甚低温下的晶格比热，应主要考虑长声学波的贡献。

3.5.3 德拜模型

德拜 (Debye) 模型也是一个简单的近似模型，但和爱因斯坦模型不一样，他考虑了格波的频率分布。由于低温时只有长声学波才对比热有重要贡献，而对于长波，原子间的不连续性可忽略，晶体可视为连续介质。若假定纵、横格波的波速相等，则有

$$\omega = vq \quad (3.67)$$

此时等频面为球面。由式 (3.53)，并注意到三维情况有 3 支声学支，可得

$$g(\omega) d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} d\omega \quad (3.68)$$

亦即模式密度为

$$g(\omega) = \frac{3}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v^3} \quad (3.69)$$

对一个有限晶体，如含有 N 个原胞的单原子晶体，振动模式数就为晶体总自由度 $3N$ ，因此，振动频率就不能无限增大，而必须有一上限——德拜截止频率 ω_D ，这样

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3 \frac{N}{V} \quad (3.70)$$

由式 (3.69) 和式 (3.70) 可算出

$$\omega_D = \left[6\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{1/3} v \quad (3.71)$$

为和实验比较，引入德拜温度 θ_D ，其定义为

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \quad (3.72)$$

将式 (3.69) 及式 (3.72) 代入式 (3.61)，可得比热

$$C_V = 9Nk_B \left[\frac{T}{\theta_D} \right]^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = 9Nk_B \left[\frac{T}{\theta_D} \right]^3 f_D \left[\frac{\theta_D}{T} \right] \quad (3.73)$$

其中， $x_D = \frac{\theta_D}{T}$ ， $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ ， $f_D \left[\frac{\theta_D}{T} \right]$ 是德拜比热函数。在较高温度时， x 很小，则

$e^x \approx 1 + x$. 忽略高阶小量, 可得

$$\int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \approx \frac{1}{3} \left[\frac{\theta_b}{T} \right]^3 \quad (3.74)$$

将上式代入式 (3.73) 即得

$$C_V = 3 N k_B \quad (3.75)$$

这就是杜隆-珀蒂定律, 与较高温度下比热的实验结果是一致的.

在甚低温下, $x_D \rightarrow \infty$, 则

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (3.76)$$

将上式代入式 (3.73), 可得

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} N k_B \left[\frac{T}{\theta_b} \right]^3 \propto T^3 \quad (3.77)$$

这与低温下的实验事实一致.

在德拜模型中, 德拜温度 θ_b 由实验确定. 方法有两种: 一是由实验测定声速 v , 再由式 (3.71) 和式 (3.72) 定 θ_b ; 二是测出固体比热, 再由式 (3.73) 确定 θ_b . 在低温下, 这两种方法得到的 θ_b 是很接近的. 在德拜模型中, θ_b 应是一常数, 不随温度而变, 但由 C_V 在不同温度下的值, 并据式 (3.73) 求得的 θ_b , 却与温度微微有关. 这是因为德拜模型仍然过于简化, 它忽略了光学波和短声学波对比热的贡献. 这两种波是色散波, 频率与波矢的关系不是德拜模型中的线性关系, 而是非线性关系. 因此, 要准确地得出 C_V 与 T 的关系, 必须用晶体真实的频谱密度 $g(\omega)$. 它与简单的爱因斯坦模型和德拜模型的 $g(\omega)$ 是不一样的.

3.6 非谐效应与热导率

3.6.1 热传导的物理本质

前面对晶格振动的研究都是建立在简谐近似的基础上, 即认为原子振动是微振动, 势能展开式只保留二次项, 而忽略了三次以及以上的各非谐项, 这样晶格振动就表现为 $3pN$ 个独立的谐振子. 这些独立的谐振子之间不会有相互作用, 没有能量交换, 谐振子的能量量子——声子之间也不会发生碰撞而互相转换. 这样, 系统就不能改变原来的状态, 原来处于非平衡态的体系就不能变成平衡体系, 即无法实现热平衡, 这显然与事实不合. 简谐近似理论也不能解释热传导现象, 因为携带热流的声子在传播过程中如不与其他声子碰撞, 就无热阻可言, 热导率就会无穷大, 这显然与晶体热导率有限的事实不符. 简谐近似理论还不能解释晶体热膨胀以及拉曼散射中多声子过程等现象.

要正确解释上述现象, 应该考虑势能展开式中三次和更高次的非谐项的贡

献. 非谐项的作用可看成是对简谐近似所得独立声子系统的微扰, 因而哈密顿量中必包含有简正坐标的交叉项; 这样, 声子之间就存在相互作用, 各种与非平衡态向平衡态转变有关的现象就可在此基础上得到解释. 在这一节中, 我们首先讨论热导率这种非谐效应.

当固体两端温度不同时, 热流就会从高温端流向低温端, 实验表明, 能流密度 Q 正比于温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial X}$, 即

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial X} \quad (3.78)$$

其比例系数 κ 就是热导率, 它表征晶体传输热能的能力. κ 取正值, 式中负号表热能流密度与温度梯度方向相反.

对绝缘晶体, 热传导是由声子的传播来完成的. 在没有温度梯度时, 各种 q 的声子在各方向作无规运动, 故晶体内不会有宏观的定向热流, 也就没有热传导现象. 当晶体中有温度梯度时, 据式 (3.42), 高温区声子数多, 就会向低温区扩散, 扩散过程中声子会受到频繁的碰撞 (散射). 通常把声子前后两次碰撞间走过的平均距离叫平均自由程 l , 采取和经典气体分子运动论中处理热传导相同的方法, 对声子气体, 热导率为

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v v l \quad (3.79)$$

其中, C_v 是晶格比热, 它与温度的关系在上一节已经清楚. v 是布里渊区中全部占据态 (声子) 的平均速率, 它基本上与温度无关. 平均自由程 l 显然与温度密切相关. 这样, 要了解热导率与温度的关系, 须了解平均自由程与温度的关系.

声子受到碰撞和散射决定了它的平均自由程. 声子散射机制有多种: 主要有声子之间的散射, 声子受到晶体缺陷, 如点缺陷 (杂质、填隙原子、空位等) 和面缺陷 (如晶粒间界) 等的散射, 以及声子受样品边界的散射. 对于比较完整和纯净的晶体, 一般情况下, 声子之间的散射起主导作用.

3.6.2 正常过程与倒逆过程

声子之间的碰撞应遵循能量和准动量守恒定律. 设两个声子的频率和波矢分别为 ω_1 , q_1 , ω_2 , q_2 , 碰撞产生的第三个声子频率和波矢为 ω_3 , q_3 , 则有

$$\begin{aligned} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 &= \hbar\omega_3 \\ \hbar q_1 + \hbar q_2 &= \hbar q_3 + \hbar G \end{aligned} \quad (3.80)$$

此处 G 是倒格矢. 当碰撞后产生的声子 (波矢为 q_3) 位于第一布里渊区内, 则 $G=0$, 这种碰撞过程叫正常过程, 也叫 N 过程. N 过程中, 声子碰撞前后系统准动量相等, 即散射不会引起系统的动量改变, 因此不会改变热流方向而产生热

阻, 所以 N 过程对热阻没有贡献; 但如果 q 超出了第一布里渊区, 则如前所述, 由于 q 与 $q + G$ 在物理上是等价的, 超出第一布里渊区的 q 并无新的物理意义, 我们可以将它约化到第一布里渊区中来研究. 这样, 如图 3.8 所示, 我们用 $q_1 = q_3 - G$ 表示约化进第一布里渊区的波矢. 显然, q_1 与 q 和 q_2 方向相反, 因此, $G \neq 0$ 的声子碰撞过程叫倒逆过程, 也叫 U 过程. U 过程由于造成了声子准动量和热流反向, 是造成热阻的和影响声子平均自由程 l 极重要的原因.

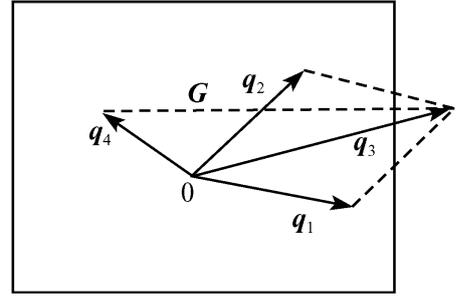


图 3.8 倒逆过程

在高温下 ($T \gg \theta_b$), 可得

$$n_j(q) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_j(q)} \quad (3.81)$$

由于平均自由程与碰撞概率, 因而和声子数成反比, 故有

$$l \propto n_j(q)^{-1} \propto \frac{1}{T} \quad (3.82)$$

高温时, C_V 是一与温度无关的常数, 所以有

$$\kappa \propto l \propto \frac{1}{T} \quad (3.83)$$

即热导率随温度升高而下降.

在低温下 ($T < \theta_b$), 能产生热阻的倒逆过程要求参与碰撞的声子波矢 q , q_2 具有 $\frac{1}{2}G$ 量级. 据德拜模型, 这些声子的能量应为 $\frac{1}{2}k_B \theta_b$ 量级, 这些声子的数目则为

$$n_j(q) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega_j(q)/k_B T] - 1} \approx \frac{1}{\exp(\theta_b/2T) - 1} \approx e^{-\frac{\theta_b}{2T}} \quad (3.84)$$

于是有

$$\kappa \propto l \propto e^{\frac{\theta_b}{2T}} \quad (3.85)$$

在甚低温时, 被激发的声子数目已经很少, 而且多是能量低的长声学波声子, 产生倒逆过程的概率极小, 平均自由程 l 可大到与样品长度 d 相比拟, 此时, l 值就受此长度限制, 即 $l = d$. 而在式 (3.79) 中, 与温度有关的就只有比热 C_V . 在甚低温下, $C_V \propto T^3$. 因此, 热导率 $\kappa \propto T^3$. 从上面对热导率 κ 与温度关系的分析可知, 从极低温开始, 热导率随温度的上升而上升, 且样品尺寸越大, 热导率也越大; 当温度再高时, 倒逆过程开始起作用, 热导率就随温度上升而下降, 先以 $e^{\theta_b/2T}$ 形式, 后以 $1/T$ 的形式下降. 热导率随温度升高而先升后降以及最高热导率随样品尺寸增大而增大的关系已为实验所证实. 图 3.9 表示不同尺寸的 LiF 晶体热导率随温度的变化就证实了这一点.

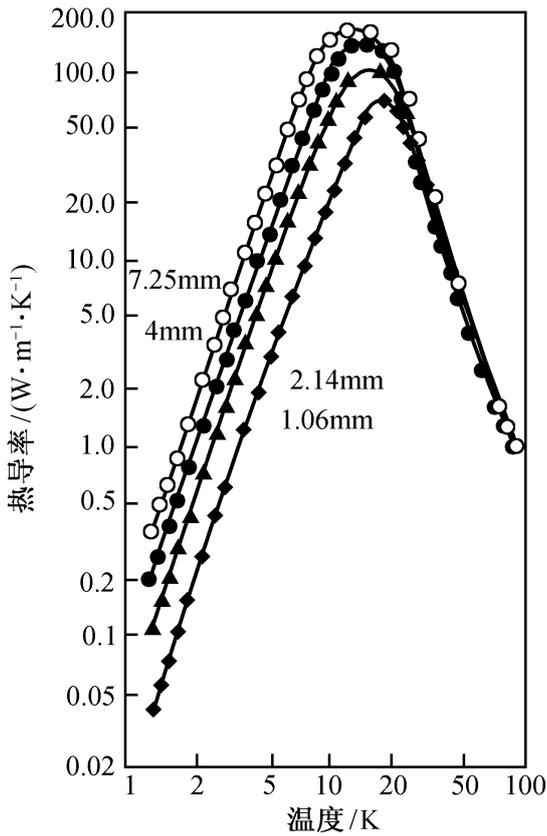


图 3.9 LiF 晶体的热导率

固体热导率中有一有趣的现象：作为绝缘体的金刚石，却有比铜，铝等金属更高的热导率。这个性质，使金刚石及其薄膜在高技术中有重要应用（如作大规模集成电路的散热片）。金刚石中没有传导电子，其高的热导率来自式 (3.79) 所示的声子贡献。金刚石最大的特点是硬度极高，因而体积弹性模量和力常数都很大。

由式 (3.25) 和式 (3.71) 可知，这会导导致金刚石具有极高的声速 v 和德拜温度 θ_D 。据德拜模型可知产生倒逆过程散射的声子能量为 $\frac{1}{2} k_B \theta_D$ 量级，据式 (3.42)，可知这种声子数目很少，因此，产生热阻的声子散射的倒逆过程也很少。由于 $\omega = vq$ ，对同一振动频率，高的声速导致小的波矢 q 。晶体中杂质和缺陷对声子的散射为瑞利散射，

其大小正比于 q^4 ，因此，这种散射也很小，这就导致声子的平均自由程很长。这样，金刚石中高的声速和大的声子平均自由程就使它有很高的热导率。上述问题还可进一步展开：宝石类晶体和金刚石类似，都有好的热导率。原因是，宝石类晶体的一个基本要求是硬度高，莫氏硬度一般要大于 7（因为尘埃中含有莫氏硬度为 7 的二氧化硅，任何比尘埃中二氧化硅软的石头，其抛光的表面易被划痕而失去光泽，这就不可能用作宝石）。同上面对金刚石的讨论一样，宝石类晶体高的硬度会导致好的热导率。因此，在日常生活中，宝石鉴定家和有经验的人往往用舌头碰一下宝石来鉴别宝石晶体与玻璃仿制品。玻璃由于热导率更低，感觉起来就没有导热更好的宝石那么凉。在高技术方面，这也说明了要求散热好的激光晶体为何多选用刚玉，钷铝石榴石等宝石类晶体作基质材料。

3.7 非谐效应与晶体的热膨胀

前面讲过在简谐近似下，晶体不会有热膨胀，热膨胀是由非谐效应引起。要说明这一点有多种方法，最简单的是图示法。图 3.10 表示晶体中两原子作用的势能曲线。在简谐近似下， $u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \beta (r - r_0)^2$ ，势能曲线应为一抛物线，即图中以 r_0 对称的虚线。温度升高时，虽然两原子相对振幅 $|r - r_0|$ 增大，但

其平衡位置间的距离即平均距离仍为 r_0 ，故不会出现热膨胀。

如果考虑非谐项，势能曲线就是图中实线所示的不对称曲线。曲线形状是 r_0 左边部分陡峭而右边部分平缓，这在第2章中已有说明。当温度上升时，原子间相对位移 $|r - r_0|$ 增大，其平均位置向右偏移，表现为平衡时原子间距 $r > r_0$ 。这时，晶体出现热膨胀，因此，热膨胀现象是一种非谐效应。

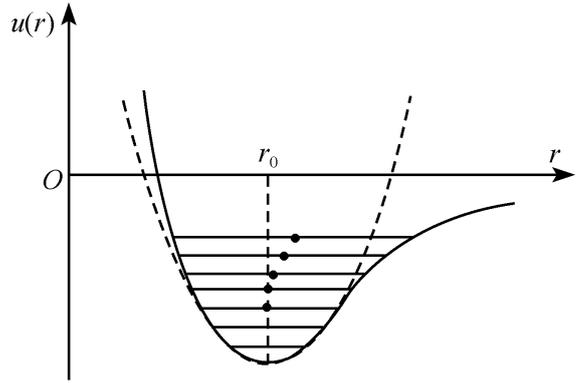


图 3.10 两原子间相互作用势能曲线

上述图示法虽然简单易懂、但它得不出任何定量关系，下面我们就用热力学和统计物理二种方法研究晶体热膨胀。

3.7.1 晶体状态方程和晶体热膨胀

要用热力学方法研究晶体热膨胀，必须知道晶体的状态方程 $f(p, V, T) = 0$ ，这样不仅热膨胀系数，压缩系数和弹性模量等参数都可求得。为此，应知道晶格的自由能。

晶格的自由能可分为两部分：一部分只和晶格的体积有关而和温度（或晶格振动）无关，这就是第2章讲的 $T = 0$ K 时的晶格结合能 $U(V)$ ，记为 $F_1 = U(V)$ ，另一部分则和晶格振动有关，记为 F_2 。

由统计物理可知

$$F_2 = -k_B T \ln Z \quad (3.86)$$

式中 Z 为晶格振动的配分函数。对于频率为 ω 的格波，其配分函数

$$Z_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\left(n_i + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}} \quad (3.87)$$

忽略格波之间的相互作用，则晶格振动的总配分函数为

$$Z = \prod_i Z_i = \prod_i \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_i}{2 k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}} \quad (3.88)$$

这样

$$F_2 = -k_B T \sum_i \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_i}{k_B T} - \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}) \right] \quad (3.89)$$

总的自由能则为

$$F = U(V) + \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar \omega_i + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}}) \right] \quad (3.90)$$

由于非谐效应，当晶格体积 V 变化时，格波的频率也将改变，因而格波频

率 ω 是体积 V 的函数. 由式 (3.90) 对 V 求导, 可得到状态方程

$$\begin{aligned} P &= -\frac{dU}{dV} - \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right] \frac{d\omega}{dV} \\ &= -\frac{dU}{dV} - \sum_i \left[\frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \right] \frac{1}{V} \frac{d \ln \omega}{d \ln V} \\ &= -\frac{dU}{dV} - \frac{1}{V} \sum_i E_i \frac{d \ln \omega}{d \ln V} \end{aligned} \quad (3.91)$$

此处

$$E = \frac{1}{2} \hbar\omega_i + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \quad (3.92)$$

是频率为 ω 的格波平均能量. 而

$$-\frac{d \ln \omega}{d \ln V} \quad (3.93)$$

是一个与 ω 无关的常数, 称为格林艾森 (Grüneisen) 常数. 于是晶格的状态方程便可简化为

$$P = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{E}{V} \quad (3.94)$$

一般 ω 随 V 增加而减小, 故格林艾森常数 γ 具有正的数值. 格林艾森常数与非谐项密切相关, 下面以单原子链为例说明这一点.

由单原子链的色散关系可得

$$\omega^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (3.95)$$

式中, $qa = \frac{2\pi}{Na} la = \frac{2\pi}{N} l$ 是与体积无关的, 故只有力常数 β 是与体积有关的量. 将式 (3.95) 对 V 求导, 则有

$$2\omega \frac{d\omega}{dV} = \frac{4}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \frac{d\beta}{dV} = \frac{\omega^2}{\beta} \frac{d\beta}{dV} \quad (3.96)$$

即

$$\frac{d\omega}{dV} = \frac{\omega}{2\beta} \frac{d\beta}{dV} \quad (3.97)$$

这样, 由格林艾森常数的定义, 可得

$$\gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{d\omega}{dV} = -\frac{V}{2\beta} \frac{d\beta}{dV} = -\frac{a}{2\beta} \left(\frac{d\beta}{dr} \right)_{r=a} \quad (3.98)$$

由于 $\beta = \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r=a}$, 故

$$\left(\frac{d\beta}{dr} \right)_{r=a} = \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r=a} \quad (3.99)$$

是势能函数展开式中的三次项系数，所以格林艾森常数是和非谐项有关的。

现在回到由状态方程求热膨胀系数。当晶体不受压时， $P=0$ ，故式 (3.94) 变为

$$\frac{dU}{dV} = \gamma \frac{E}{V} \quad (3.100)$$

由于晶体热膨胀 $\Delta V/V_0$ 很小，故 dU/dV 可在 V_0 附近展开

$$\frac{dU}{dV} \approx \left[\frac{dU}{dV} \right]_{V_0} + \left[\frac{d^2 U}{dV^2} \right]_{V_0} \cdot \Delta V + \dots \approx \left[\frac{d^2 U}{dV^2} \right]_{V_0} \cdot \Delta V \quad (3.101)$$

于是

$$\left[\frac{d^2 U}{dV^2} \right]_{V_0} \cdot \Delta V = \gamma \frac{E}{V} \quad (3.102)$$

或

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0 \left[\frac{d^2 U}{dV^2} \right]_{V_0}} \left[\frac{E}{V} \right] = \frac{\gamma}{K} \left[\frac{E}{V} \right] \quad (3.103)$$

上式中 K 为晶体的体积弹性模量。温度变化时，上式右边主要是平均振动能即热能的变化，由此得到体膨胀系数

$$\alpha = \frac{d}{dT} \left[\frac{\Delta V}{V_0} \right] = \frac{\gamma}{K} \frac{C_V}{V} \quad (3.104)$$

这就是格林艾森关系式。从中可以看出：①在简谐近似下， $\gamma=0$ ，晶体不会有热膨胀；当考虑非谐项的贡献时， $\gamma \neq 0$ (γ 一般在 $1 \sim 2$ 之间)，则晶体有热膨胀；②由于 K^{-1} 是体压缩系数，上式表明，晶体受热时如果容易膨胀，受压时则容易压缩，这显然是由原子间结合键的强弱决定的；③低温下， C_V 按 T^3 下降，因此低温下，热膨胀系数会急剧随温度下降，这一点已为实验所证实。

3.7.2 统计物理方法

在势能展开式 (3.1) 中，令 $r_0 = a$ ，且

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right]_{r_0} = f, \quad -\frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3 u}{\partial r^3} \right]_{r_0} = g \quad (3.105)$$

如果采用简谐近似，则

$$u(r_0 + \delta) = f\delta^2 \quad (3.106)$$

当温度较高，平均位移 δ 可用玻尔兹曼统计计算，即

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-u/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u/k_B T} d\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta} \quad (3.107)$$

式 (3.107) 中分子部分的被积函数是奇函数，所以积分为 0，故

$$\delta = 0 \quad (3.108)$$

所以简谐近似理论不能解释热膨胀. 但如考虑保留三次项的非谐效应, 势能展开式则为

$$u(r_0 + \delta) = f\delta^2 - g\delta^3 \quad (3.109)$$

那么平均位移 δ 则为

$$\delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-(f\delta^2 - g\delta^3)/k_B T} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(f\delta^2 - g\delta^3)/k_B T} d\delta} \quad (3.110)$$

由于 δ 很小且温度较高, $g\delta^3/k_B T$ 就很小, 于是对式 (3.110) 有

$$\begin{aligned} \text{分子} &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-f\delta^2/k_B T} \left[1 + \frac{g\delta^3}{k_B T} \right] d\delta = 2 \int_0^{\infty} \frac{g\delta^4}{k_B T} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta \\ &= \frac{g}{k_B T} \left[\frac{3}{4} \pi^{1/2} \right] \left[\frac{k_B T}{f} \right]^{5/2} \end{aligned} \quad (3.111)$$

$$\text{分母} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-f\delta^2/k_B T} d\delta = \left[\frac{\pi k_B T}{f} \right]^{1/2} \quad (3.112)$$

$$\delta = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} k_B T \quad (3.113)$$

则线膨胀系数为

$$\frac{1}{r_0} \frac{d\delta}{dT} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} \frac{k_B}{r_0} \quad (3.114)$$

可见, 如果不计非谐项, 即 $g=0$, 那么热膨胀系数也为零, 故热膨胀是由非谐项引起的. 在上面计算中, 非谐项只考虑了三次项, 此时得到的热膨胀系数与温度 T 无关. 如果再计入 $u(r_0 + \delta)$ 展开式中的更高次项, 可发现热膨胀系数与温度有关; 不过, 由于上述统计物理方法只适用于温度较高时的情况, 因此得不出甚低温时, 热膨胀系数如同比热 C_V 一样按 T^3 下降的结果. 设 $u(r)$ 为两原子间的平均势能函数, 在一维的情况, 由于 $V = L = Na$, $U = Nu$ 和 $C_V = Nk_B$, 可以较容易地证明由热力学和统计物理两种方法得到的热膨胀系数是等价的.

习 题

3.1 试求由 5 个原子组成的一维单原子晶格的格波频率, 设原子质量 $m = 8.35 \times 10^{-27}$ kg, 恢复力常数 $\beta = 15$ N · m⁻¹.

3.2 求证由 N 个相同原子组成的一维单原子晶格格波的频谱分布函数可以表为

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi} (\omega_m^2 - \omega^2)^{\frac{1}{2}}$$

式中, $\omega_m = \sqrt{4\beta/m}$ 是格波的最高频率, 并求证它的振动模总数恰为 N .

3.3 设晶体由 N 个原子组成, 试用德拜模型证明格波的频率分布函数为

$$\rho(\omega) = \frac{9N}{\omega_m^3} \omega^2$$

其中 ω_m 为格波的最高频率.

3.4 对一维双原子链, 已知一种原子的质量 $m = 8.35 \times 10^{-27}$ kg, 另一种原子的质量 $M = 4m$, 力常数 $\beta = 15$ N·m⁻¹, 试求

- (1) 光学波的最高频率和最低频率 ω_{\max}^o 和 ω_{\min}^o ;
- (2) 声学波的最高频率 ω_{\max}^A ;
- (3) 相应的声子能量 (以 eV 为单位);
- (4) 在 300 K 可以激发频率为 ω_{\max}^o , ω_{\min}^o 和 ω_{\max}^A 的声子的数目;
- (5) 如果用电磁波来激发长光学波振动, 电磁波的波长大小.

3.5 设有一维晶体, 其原子的质量均为 m , 而最近邻原子间的力常数交替地等于 β 和 10β , 且最近邻的距离为 $a/2$. 试画出色散关系曲线, 并给出 $q=0$ 和 $q=\pm\pi/a$ 处的 $\omega(q)$.

3.6 在一维双原子链中, 如 $M/m \gg 1$, 求证

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2\beta}{M}} |\sin qa|$$

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \left[1 + \frac{m}{2M} \cos^2 qa \right]$$

3.7 在一维双原子晶格振动的情况中, 证明在布里渊区边界 $q = \pm \frac{\pi}{2a}$ 处, 声学支格波中所有轻原子 m 静止, 而光学支格波中所有重原子 M 静止, 画出这时原子振动的图像.

3.8 设固体的熔点 T_m 对应原子的振幅为原子间距 a 的 10% 的振动, 试推论, 对于一维单原子链 (原子质量为 M) 接近熔点时原子的振动频率为

$$\omega = \frac{2}{a} \left[\frac{50 k_B T_m}{M} \right]^{1/2}$$

3.9 证明用德拜近似, 高温时晶格比热的更精确表示为

$$C_V = 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \right]$$

3.10 设晶格中每个振子的零点振动能为 $\hbar\omega/2$, 试用德拜模型求三维晶格的零点振动能.

3.11 在德拜近似的基础上, 讨论由一个 N 个原子组成的二维晶格的比热, 证明在低温下其比热正比于 T^2 .

3.12 设某离子晶体中相邻两离子的相互作用势能为

$$u(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^9}$$

b 为待定常数, 平衡间距 $r_0 = 3 \times 10^{-10}$ m, 求线膨胀系数 α .

3.13 已知三维晶体在 $q \approx 0$ 附近一支光学波的色散关系为

$$\omega(q) = \omega_0 - (Aq_x^2 + Bq_y^2 + Cq_z^2)$$

试求格波的频率密度 $\rho(\omega)$.

第 4 章 晶体缺陷

按照点阵结构理论，晶体的主要特征是其结构基元作周期性的排列，但实际晶体中的原子或离子总是或多或少地偏离了严格的晶体周期性，因而出现了各种各样的结构缺陷，并对晶体的各种物理性质产生的重要影响。根据晶体缺陷在空间延伸的线度晶体缺陷可分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。本章主要讲述晶体缺陷的典型形式以及对晶体性质的主要影响。

4.1 点缺陷

点缺陷，是指那些对晶体结构的干扰仅在几个原子间距范围内的晶体缺陷，空位和间隙原子就是点缺陷的典型例子，它们是晶体中最小的、也是最基本的缺陷形式。空位就是在晶格中原本应该有原子的位置上缺少了原子，间隙原子则是在原本不应该有原子的点阵间隙位置上出现的原子，也被称为填隙原子。后面我们会看到，在热作用下完整晶体中会自发地出现空位和间隙原子，这是一种本体性的结构缺陷，称为本征结构缺陷。与此相对的，晶体中还有另一类点缺陷，称为杂质原子，按照其出现的位置可以分为替位杂质和填隙杂质，由于它们改变了晶体的化学成分，因而也被称为化学点缺陷。

点缺陷影响着晶体的许多物理性质，特别与晶体中物质输运过程有关的一些性质受点缺陷的影响最大。此外，点缺陷还通过对导电电子的散射影响了金属的电导率，通过对声子的散射影响了晶体的导热性；在半导体晶体中杂质原子作为施主或受主显著地影响着半导体的电学性质；在离子晶体中，由于在带隙中造成缺陷能级而影响其光学性质，而离子晶体的离子导电现象则更是直接来源于点缺陷的运动。

4.1.1 热缺陷的形成与平衡浓度

晶体中原子或离子由于热振动的能量起伏可能离开理想的晶格位置，从而产生空位或间隙原子，这样形成的点缺陷称为热缺陷。显然，热缺陷是本征结构缺陷。

晶格中的空位和间隙原子可以借由不同的机制产生。在晶格内部的原子可以因为热涨落由格点跳进间隙位置，从而同时产生一个空位和一个间隙原子。由这种方式产生的空位和间隙原子对被称为弗仑克尔缺陷 (Frenkel defect)，如图

4.1 (a) 所示. 邻近表面的原子也可以由于热涨落跳到晶体的表面, 从而在晶体内留下一个空位. 这种机制是由肖特基首先提出的, 所以空位有时也被称为肖特基缺陷 (Schottky defect), 如图 4.1 (b) 所示. 显然, 上面两种过程也可以反向进行, 使得晶格中的空位和间隙原子消失. 另外, 晶体表面的原子也可以由于热涨落跳入晶格间隙, 形成间隙原子, 但从效果上讲, 这种过程也可以看作是一个弗仑克尔缺陷和一个反向的肖特基缺陷的组合过程, 所以可以将弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷视为两种基本的热缺陷生成机制.

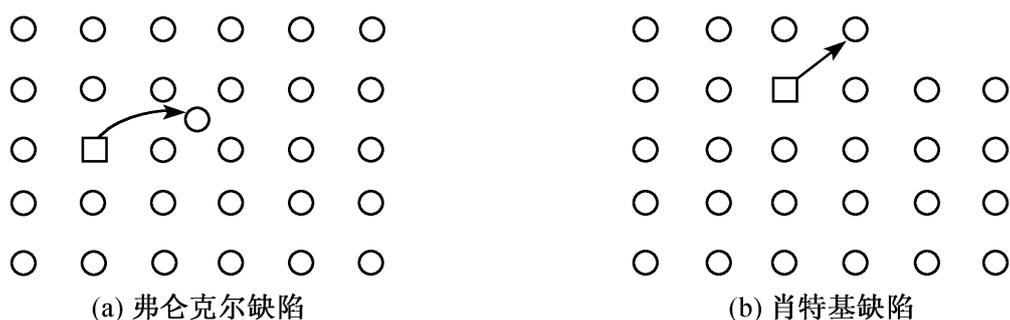


图 4.1 热缺陷的形成

由于上述各种过程及其逆过程的存在, 晶体中的空位和间隙原子不断产生的同时, 空位和间隙原子可以在晶体里不断地移动或复合. 因此, 在一定的温度下晶体里空位和间隙原子的浓度必然会达到一个平衡状态. 下面考虑由一种原子组成的晶体中空位的统计平衡问题.

设晶体包含 N 个原子和 n 个空位, 晶格的自由能函数为

$$F(n) = U - TS \quad (4.1)$$

根据空位浓度达到平衡时自由能 $F(n)$ 取极小值, 可以确定统计平衡时的空位数 n

$$\left[\frac{\partial F}{\partial n} \right]_T = 0 \quad (4.2)$$

令 E_u 表示生成一个空位需要的能量, 则晶体中含有 n 个空位时, 内能将增加

$$\Delta U = nE_u \quad (4.3)$$

另一方面, 晶格中有 n 个空位时, 整个晶体将包含 $N+n$ 个格点. N 个相同的原子将可以有

$$C_N^{N+n} = \frac{(N+n)!}{N!n!}$$

种不同的方式排列在格点上. 这将导致熵增加

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (4.4)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常量. 因此, 存在 n 个空位时, 自由能函数将改变

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = nu - k_B T \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (4.5)$$

应用前面的平衡条件式 (4.2)，并考虑到 ΔF 只与 n 有关得

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right]_T &= E_u - k_B T \frac{\partial}{\partial n} [(N+n)\ln(N+n) - n \ln n - N \ln N] \\ &= E_u - k_B T \ln \frac{(N+n)}{n} = 0 \end{aligned} \quad (4.6)$$

上式中应用了阶乘的斯特林 (Stirling) 公式. 由于实际上一般只有少数格点为空位, $n \ll N$, 所以可得到平衡时空位的数目为

$$n \approx N e^{-E_u/k_B T} \quad (4.7)$$

由上式可以看到, 空位的平衡浓度只与空位的生成能 E_u 和温度 T 有关.

类似的, 对于平衡时的间隙原子数目也可以得到完全相似的表达式, 只不过其中的 u 表示一个间隙原子的生成能, N 为晶格中间隙的数目. 由此也可以看出, 空位与间隙原子的平衡浓度值是不相同的.

上面的结果说明, 在完整的晶体中出现少量缺陷更有利于系统能量的降低. 尤其是在温度较高的情况下, 热缺陷是不可避免的.

4.1.2 热缺陷在晶体里的运动

空位和间隙原子生成后可以在晶体里不断地运动. 图 4.2 中示意地表示了空位和间隙原子的最简单的运动形式. 图中的箭头表示它们可以从一个缺陷位置跳到另一个缺陷位置. 当然, 对于空位而言, 其跳跃实际上是邻近的原子跳入空位从而使空位由一个格点转移到邻近的格点的过程.

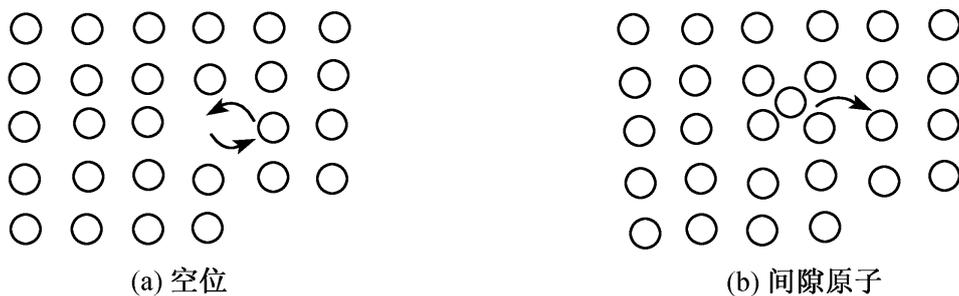


图 4.2 热缺陷在晶体里的运动

离子晶体的导电和更为广泛的固体中的各种扩散现象正是通过空位和间隙原子的运动来实现的. 下面就用半定量的统计方法来描述这个过程.

以间隙原子为例, 原子所处的间隙是一个相对势能极小的位置, 如图 4.3 所示. 其中 O 表示间隙原子所处的位置, A 、 B 是两个与 O 相邻的间隙. 两个间隙之间势能存在着极大值, 称为势垒, 在图中用 E_a 表示. 稳定状态下, 间隙原子势能极小的平衡位置附近不断地做热振动, 振动的频率 $\nu_0 \approx 10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$, 平均

振动能量 $\approx k_B T$. 间隙原子要跳跃到邻近的间隙, 必须要具有高于势垒 E_a 的能量. 根据实验的测定, 间隙原子的跳跃势垒 E_a 一般为几个电子伏的数量级, 然而即使在 1000°C 的高温下, 原子振动能量 $k_B T$ 也只有约 $1/10 \text{ eV}$. 所以, 间隙原子的跳跃必须依靠热振动能量偶然性的统计涨落获得大于 E_a 时才能实现.

按照玻尔兹曼统计, 在温度 T 时粒子具有能量为 E_a 的概率与 $\exp(-E_a/k_B T)$ 成正比例. 间隙原子每来往振动一次, 都可以看作是越过势垒的一次尝试, 但是, 只有当它恰好由于涨落具有大于 E_a 的能量时, 才能成功地跳进邻近间隙. 由于原子固有振动频率为 ν , 考虑统计涨落概率, 得到每秒钟的跳跃次数——跳跃率为

$$\nu = \nu_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (4.8)$$

这个结果具体表达了间隙原子运动对温度的密切依赖关系, 而指数形式表明运动将随温度升高迅速加剧.

按照相似的分析, 对空位的跳跃率也可以得到完全类似的结果, 但其中的势垒高度以及振动频率都是指邻近格点上的原子向空位跳跃而言的. 热缺陷的移动实际上就是原子的布朗运动.

4.1.3 杂质原子

晶体中的另一类点缺陷是杂质原子, 它们是存在于晶体中而与晶体组元不同的外来原子. 按照杂质原子在晶体中所占位置可以分为替位杂质和填隙杂质两类, 前者占据组元原子所正常占据的位置, 后者则是占据晶格内的间隙位置.

从能量角度来看, 对于替位杂质而言, 杂质原子与基质原子的尺寸差异在晶格中引入了一个畸变中心. 如果弹性畸变很小, 则内能增量很小, 但组态熵增加较大, 因而这类替位杂质的存在在热力学上是有利的. 反之引入较大弹性畸变的杂质, 形成替位杂质的可能性就很小.

杂质原子在晶体中的作用主要决定于其大小和价态与基质原子之间的差异. 微量的杂质缺陷就可能显著地改变晶体的物理性质, 因此掺杂是一种重要而且应用广泛的技术手段. 尤其是在半导体技术中, 在高纯的锗、硅单晶体中有控制地掺入微量的三价杂质硼、铝、镓、铟等或微量的五价杂质磷、砷、锑等, 可以使锗、硅的电学性能有很大的改变. 例如在 10^5 个硅原子中有一个硼原子, 可以使硅的电导增加 10^3 倍. 每个五价杂质比锗、硅原子多一个电子, 称为施主杂质; 每个三价原子则比锗、硅原子少一个电子, 称为受主杂质. 施主杂质和受主杂质

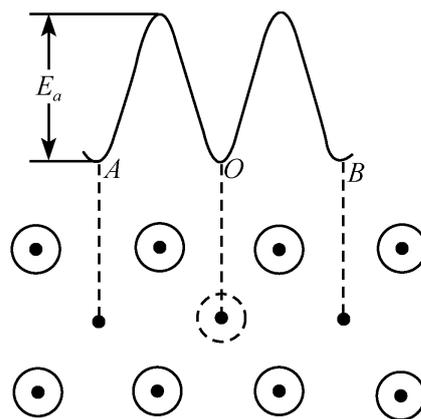


图 4.3 间隙原子的跳跃势垒

在锗、硅中所造成的载流子类型是不同的。

红宝石也是一个掺杂的例子。刚玉晶体是由三氧化二铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 组成, 本是白色的晶体, 通常称为白宝石。在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉末烧结过程中有控制地掺进少量 Cr_2O_3 的粉末, 使铬离子 (Cr^{3+}) 替代了部分铝离子 (Al^{3+}), 形成替位式缺陷。这样, 白宝石就变成了红宝石。1960 年出现的第一台固体激光器, 就是用红宝石制成的, 在这里铬离子的替位式缺陷是发光中心, 又称为激活中心。

4.1.4 色心

把碱卤晶体在碱金属的蒸气中加热, 然后使之骤冷到室温, 原来透明的晶体就会出现颜色: 氯化钠变成淡黄色, 氯化钾变成紫色, 氟化锂呈粉红色等等。这个过程称为增色过程。在增色过程中碱金属原子扩散进入晶体, 并以一价离子的形式占据了晶体的正离子格点; 同时晶格中出现了负离子的空位, 这个负离子空位可以俘获一个电子, 形成 F 心, 如图 4.4 所示。F 心的电子组态和氢原子的很相似, 电子从基态 (类似氢原子 1s 态) 到第一激发态 (类似氢原子 2p 态) 的跃迁会导致相应波长附近的光吸收, 所以晶体出现颜色。

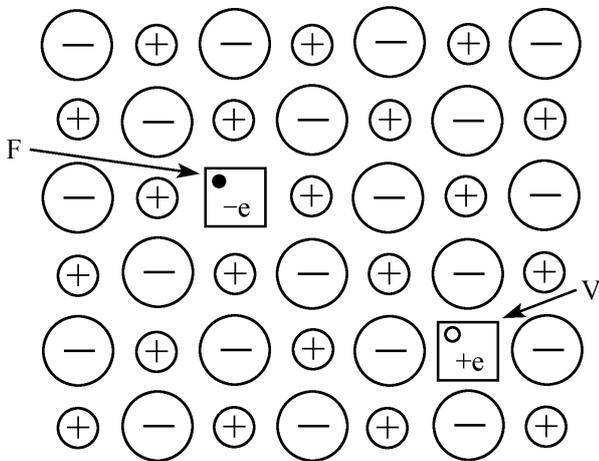


图 4.4 F 心与 V 心

这个过程称为增色过程。在增色过程中碱金属原子扩散进入晶体, 并以一价离子的形式占据了晶体的正离子格点; 同时晶格中出现了负离子的空位, 这个负离子空位可以俘获一个电子, 形成 F 心, 如图 4.4 所示。F 心的电子组态和氢原子的很相似, 电子从基态 (类似氢原子 1s 态) 到第一激发态 (类似氢原子 2p 态) 的跃迁会导致相应波长附近的光吸收, 所以晶体出现颜色。

可把 F 心中的电子看成是束缚于无限深的三维势阱中的电子, 在 $x=y=z=0$ 和 a 处 $\phi=0$ 。容易由薛定谔方程求得电子的波函数

$$\phi_{l/m} = \sqrt{\frac{8}{a^3}} \sin\left[\frac{l\pi y}{a}\right] \sin\left[\frac{m\pi y}{a}\right] \sin\left[\frac{n\pi z}{a}\right] \quad (4.9)$$

能量本征值

$$E_{lmn} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (l^2 + m^2 + n^2) \quad (4.10)$$

式中, l, m, n 是 1, 2, 3, ... 正整数。当 $l=m=n=1$, $E_{111} = 3\pi^2 \hbar^2 / 2ma^2$ 相当于基态, 即 s 态的能量, 而第一激发态 $\phi_{211}, \phi_{211}, \phi_{112}$ 是三度简并态, 能量为 $E_{211} = 3\pi^2 \hbar^2 / ma^2$ 。按照原子中电子的偶极跃迁规则, 则 F 心光跃迁线对应的峰值能量为

$$E = E_{211} - E_{111} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \propto a^{-2} \quad (4.11)$$

实验观测得到莫尔沃-伊维 (Mollow-Ivey) 定则

$$E = 57 a^{-1.77} \quad (4.12)$$

这里 a 为晶格常数。可以看出，式 (4.11) 的结果与实验观测的结果 (4.12) 非常接近，表明利用简单的势阱模型可以定性阐明实验结果。

在后面的章节中可以看到，这个光吸收也可以理解为在离子晶体的禁带中出现了缺陷能级，缺陷能级之间的电子跃迁造成了光吸收。如果沿 $\langle 100 \rangle$ 方向相邻排列两个 F 心，则称为 M 心；如果在 (111) 面上排列 3 个相邻的 F 心，则称为 R 心。

若把碱卤晶体（如溴化钾、碘化钾等晶体）在卤素蒸气中热处理后造成卤素离子过量，晶体中出现相应数量的正离子空位。每个正离子空位等价于一个带负电荷的中心。落在晶格位上的卤素原子应变成负离子才能与邻区保持局域电中性。为此，它要从晶体中近邻离子获取一个电子，献出电子的离子又从其近邻获取电子。因此缺一个电子的状态在晶体中移动，这离子空位（即带负电荷的中心）被捕获形成 V 心，如图 4.4 所示。V 心是 F 心的反型体。但在碱卤晶体中还存在不含正离子空位而能捕获一个空穴的色心。例如相邻两个卤素 X^- （如 LiF 晶体中两个 F^- ）捕获一个空穴形成的色心，记为 X_2^- ，称为 V_K 心。再如一个填隙卤素离子 X^- 与相邻的在正常格点位为 X^- 一起捕获一个空穴形成的色心，称为 H 心。

4.2 晶体中的扩散过程

研究点缺陷，尤其是热缺陷的一个重要原因是因为它与晶体中的扩散过程相关。无论是因为浓度不均匀或外加有电场，晶体中原子定向运输的实现都要借助于空位和间隙原子的迁移，称为扩散现象。对扩散现象的研究不仅可以加深对固体结构和固体中原子微观运动规律的了解，而且扩散现象在材料的生产技术中也有广泛的应用，例如金属材料制造工艺中许多问题都与扩散有关。半导体器件制造技术中也广泛使用了扩散的方法。下面我们先讨论因浓度梯度引起的扩散过程的宏观规律，然后分析其微观机制。最后简单分析一下离子晶体中的离子导电机制。

4.2.1 扩散的宏观规律

在扩散物质浓度不太大的情况下，单位时间内通过单位面积的扩散原子的量（即扩散流密度）取决于浓度 n 的梯度

$$j = -D\Delta n \quad (4.13)$$

其中， D 为一常数，称为扩散系数，式中负号表示原子总是从高浓度向低浓度方向扩散，上式常称为菲克第一定律（Fick's 1st law）。

将上式取散度并结合连续性方程可以得到菲克定理的另外一个表达形式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\Delta \cdot \mathbf{j} = D\Delta^2 n \quad (4.14)$$

通常称为菲克第二定律 (Fick's 2nd law).

当总数为 N 的原子由晶体表面向内部扩散时, 式 (4.14) 的解是

$$n(x, t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad (4.15)$$

并在 $t > 0$ 的任意时刻满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) dx = N \quad (4.16)$$

采用放射性示踪原子的方法可以确定材料的扩散系数 D . 把含有示踪原子的扩散物质涂抹或沉积在经过磨光的固体表面上, 然后在高温炉中进行扩散. 扩散分布可以通过逐层测量放射强度来确定. 将实验测定的扩散分布和理论公式 (4.15) 比较, 就可以确定扩散系数 D .

扩散现象与温度密切相关, 温度越高, 扩散越快. 通常要在几百摄氏度的温度以上时, 材料中才有显著的扩散. 从大量的扩散实验中得知, 至少在一个不太宽的温度范围中, 扩散系数与温度间存在着以下规律

$$D = D_0 e^{-Q/k_B T} \quad (4.17)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常量, Q 为扩散激活能. 由此可见, 扩散激活能越低, 扩散系数就越大.

按照式 (4.17), 根据实验数据作 $\ln D - \frac{1}{T}$ 的关系曲线将会得到一条直线, 由

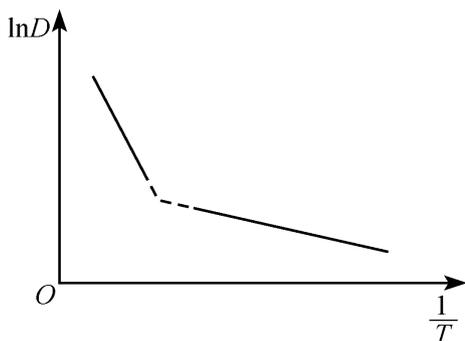


图 4.5 扩散系数与温度的关系

它的斜率 $-Q/k_B$ 就可以得到扩散激活能 Q . 但实验中也发现, 当测量温度范围包括了较低的温度时, $\ln D$ 和 $1/T$ 可能具有折线形式, 如图 4.5 所示. 可以看到, 在较低温度段图线斜率的绝对值较小, 表示扩散激活能 Q 较低. 这说明在高温和较低温度段, 扩散的机制有所差别. 事实上, 这是因为在高温段, 扩散通过整个晶体进行, 而在较低的温度范围, 扩散往往主要是沿着晶粒间界进行的.

从宏观上看, 晶体中的扩散过程都满足扩散方程, 但不同晶体、不同温度下有不同的扩散系数. 如式 (4.17) 所示的扩散系数与温度的关系则可以从微观机制上进一步解释.

4.2.2 扩散的微观机制

前节已经说过, 扩散实际上是原子的布朗运动, 只不过在晶体中, 每一步跳

跃的方向和步长都受晶格的限制. 以间隙原子为例, 其跳跃率如前式 (4.8) 所示. 由于一个原子在一次振动中可以向左或右边的间隙跳跃, 所以在 t 时间中总的跳跃次数应当是

$$N = 2\nu t \quad (4.18)$$

由于每一次跳跃都可以有向左或向右的两种可能, N 次连续跳跃共有

$$2 \times 2 \times 2 \times \dots = 2^N$$

种不同的进行方式. 在这当中, m 次向右、 $N-m$ 次向左的情况共为

$$C_m^N = \frac{N!}{m!(N-m)!} \quad (4.19)$$

在这种情况下, 沿 x 方向移动的距离是

$$x = md - (N-m)d = (2m - N)d \quad (4.20)$$

d 表示相邻间隔的距离, 式 (4.19) 和式 (4.20) 实际上概括了布朗运动的统计分布, 到达距离 x 的统计概率直接由式 (4.15) 给出. 由此, 经过时间 t 后, 间隙原子沿 x 方向移动的方均位移为

$$\overline{x^2} = \frac{1}{2^N} \sum_m C_m^N (2m - N)^2 d^2 \quad (4.21)$$

经过数学计算并代入式 (4.18) 和式 (4.8), 最终得到

$$\overline{x^2} = Nd^2 = (2\nu d^2 e^{-E_a/k_B T})t \quad (4.22)$$

这就是由微观理论推导出来的方均位移的表达式.

另一方面, 方均位移也可以由宏观扩散方程的解式 (4.15) 得到

$$\overline{x^2} = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx = 2Dt \quad (4.23)$$

比较式 (4.22) 和式 (4.23) 可以得到

$$D = \nu d^2 e^{-E_a/k_B T} \quad (4.24)$$

这个结果从理论上说明了扩散系数和温度的关系. 比较上式和式 (4.17) 就看到 $Q = E_a$, 这表明对于间隙原子, 扩散激活能直接表示了原子跳跃的势垒高度.

晶体中的自扩散和替位式杂质原子的扩散问题更为复杂, 这取决于扩散进行的机制. 一般认为, 通过空位进行扩散是最常见的方式. 按照这种运动形式, 在格点上的原子只有当一个空位出现在它周围的时候, 它才有可能跳跃进这个空位从而移动一步, 这种情况下的跳跃率应该写成

$$\nu = P\nu_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (4.25)$$

这个公式的形式和前面间隙原子跳跃率相类似, 只是增加了因子 P , 用于表示邻近格点为空位的概率.

如前所述, 在一定的温度下, 空位的平衡数目为

$$n = Ne^{-E_u/k_B T}$$

所以格点被空位占据的概率就等于

$$\frac{n}{N} = e^{-E_u/k_B T}$$

因此，在晶体的自扩散中，跳跃率 (4.21) 可以写成

$$\nu = \nu_0 e^{-(E_a + E_u)/k_B T} \tag{4.26}$$

据此，可以知道扩散系数 $D = D_0 e^{-Q/k_B T}$ 中

$$Q = E_a + E_u \tag{4.27}$$

与间隙原子扩散系数相比较，其主要的差别在于扩散激活能除去原子跳跃势垒外还包括了空位的形成能 E_u ，因此，空位扩散机制下，扩散激活能 Q 应当具有更高的数值。

替位式杂质原子扩散的情况与晶体的自扩散方式相似，但由于杂质原子给晶格带来的畸变，所以空位出现在杂质原子周围的概率更大，相应地其扩散系数比晶体自扩散的系数要大一些。

4.3 离子晶体中的点缺陷与导电性

4.3.1 离子晶体中的点缺陷

与金属和共价半导体等晶体不同，离子晶体中的点缺陷都是带电的。其中间隙离子带有本身的电荷，而离子空位的存在，由于使正常电荷分布中缺少了相应的电荷而相当于空位带有相反符号的有效电荷，即正离子空位带负的有效电荷，负离子空位带正的有效电荷，如图 4.6 所示。

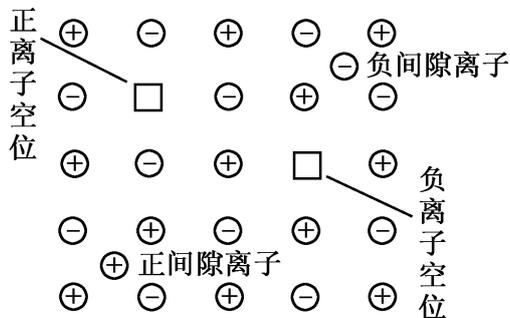


图 4.6 离子晶体中的带电缺陷

这种带电点缺陷能够捕获与其有效电荷反号的电子缺陷而改变其带电状态，例如正离子空位捕获空穴、负离子空位捕获电子而形成色心，这是离子晶体中的典型点缺陷。关于电子和空穴的概念将在后面能带论中讲述。

4.3.2 离子晶体中的离子性导电

离子晶体中的点缺陷都带有一定的电荷。在一般情况下，这些缺陷作无规则的布朗运动，但当有外电场存在时，由于外电场的作用会引起宏观的电流，这就是离子晶体的离子性导电现象。这个现象可以由离子晶体中带电缺陷在外电场作用下的定向漂移来解释。

以外电场作用下一个正的间隙离子的运动为例。沿 x 方向的外电场 E 的作用可以用势能 $-Eqx$ 来描述，它使得原本对称的跳跃势垒发生了改变，如图 4.7 所示。从图中可以看到，沿着电场的方向，间隙离子左右两边跳跃势垒的高度分

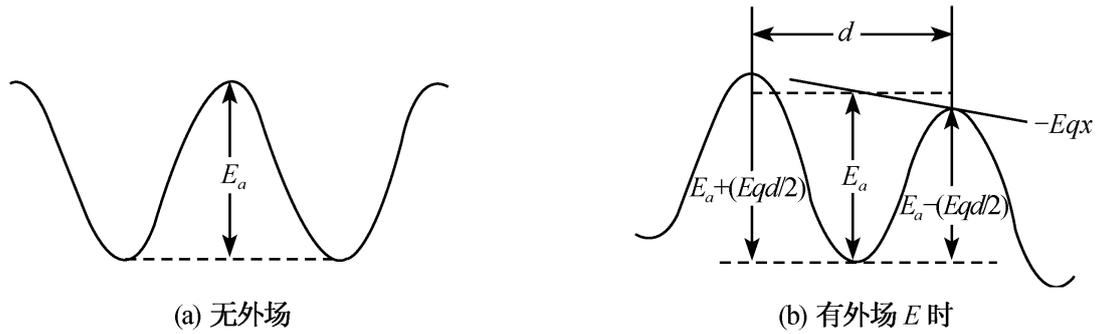


图 4.7 外电场作用前后的跳跃势垒

别变化为 $E_a + (Eqd/2)$ 和 $E_a - (Eqd/2)$ ，这使得间隙离子向右和向左的跳跃率发生变化，按照统计的结果，在宏观上就会出现离子的定向漂移。

跳跃势垒改变后，间隙离子向右和向左的跳跃率分别为

$$\begin{aligned} \text{向右: } \nu \exp\left[-\frac{E_a - (Eqd/2)}{k_B T}\right] \\ \text{向左: } \nu \exp\left[-\frac{E_a + (Eqd/2)}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (4.28)$$

将上面的两式相减后再乘以每次跳跃的距离 d ，就可以得到离子在外电场作用下产生的漂移速度

$$v_d = 2\nu d e^{-E_a/k_B T} \sinh(Eqd/2k_B T) \quad (4.29)$$

在一般的电场强度下， $Eqd \ll k_B T$ ，所以式 (4.29) 可以简化为

$$v_d = \frac{q}{k_B T} (\nu d^2 e^{-E_a/k_B T}) E \quad (4.30)$$

若离子的迁移率为 μ ，则

$$\mu = \frac{q}{k_B T} (\nu d^2 e^{-E_a/k_B T}) \quad (4.31)$$

将上式和相应的间隙原子的扩散系数式 (4.24) 比较可以看到，迁移率和扩散系数间存在着下列简单关系：

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D \quad \text{或} \quad \frac{M}{D} = \frac{q}{k_B T} \quad (4.32)$$

式 (4.32) 称为爱因斯坦关系，它是一个普遍的关系式，不仅限于离子晶体。

如果令 n 表示单位体积内间隙离子的数目，由漂移速度可以直接得到离子电流密度

$$j = n q v_d = \sigma E \quad (4.33)$$

$$\sigma = \frac{n q^2}{k_B T} \nu_0 d^2 e^{-E_a/k_B T} \quad (4.34)$$

由此可以看到，离子导电的电导率 σ 与温度成指数变化关系。除此之外，式

(4.34) 中的间隙离子数 n_0 也随温度有类似的指数变化关系.

4.4 线缺陷——位错

位错是晶体中最典型的线缺陷，其偏离理想周期性结构的原子只限于沿位错线附近的小区域之内，并在位错线附近造成晶格的弹性畸变.

晶体中位错的存在直接影响到晶体的范性、机械强度等力学性质. 同时，位错对晶体的一系列物理化学性质，如晶体生长、表面吸附、催化、扩散、脱溶沉积等性质，也有明显的影响. 另外，因为位错造成的晶体结构缺陷，对晶体的电、磁、光、声、热等物理性质都有影响，所以在研制晶体器件时，一般都要选择无位错和位错少的晶体，这样才有利于器件性能的提高.

按照缺陷的形态，晶体中的位错一般分为两种基本类型，一种是刃型位错（又叫刃位错），另一种是螺型位错（又叫螺位错）. 下面分别介绍其形态及主要特点.

4.4.1 刃位错

晶体中有许多的晶面，理想的完整晶体可以认为是由一层一层原子或离子面堆积而成的，这些面都贯穿了整个的晶体. 如果某个原子面中断在晶体内部，在此半原子面的中断处就会出现一个线型的缺陷. 由于这个形状就像是一个刀刃劈入了两个晶面之间，所以称为刃位错.

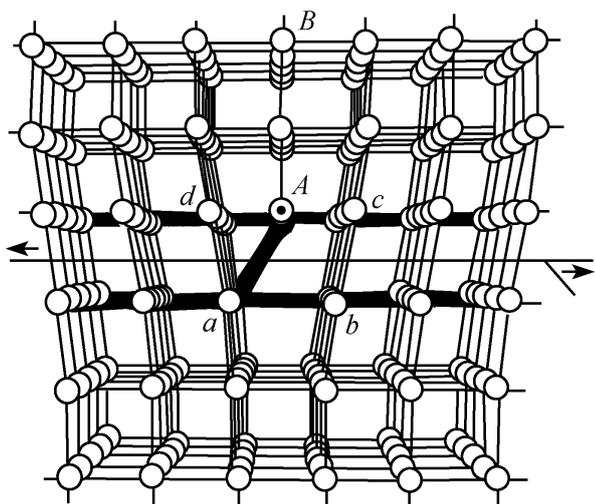


图 4.8 刃位错示意图

刃位错周围的原子排列如图 4.8 所示. A 列原子就是位错线， AB 列原子所在的半平面就是中断的原子面，而最显著的畸变发生在 $abcd$ 范围附近. 应该注意，刃型位错线并非只能是直线，也可以是曲线，甚至是在晶体中封闭的曲线，称为位错环.

通常可以用伯格斯矢量 \mathbf{b} 来描述位错. 首先在晶格中作伯格斯回路，即从晶体中某一阵点出发，以一个基矢为一步，沿着基矢方向逐步延伸，最终回到原来的

出发阵点，称这样的闭路为伯格斯回路.

设在伯格斯回路中，沿 3 个晶轴方向 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 分别走了 n_a , n_b , n_c 步，若伯格斯回路本身没有在中途遇到周期性被破坏的区域，而且回路所围绕的区域也都是周期性完整区域，则必有

$$n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c} = 0 \quad (4.35)$$

反之，若伯格斯回路围绕的区域中存在位错，则

$$n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b} + n_c \mathbf{c} = \mathbf{b} \neq 0 \quad (4.36)$$

其中的 \mathbf{b} 就是伯格斯矢量。

只要伯格斯回路所包含的位错是一样的，则不论伯格斯回路的大小如何，所得出的伯格斯矢量是不变的。伯格斯回路可以扩大、缩小、移动，只要不和另一个位错相交截，则由这个伯格斯回路所得出的伯格斯矢量是守恒的。

如果在晶体中一个伯格斯回路在各方向所走的步数之矢量和不为零，这种晶体缺陷就必然是位错。刃型位错的位错线与其伯格斯矢量相互垂直，如图 4.9 所示。而点缺陷的伯格斯矢量为零。

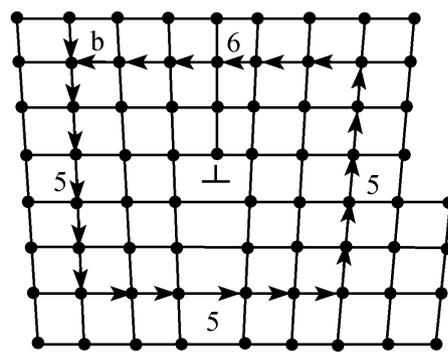


图 4.9 刃位错的伯格斯回路

我们也可以从晶体中原子沿晶面滑移来理解刃位错。事实上，位错的概念就是在解释金属范性形变的时候提出的。当金属受到的应力超过其弹性限度时，会发生永久形变，这叫做范性形变。一开始人们将范性形变发生的原因用晶体沿某簇晶面出现滑移来解释。对于一定的晶体材料，使晶面能够产生滑移的最小切应力称为临界切应力 τ_c 。根据实验测得的结果，纯金属材料的临界切应力 τ_c 一般在 $10^5 \sim 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的范围左右。而如果晶体的滑移是在整个晶面上同时发生的话，理论上计算出来的临界切应力 τ_c 大约是 $10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 的数量级，实验结果与理论估算值之间有很大的差距。因此有人提出，晶体发生滑移的实际情况是晶面中的一部分原子先发生滑移，从而推动同一晶面中相邻部分原子滑移，最后导致了晶面间的滑移，如图 4.10 所示。而这个过程就导致了刃位错的出现，如图中的 A 所示的位置。正因为刃位错的出现使得晶面滑移时所需的临界切应力 τ_c 大大减小，理论重新计算的结果与实验是基本符合的。

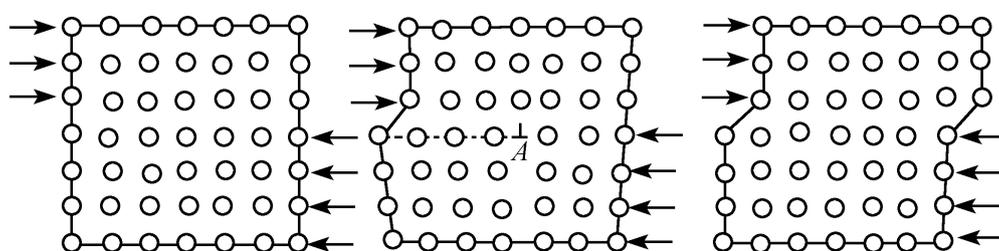


图 4.10 刃位错的滑移过程

从图 4.10 中可以看到，滑移的过程是滑移区域不断扩展的过程。而位错正是滑移区的边界，所以，滑移的过程也就是表现为位错在滑移面上的运动，一个刃位错从滑移面的一边运动到另一边。

4.4.2 螺位错

前面已经解释过滑移与刃位错的关系，其滑移矢量与位错线是垂直的。原子的滑移还可以造成另一种形式的位错，其滑移矢量与位错线是平行的，称为螺位错。

在图 4.11 中，想像在外力作用下晶体沿着晶面 $ABCD$ 滑移一个原子间距，可以看到在 AD 附近晶格基本是完整，但在 BC 连线附近晶格存在着较大的畸变，这就是螺位错， BC 连线就是位错线所在的位置。

围绕着螺位错作伯格斯回路如图 4.12 所示，可以看到伯格斯矢量 b 是与位错线平行的，这是螺位错与刃位错之间的区别。伯格斯矢量与位错线平行意味着原子平面不再是平行的平面，而是以螺位错为轴的螺旋面，如果在原子平面上围绕着螺位错走一周，就会从一个晶面转到相邻的一个晶面上，正因为如此这种位错形式被称为螺位错。

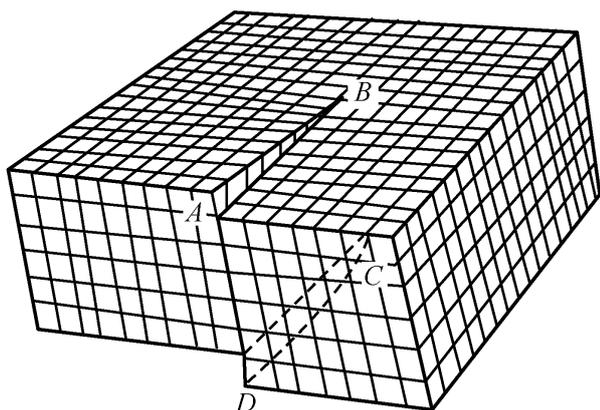


图 4.11 螺位错的示意图

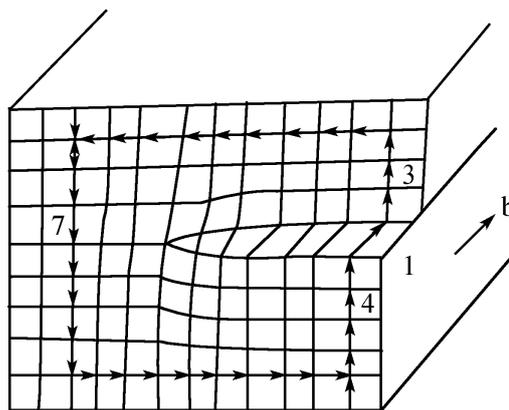


图 4.12 螺位错的伯格斯回路

在切应力的作用下，伴随着滑移区的扩展，螺位错同样可以在晶体里移动。与刃位错不同的是，螺位错的滑移面没有方向，所以螺位错可以在任意通过它的平面内移动，只取决于外部切应力的方向。

螺位错在晶体生长中有重要的意义。晶体生长通常是在准平衡的条件下进行的，与晶体同组分的原子不断从周围的气相或液相环境落入到晶体表面上，同时这些原子也可能脱离晶体表面重新回到周围环境中。如果晶体的表面是平的，则落在晶体表面的原子只与表面层的原子间存在着较弱的作用，这种情况下，这些原子很容易又再次脱离晶体表面。依靠统计涨落，一些原子有可能同时落在晶体表面上并靠拢在一起，由于有更多的周围原子相互作用，这些原子就可能稳定地存在下来，这称为成核过程。在生长核心的边缘与晶体表面之间会形成一个台阶，新的原子落在台阶处也容易稳定下来。由此，随着台阶的推移，晶体会生长出新的一层原子。在这样的条件下，成核对晶体生长的速度影响是最大的。尽管

通过控制晶体生长条件，可以改变成核的速度，但太多的成核会影响晶体的质量，成核太少晶体生长又太慢。

如果晶体中存在螺位错，其在晶体表面的露头处就会形成一个台阶，落在晶体表面上的原子很容易沿着台阶凝结起来。并且随着原子凝结在台阶上，台阶并不会消失，而是向前和向外表面方向推移。由于台阶推移的速度愈靠近中心愈大，会逐渐形成螺旋形的台阶，如图 4.13 所示。实验上已经在晶体生长的表面上观察到了这种生长台阶，这也直接证实了螺位错的存在。

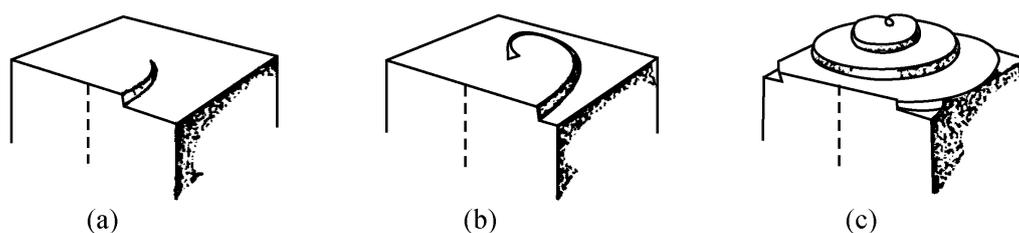


图 4.13 螺位错引起的晶体生长台阶

由此可见，螺位错的存在可以提高晶体生长的速度，但另一方面这也意味着籽晶中的螺位错将延伸到生长出来的新晶体中。为了减少籽晶中过多的螺位错对晶体质量的影响，选择位错少的籽晶以及在晶体生长时采取相应措施也是十分重要的。

4.4.3 位错与点缺陷的相互作用

实际晶体里总是同时存在着各种位错和点缺陷，它们之间存在着相互作用和密切的联系，下面就简单介绍几种典型的例子。

如前所述，在应力作用下刃位错可以在滑移面内运动。另外，刃位错还可以发生垂直于滑移面的运动，通常称为攀移。例如，如图 4.14 所示，一个刃位错沿着垂直于滑移面的方向向下移动了一个原子距离，同时还伴随着产生了一个空位。如果从半原子面的角度来看，刃位错的攀移其实是在半原子面的边缘，即刃位错线所在的位置，增加了一列原子。增加的原子如果来自于附近的格点，就会在相应的格点上产生空位，如果来自于间隙原子，则导致间隙原子的消失。

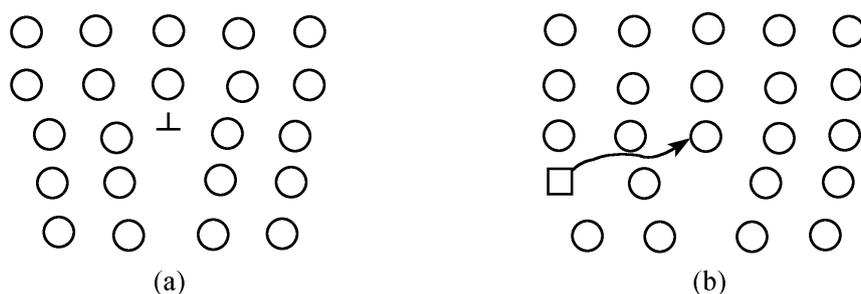


图 4.14 刃位错的攀移与点缺陷的关系

与此相反，如果位错是沿着垂直于滑移面的方向向上攀移，则相当于在位错线的位置处减少了一列原子，这些原子可能会填充附近的空位，也可能形成新的间隙原子。可以看到，刃位错的攀移总是伴随着空位或间隙原子的产生或消灭，所以空位和间隙原子与位错的形成和运动有着密切的联系。

通常认为晶体中位错的形成也与空位有关。实验上发现，高温下晶体中会出现较多的空位缺陷，这些空位因为晶格畸变的作用可能凝聚在一起，形成微观的片状空隙，其剖面如图 4.15 (a) 所示。当温度降低时，空隙附近的原子可能发生塌陷和重排，就形成了一个位错环，如图 4.15 (b) 中所示，这是位错形成的一种可能机制。



图 4.15 空位凝结形成的位错环

由于位错的周围存在着应力场，所以点缺陷容易聚集在位错的附近。例如在刃位错附近，多余的半原子面一侧，晶格承受着压力，而在另一侧晶格则承受着张力。晶体中的杂质原子由于原子半径与其他原子有差别，所以容易通过扩散聚集到位错的附近。对于替位式的杂质原子来说，半径大的原子容易聚集在承受张力的一侧，而半径小的杂质原子容易聚集在承受压力的一侧，从而可以减小晶体中的应力，降低晶体的形变能。对于填隙式的杂质原子而言有相同的趋势。位错造成的杂质原子的聚集对晶体中的扩散和晶体的性质都有一定的影响，例如在半导体中就可能形成复杂的带电缺陷，从而影响半导体的电学和光学性质。

4.5 面缺陷和体缺陷

4.5.1 面缺陷

晶体中的面缺陷有多种形式，下面简单介绍堆垛层错、小角晶界和晶粒间界这几种主要的面缺陷形式。

所有晶体都可以视为原子平层按一定方式堆积而成的，堆垛层错就是堆积的顺序出现错误。1942 年利用 X 射线衍射技术在钴晶体的立方密堆积和六方密堆积相变中首次发现了堆垛层错。

在立方密积（面心立方）的晶格中，原子球的堆积以三层为一组，各层分别

记为 ABC ，则面心立方的 (111) 方向是按下列顺序堆积的 $\cdots ABC ABC ABC \cdots$ 的顺序堆积的。在堆积时可能发生两种错误，一种称为抽出型层错，如图 4.16 (a) 所示。在晶体中抽去 A 层以后堆积的顺序变为 $\cdots ABC BCABC \cdots$ 。另一种为插入型层错，如图 4.16 (b) 所示。相当于在晶体中插入了一个 A 层，堆积的顺序变为 $\cdots ABA CABC \cdots$ 。

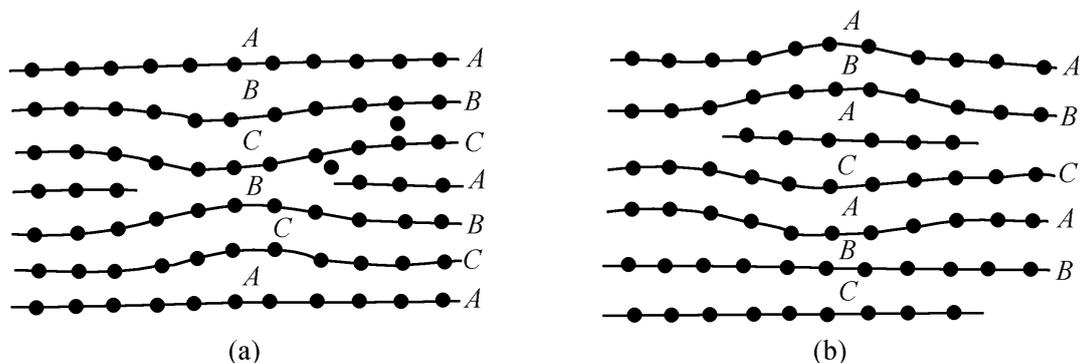


图 4.16 两种堆垛层错方式

上述的堆垛层错由于是发生在一个原子面上，所以是一种面缺陷。图 4.16 (a) 中的 $BCBC$ 其实是六角密积的方式，所以，立方密积中的堆垛层错可以看作是夹杂着少量的六角密积。由于立方密积和六角密积中原子最近邻的配位数都是 12，所以这种堆垛层错引起的畸变很小。但如果插入或抽出的原子面没有贯穿整个晶体的话（如图 4.16 中的情况），则在插入或抽出原子层的边缘会形成刃位错。

小角晶界也与刃位错有关。通过 X 射线衍射，在晶体中有时可以观察到两个晶粒之间只有一个很小角度的差别，这种差别会导致两个晶粒之间的晶面上出现晶格的畸变，这称为小角晶界。这种结构可以看作是一系列的刃位错等距排列的结果，如图 4.17 所示。可以看到，小角晶界的夹角取决于伯格矢量 b 和刃位错的间距 D 。1953 年在锗晶体上实际观察到了一系列刃位错在晶体表面的露头，通过测量露头之间的距离 D ，再根据原子间距，算出来小角晶界的夹角，与 X 射线衍射得到的数据是基本吻合的。

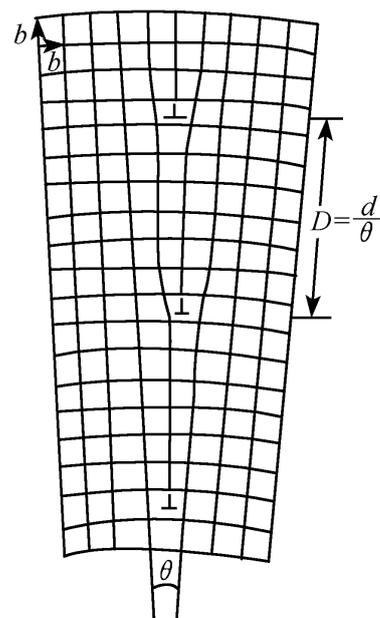


图 4.17 小角晶界

金属发生塑性形变弯曲时，在应力的作用下体内会出现大量的刃位错，如图 4.18 (a) 中所示。通过退火处理，这些位错之间通过应力场的作用会规则地排列在晶体中，如图 4.18 (b) 所示，这也可以看作是一系列的小角晶界排列在一起，由此可以减少晶体里的弹性畸变能。

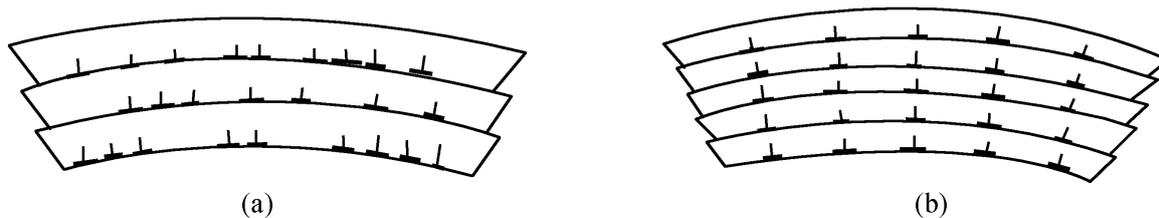


图 4.18 金属弯曲时的小角晶界

如果体材料中原子都按照同一个取向排列，则这种材料被称为单晶体，但绝大多数实际使用的固体材料都是多晶体，是由许多取向不同的晶粒组成的。显然在两个晶粒的边界上，原子的排列会发生较大的畸变，称为晶粒间界，简称为晶界。

晶界可以看作是一种面缺陷，在固体材料中广泛存在。通过对大量晶界的观察，通常在晶界上只有少数几层原子排列有严重的畸变，在晶界的两侧大多数的原子排列仍然是比较规则的。晶界对材料的性质有多方面的重要影响。例如，相比于穿过晶粒的扩散，原子更容易沿着晶界扩散，这是在较低的温度段扩散激活能较小的原因。另外，就像杂质原子容易在位错处聚集一样，晶体内的杂质原子或夹杂物也往往容易聚集在晶粒间界处。大多数的陶瓷材料中含有大量的晶粒和晶界。晶粒和晶界在电导率、介电常数、载流子浓度等很多方面都有很大的差异，所以陶瓷材料中存在着大量的晶界效应。例如 ZnO 系陶瓷的压敏效应、BaTiO₃ 中的 PTC 效应、晶界层电容器的高介电常数特性等都与晶界有关。

4.5.2 体缺陷

实际生长出来的晶体往往都存在着一些更大尺寸的亚微观甚至宏观缺陷，例如包裹体、裂纹、气孔等，这些属于体缺陷，它们对晶体的性质有严重的影响。

以包裹体为例，按照被包裹的物质可以分为气相包裹体、液相包裹体和固相包裹体。其中气相和液相包裹体属于光学均质包裹体，多呈球形或椭球形，对光有较强的散射作用。固相包裹体多为微晶体，通常来源于晶体生长过程中带入的夹杂物，或者是晶体原料中某个过量组分形成的颗粒。包裹体会严重影响晶体的质量，例如造成光的散射，或者在强光下引起发热膨胀，可能导致晶体破裂。

裂纹和气孔对晶体的力学性能有重要影响。大多数材料的弹性模量和强度都会随着气孔率的增加而降低。这是因为气孔的存在不仅减小了材料的受力面积，而且在气孔附近会导致应力集中，从而削弱了材料的负荷能力。

最后要指出，本章讲的晶体缺陷，是把空位、杂质、位错和晶界等看成缺陷，而视完整晶体为主体，用以研究缺陷如何影响完整晶体性质的。从逆向思维的角度看，人们可从完全相反的方向来考虑问题，即制备一种以缺陷（如晶界）为主体，而晶体部分（即规则排列）处于从属地位的新材料，这就是德国科学家

格莱特 (Gleiter) 提出纳米材料的出发点. 纳米材料具有许多有趣的新性质, 为新材料的研制开辟了一条全新的路子.

习 题

4.1 晶体中空位和间隙原子的浓度是否相同? 为什么?

4.2 试从能量角度说明滑移方向必定是密排方向.

4.3 如果已知空位形成能为 $E_u = 0.67 \text{ eV}$, 试问当温度为 300 K 时在金里肖特基缺陷数与格点数之比是多少?

4.4 某间隙原子在晶格的间隙位置间跳跃. 该间隙原子在晶格中振动的频率为 $2 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, 如该间隙原子在跳跃过程中需要克服的势垒高度为 0.1 eV , 求该原子在 1 s 内跳跃的次数.

4.5 在离子晶体中, 由于电中性的要求, 肖特基缺陷多成对地产生. 令 n 代表正、负离子空位的对数, W 是产生一对缺陷所需能量, N 是原有的正、负离子对的数目.

(1) 试证明: $n/N = B \exp(-W/2k_B T)$;

(2) 试求有肖特基缺陷后体积的变化 $\Delta V/V$, 其中 V 为原有的体积.

4.6 已知扩散系数与温度之间的关系为: $D = D_0 e^{-E_A/k_B T}$.

下列数据是锌在铜晶体中扩散的实验结果:

T/K	878	1 007	1 176	1 253	1 322
$D/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.6×10^{-20}	4.0×10^{-18}	1.1×10^{-18}	4.0×10^{-17}	1.0×10^{-16}

试确定常数 D_0 和扩散激活能 E_A .

4.7 铜和硅的空位形成能 E_u 分别为 0.3 eV 和 2.8 eV . 试求 $T = 1000 \text{ K}$ 时, 铜和硅中的空位浓度.

4.8 碘化钾在不同温度下的钾蒸汽中增色, 通过测量 F 带的光吸收就可得 F 心的形成能 E_b . 当温度从 570°C 上升到 620°C 时, 吸收常数增加了 3.9% 左右. 假设光吸收的增加是由 F 心的数目增加引起的, 试计算 F 心形成能 E_b .

4.9 考虑一体心立方晶格: (1) 试画出 (110) 面上原子的分布图; (2) 设有一沿 $[\bar{1}11]$ 方向滑移、位错线和 $[110]$ 平行的刃位错. 试画出在 (110) 面上原子的投影图.

4.10 求体心立方、面心立方、六方密堆积等晶体结构的最小滑移矢量的长度.

4.11 在 FCC 晶格中存在一个位错, 其位错线的方向用晶向指数表示为 $[\bar{1}1\bar{2}]$, 该位错滑移的方向和大小用伯格矢量表示为 $\mathbf{b} = \frac{1}{2} [\bar{1}10]$. 试确定该滑移面的晶面指数. 并问该位错是刃位错还是螺位错?

第 5 章 金属电子论

对金属的晶体结构和物性的研究，在固体研究中占有特殊的地位。一方面，人们对非金属物性的认识和理解，往往是在对金属物性的认识和理解的基础上发展起来的。例如，在认识了铜的良好导电性的本质以后，人们才对离子晶体不导电给出了正确合理的解释。其次，人们通过对金属普遍具有的优良的热导和电导、特有的金属光泽和延展性的认识和研究，有力地促进了固体物理学的发展。

一个多世纪以来，物理学家一直致力于建立金属态的简单模型，试图定性、甚至定量地解释金属的各种特性。本章将按照理论发展的顺序，首先扼要介绍特鲁德（Drude）的经典金属电子理论，并用以讨论了金属的性质；然后重点介绍索末菲（Sommerfeld）等人在费米-狄拉克统计理论基础上建立起来的金属自由电子气模型，最后介绍了两种理论在不同领域的应用及其差别的来源。

5.1 特鲁德经典电子气模型

金属为什么既是电的良导体，同时又是热的良导体？长期以来，这曾经是物理学家极其关心的问题之一。1897年，汤姆孙（Thomson）发现了电子，并指出：金属的导电性是由于金属体内存在的大量电子在外电场作用下的定向运动。同时，经典物理学发展了完善的气体分子运动论，在处理理想气体问题上获得了巨大成功。为了说明金属的性质，特鲁德在这些工作的基础上，于1900年提出了关于金属电子运动的经典模型，这是第一个利用对微观量的统计平均，估算实验的宏观观测量的固体物理学模型。

5.1.1 特鲁德模型的基本假设

特鲁德对金属的结构，作了如下的描述：当金属原子聚集在一起形成金属时，原来孤立原子封闭壳层内的电子（称做芯电子）仍然紧紧地被原子核束缚着，它们和原子核一起被称为原子实，在三维空间构成长程周期性结构。原来孤立原子封闭壳层外的电子（称为价电子），由于受到原子核的束缚较弱，可在金属体内自由移动。图 5.1 是模型的示意图。金属原子的核电荷 eZ_a ，这里 Z_a 是金属元素的原子序数，核外有 Z_a 个电子，其中有 Z 个价电子，有 $(Z_a - Z)$ 个芯电子，金属晶体形成后，价电子脱离原子可在金属中自由地运动，这时它们被称为传导电子。对于这个由大量传导电子构成的系统，特鲁德将其称为自由电子

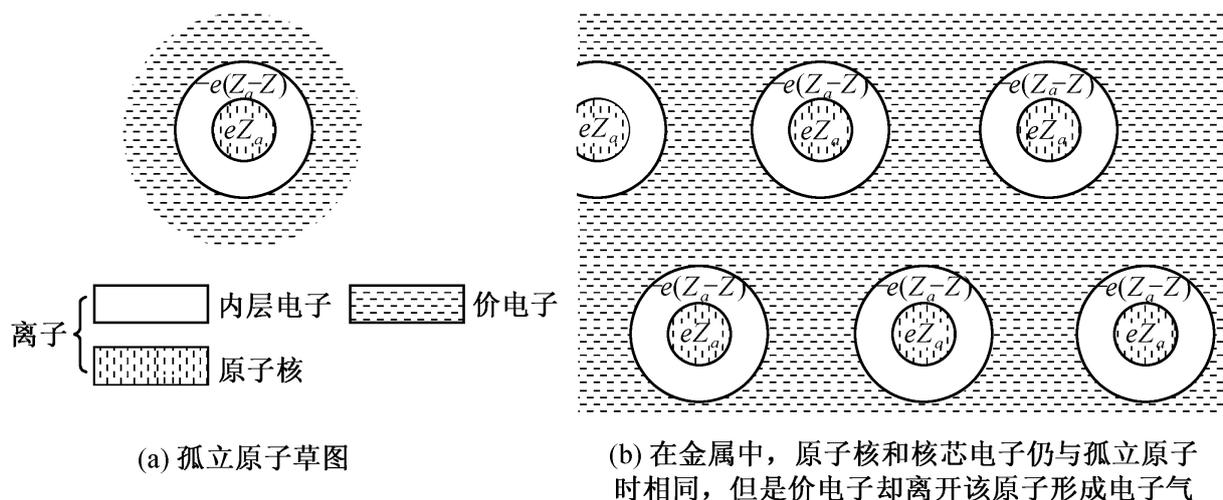


图 5.1

气系统，可以利用经典的分子运动学理论进行处理。电子气的特征参量可作如下的估算。

1. 电子气的浓度

每摩尔金属元素包含 6.02×10^{23} (N_A , 阿伏伽德罗常量) 个原子，每立方厘米具有的摩尔数为 ρ_m / A ，这里 ρ_m 是元素的密度， A 是元素的原子量。由于每个原子提供 Z 个传导电子，因此，金属体内每立方厘米电子数目 n 为

$$n = 6.02 \times 10^{23} \times \frac{Z\rho_m}{A} \quad (5.1)$$

其典型值为 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个/ cm^3 。

2. 电子的经典半径

如将电子视作经典刚性带电小球，则不同金属的电子半径 r_s 由下式给出

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4}{3} \pi r_s^3, \quad r_s = \left[\frac{3}{4\pi n} \right]^{1/3} \quad (5.2)$$

其典型值为 $1 \sim 2 \text{ \AA}$ 。表 5.1 列出了部分金属的电子气浓度 n 、电子的半径 r_s 以及电子半径 r_s 与玻尔半径 a_0 的比 r_s/a_0 。由表 5.1 可以看出，金属中电子气的浓度约为经典理想气体浓度的 1000 倍，同时，金属体内传导电子与传导电子、传导电子与芯电子、传导电子与原子核间存在着电磁相互作用。

特鲁德认为只要略作修正，将金属体内的高浓度电子气视作理想气体，就可以把当时发展起来的解释理想气体性质的气体分子运动理论加以应用。特鲁德模型的基本假设是：

(1) 完全忽略电子与电子、电子与原子实之间的相互作用。无外场时，传导电子作匀速直线运动；外场存在时，传导电子的运动服从牛顿运动定律。这种忽略电子-电子之间相互作用的近似称为独立电子近似；而忽略电子-原子实之间的

表 5.1 一些金属元素的自由电子密度 n , 电子半径 r_s , r_s/a_0 , 费米波矢 k_F , 费米能量 E_F , 费米速度 V_F 和费米温度 T_F

元 素	Z	n / 10^{22} cm^{-3}	r_s / 10^{-1} nm	r_s/a_0	k_F / 10^8 cm^{-1}	E_F/eV	V_F / $(10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$T_F/10^4 \text{ K}$
Li	1	4.70	1.72	3.25	1.12	4.74	1.29	5.51
Na	1	2.65	2.08	3.93	0.92	3.24	1.07	3.77
K	1	1.40	2.57	4.86	0.75	2.12	0.86	2.46
Rb	1	1.15	2.75	5.20	0.70	1.85	0.81	2.15
Ca	1	0.91	2.98	5.62	0.65	1.59	0.75	1.84
Cu	1	8.47	1.41	2.67	1.36	7.00	1.57	8.16
Ag	1	5.86	1.60	3.02	1.20	5.49	1.39	6.38
Au	1	5.90	1.59	3.01	1.21	5.53	1.40	6.42
Be	2	24.7	0.99	1.87	1.94	14.3	2.25	16.6
Mg	2	8.61	1.41	2.66	1.36	7.08	1.58	8.23
Ca	2	4.61	1.73	3.27	1.11	4.69	1.28	5.44
Zn	2	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Al	3	18.1	1.10	2.07	1.75	11.7	2.03	13.6
In	3	11.5	1.27	2.41	1.51	8.63	1.74	10.0
Sn	4	14.8	1.17	2.22	1.64	10.2	1.90	11.8
Pb	4	13.2	1.22	2.30	1.58	9.47	1.83	11.0
Bi	5	14.1	1.19	2.25	1.61	9.90	1.87	11.5

相互作用的近似称为近自由电子近似. 电子气系统的总能量为电子的动能, 势能被忽略.

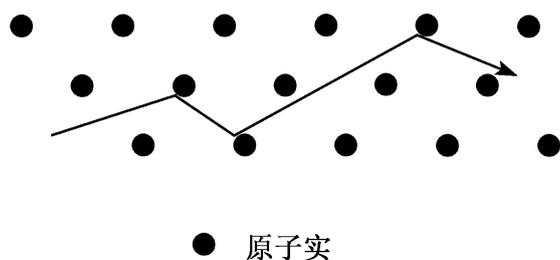


图 5.2 传导电子的轨迹

(2) 传导电子在金属内运动时, 与原子实发生碰撞, 是一个使电子改变速度的瞬时事件. 在特鲁德电子模型中, 与理想气体理论不同的是, 忽略了电子之间的碰撞. 如图 5.2 所示为传导电子的运动轨迹.

(3) 单位时间内传导电子与原子实发生碰撞的概率是 $1/\tau$, τ 称为平均自由时间或弛豫时间, 即平均而言, 一个电子在前后两次碰撞之间, 将有 τ 时间的自由行程. 特鲁德还假设, 平均自由时间与电子位置和速度无关, 在无限小时间间隔 dt 内, 一个电子与原子实的平均碰撞次数是 dt/τ .

(4) 假设电子气系统和周围环境达到热平衡仅仅是通过碰撞实现的, 碰撞前后电子的速度毫无关联, 方向是随机的, 其速度是和碰撞发生处的温度相适应的.

5.1.2 特鲁德模型的成功与失败

利用特鲁德模型, 可以成功说明金属中的某些输运过程, 同时, 也可以发现, 特鲁德模型存在不可逾越的障碍.

1. 金属的直流电导

根据欧姆定律, 流经金属导体的电流密度 \mathbf{j} 和施加在导体上的电场强度 \mathbf{E} 成正比. 可表示为

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (5.3)$$

其中, ρ 称为金属的电阻率. 特鲁德模型给出了这一现象的经典微观解释.

根据特鲁德模型, 金属导体内的电子运动类似理想气体分子的运动. 设金属导体内电子数密度为 n , 电子运动的平均速度用 $v_{\text{平}}$ 表示, 则电流密度应为

$$\mathbf{j} = -nev_{\text{平}} \quad (5.4)$$

式中, $-e$ 是电子电荷.

在无外场时, 电子的运动是随机的, 因此, 电子的平均运动速度 $v_{\text{平}} = 0$, 此时, 导体内没有净定向电流. 给导体施加外电场 \mathbf{E} , 可以测得导体中存在净定向电流密度 \mathbf{j}_0 . \mathbf{j} 和外电场 \mathbf{E} 的关系导出方法如下: 考虑某一个电子, 在连续两次碰撞之间的时间间隔为 t . 设电子的初速度为 v_0 , 在外加电场作用下, 前一次碰撞之后, 电子立即附加上一个速度 $-e\mathbf{E}t/m_e$, 这里 m_e 是电子的质量. 根据特鲁德模型的假设, 碰撞后, 电子运动的方向是随机的, 因此 v_0 对电子平均运动速度 $v_{\text{平}}$ 是没有贡献的, $v_{\text{平}}$ 是电子由外电场获得的附加速度 $-e\mathbf{E}t/m_e$ 取平均的结果. 对 $-e\mathbf{E}t/m_e$ 取平均, 实质上是对 t 求平均, 根据特鲁德模型, t 的平均值就是平均自由时间 τ , 因此

$$v_{\text{平}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m_e} \quad (5.5)$$

将式 (5.5) 代入式 (5.4), 得

$$\mathbf{j} = \left[\frac{ne^2\tau}{m_e} \right] \mathbf{E} \quad (5.6)$$

比较式 (5.3) 和式 (5.6), 取

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (5.7)$$

得

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad \text{或} \quad \mathbf{E} = \rho \mathbf{j} \quad (5.8)$$

式 (5.8) 正是欧姆定律.

2. 金属电子的平均自由时间和平均自由程

式 (5.7) 给出了金属的电导率和电阻率对平均自由时间的依赖关系. 实验中, 我们可以通过实验测量金属的电阻率, 来估计平均自由时间

$$\tau = \frac{m_e}{\rho ne^2} \quad (5.9)$$

室温下, 金属电阻率的典型值是 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 量级, 当电阻率用此单位时, 考虑到式 (5.2) 的结论, 式 (5.9) 可表示为

$$\tau = \left[\frac{0.22}{\rho_{\mu}} \right] \left[\frac{r_s}{a_0} \right]^3 \times 10^{-14} \text{ s} \quad (5.10)$$

其中 ρ_{μ} 的下标 μ 强调 ρ 的单位是 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$. 典型金属的自由电子的平均自由时间在 $10^{-15} \sim 10^{-14}$ s 范围内, 以铜为例, $T=273 \text{ K}$ 时, 电阻率为 $1.56 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 求得 $\tau=2.7 \times 10^{-14}$ s.

在此基础上, 进一步计算电子运动的平均自由程 λ , 这是电子在连续两次碰撞之间的平均运动距离.

$$\lambda = v_{\text{平}} \tau \quad (5.11)$$

特鲁德模型中, 将电子视作经典粒子, 根据经典的能量均分定理, 有

$$\frac{1}{2} m_e v_{\text{平}}^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.12)$$

这里 k_B 是玻尔兹曼常量, 室温下, $v_{\text{平}}$ 的值约在 $10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 量级. 因此, 由式 (5.12), 金属中电子的平均自由程约在 $1 \sim 10 \text{ \AA}$ 范围内. 这个距离与金属原子实的间距是一致的. 按照特鲁德模型的假设: 碰撞是由于电子受到原子实的散射. 因此, 关于平均自由时间和平均自由程的估算与特鲁德的模型是自洽的.

但在实验中, 人们发现金属中电子的平均自由程要比特鲁德模型的估算值大得多, $T=4 \text{ K}$ 时, 铜的平均自由程的测量值可达 10^3 \AA 以上. 原因在于: 电子不仅是经典微粒, 而且具有波粒二象性; 另外传导电子在运动过程中仅频繁地受到其他传导电子的散射.

3. 金属的比热

特鲁德模型认为金属中的电子具有经典理想气体分子的运动特征, 它们遵循玻尔兹曼统计规律: 每个电子有 3 个自由度, 每个自由度具有 $k_B T/2$ 的平均能量, 令 U 为电子气系统的内能密度 (单位体积电子气的内能), $U = \frac{3}{2} n k_B T$, 电

子气的比热 $C_V = \frac{\partial U}{\partial T}$, 则

$$C_V = \frac{3}{2} n k_B \quad (5.13)$$

即电子对比热的贡献, 高温下与晶格振动的贡献相当. 这一结论, 与实验不相符合.

除金属比热外, 特鲁德经典电子模型在处理磁化率等问题上也遇到根本性的困难. 这些矛盾直到量子力学与费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 统计规律建立后, 才得到解决.

5.2 索末菲自由电子气模型

索末菲在量子理论和费米-狄拉克统计理论的基础上, 重新建立了金属电子

论. 索末菲模型和特鲁德模型的区别在于: 引入了泡利不相容原理, 要求电子遵循费米-狄拉克统计分布而不是经典的玻尔兹曼统计分布. 本节着重讨论在量子理论基础上电子气的基本特征.

5.2.1 索末菲自由电子气模型

索末菲认为, 在由若干金属原子聚集形成金属晶体时, 原子实的周期排列构成了金属晶体的晶格结构. 与特鲁德模型相似, 索末菲认为: 价电子由于受原子实的束缚较弱, 而成为能在晶体内部自由运动的自由电子. 索末菲进一步假定, 在自由电子的运动过程中, 晶格周期场的影响可以忽略, 电子间彼此无相互作用. 因此可将一个复杂的强关联的多体问题, 转化为在平均势场中运动的单电子问题, 在首先求得单电子的能级的基础上, 利用泡利不相容原理, 将 N 个电子填充到这些能级中, 获得 N 个电子的基态. 这种忽略电子-原子实相互作用以及电子-电子相互作用, 只考虑一个电子在晶格平均场和其他电子的平均场中运动的模型是索末菲自由电子气理论的基础.

5.2.2 单电子本征态和本征能量

考虑温度 $T=0$, 在体积 $V=L^3$ 内的 N 个自由电子的系统, 在单电子近似下, 电子的运动状态用波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 描述, $\psi(\mathbf{r})$ 满足的定态薛定谔 (E. Schrödinger) 方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.14)$$

其中, $V(\mathbf{r})$ 是电子在金属中的势能, 在单电子近似下, 令 $V(\mathbf{r})=0$, E 是电子的本征能量. 式 (5.14) 可写作

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5.15)$$

方程 (5.15) 的解具有平面波的形式

$$\psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.16)$$

其中, C 是归一化常数, 由于在整个金属体内找到电子的概率为 1, 所以

$$\int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (5.17)$$

可得 $C = \frac{1}{\sqrt{V}}$, 式 (5.15) 薛定谔方程的解式 (5.16) 可写成

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.18)$$

式中用以标记波函数的下标 \mathbf{k} 是平面波的波矢. \mathbf{k} 的方向为平面波的传播方向, \mathbf{k} 的大小与平面波的波长有如下关系:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.19)$$

将式 (5.18) 代入式 (5.15), 得到电子相应于波函数 $\psi_k(\mathbf{r})$ 的能量为

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.20)$$

以动量算符 $\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \Delta$ 作用于 $\psi_k(\mathbf{r})$

$$\frac{\hbar}{i} \Delta \psi_k(\mathbf{r}) = \hbar \mathbf{k} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (5.21)$$

即 $\psi_k(\mathbf{r})$ 同时也是动量算符 \mathbf{P} 的本征态, 这时, 电子有确定的动量

$$\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k} \quad (5.22)$$

相应的速度为

$$v = \frac{\mathbf{P}}{m_e} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} \quad (5.23)$$

由此, 电子能量的表达式 (5.20) 可以再现熟悉的经典形式

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{P^2}{2m_e} = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (5.24)$$

波矢 \mathbf{k} 的取值要由边界条件决定. 边界条件的选取, 一方面要反映电子被局限在一个有限大小的体积中; 另一方面, 由此可合理地得到金属的性质. 常见边界条件的选取有:

1. 固定边界条件

$$\psi(0,0,0) = 0, \quad \psi(L,L,L) = 0 \quad (5.25)$$

相应的波函数式 (5.18) 改写为

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (5.26)$$

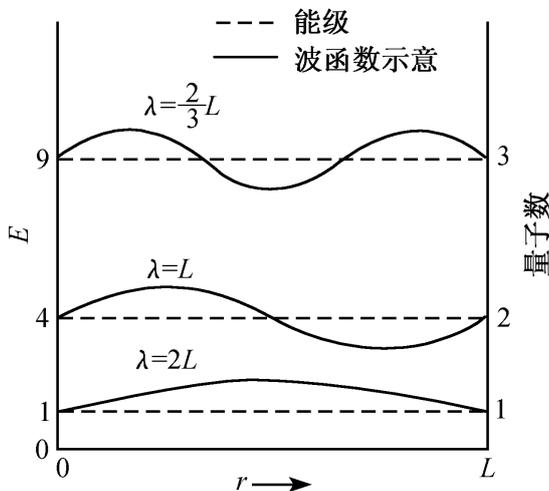


图 5.3 自由电子波函数和能级示意图, 能量单位是 $\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{2L} \right]^2$

由边界条件 (5.25): $\psi_k(0) = \psi_k(L) = 0$, 得

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \quad (5.27)$$

电子的能量 E

$$E = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.28)$$

电子波函数 $\psi_k(\mathbf{r})$ 的示意图见图 5.3. 电子波函数的这种形式不利于处理电子在金属内的输运问题.

2. 周期性边界条件

对于足够大的材料, 由于表面层在总体

积中所占比例很小，材料表现出来的是材料的体性质。因此，类似于晶格振动时的情况，可采用周期性边界条件

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \quad (5.29)$$

对于一维晶体，上述周期性边界条件简化为 $\psi(x+L) = \psi(x)$ ，相当于将长为 L 的金属线首尾相接形成环状，这样既反映实际晶体的有效尺寸，又消除了边界的影响。对于三维晶体，通过体积为 L^3 的立方体在坐标轴方向的平移，将整个空间填满。当电子到达晶体表面时，并不受到反射，而是进入相对表面的对应点。

将周期性边界条件式 (5.29) 附加于薛定谔方程 (5.15) 的解式 (5.18) 得

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} \equiv 1 \quad (5.30)$$

因此

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \quad (5.31)$$

其中 n_x, n_y, n_z 可取零或正负整数， $0 \leq n_x, n_y, n_z \leq N$ 。由式 (5.31) 代入式 (5.29) 得

$$E = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.32)$$

式 (5.28)，式 (5.31) 和式 (5.32) 表明求解薛定谔方程附加的边界条件导致波矢 \mathbf{k} 的量子化，电子的本征能量亦取分立值。

把波矢 \mathbf{k} 看作空间矢量，相应的空间称为 \mathbf{k} 空间。在 \mathbf{k} 空间中，可用离散的点来表示许可的 \mathbf{k} 值，每一个这样的点在 \mathbf{k} 空间中占据的体积为 $\Delta k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ ，则

$$\Delta k = \left[\frac{2\pi}{L} \right]^3 = \frac{8\pi^3}{V} \quad (5.33)$$

如图 5.4， \mathbf{k} 空间中单位体积内许可态的代表点数称为态密度，则 \mathbf{k} 空间中的态密度为

$$\frac{1}{\Delta k} = \frac{V}{8\pi^3} \quad (5.34)$$

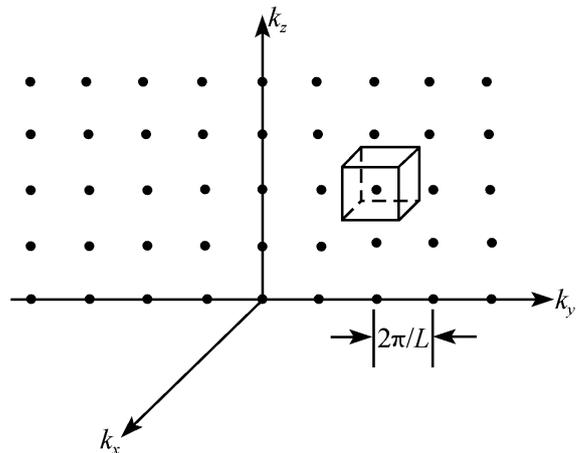


图 5.4 \mathbf{k} 空间中的单电子许可态，图中仅画出 $k_y k_x$ 平面上的一部分，每个点占据的体积为 $(2\pi/L)^3$

5.2.3 能态密度

求解孤立原子的薛定谔方程，可得到描写孤立原子中电子运动状态的波函数及一系列分立的能量本征值，并可通过标明各能级的能量，来说明它们的分布情

况. 当孤立原子形成晶体时, 晶体内电子的能态是非常密集的, 能级间的差很小, 形成准连续的分布, 在这种情况下, 讨论单个能级是没有意义的. 为了说明固体中电子能态的分布情况, 通常引入能态密度的概念: 单位能量间隔内的电子状态数量.

如果能量在 $E \sim E + dE$ 内的状态的数量为 ΔN , 则能态密度的定义是

$$D(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta E} = \frac{dN}{dE} \quad (5.35)$$

由于能量 E 是波矢 k 的函数 (式 5.20), 所以 $E \sim E + dE$ 之间的状态数 ΔN 就应等于 k 空间中对应于 E 与 $E + dE$ 两等能面间的壳层内允许的状态代表点数. 再考虑每个状态代表点可容纳自旋相反的两个电子, 那么

$$\Delta N = 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \times (E \sim E + dE \text{ 壳层内 } k \text{ 空间的体积}) \quad (5.36)$$

在自由电子近似下, k 空间的等能面是一个球面, 则半径为 k 的球体内电子的状态数为

$$N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \times \frac{4}{3} \pi k^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left[\frac{2m_e E}{\hbar^2} \right]^{3/2} \quad (5.37)$$

因此, 自由电子的能态密度为

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2} E^{1/2} = CE^{1/2} \quad (5.38)$$

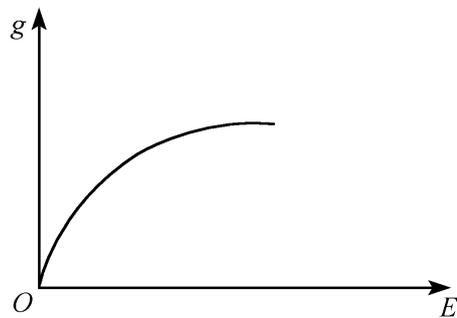


图 5.5 自由电子气的能态密度和能量的关系

式中, $C = \frac{V}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2}$.

定义单位体积电子的能态密度 $g(E)$ 为

$$g(E) = \frac{D(E)}{V} = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} \right]^{3/2} E^{1/2} \propto E^{1/2} \quad (5.39)$$

单位体积材料中自由电子的能态密度 $g(E)$ 随 E 的变化关系见图 5.5. 由图 5.5 可知, E 越大, $g(E)$ 也越大, 能级就越密.

5.2.4 费米能级和费米面

由泡利不相容原理, 可以确定 $T=0$ K 时 N 个电子对许可态的占据: 每个单电子态上最多可由一个电子占据. 描述单电子态的波函数需要波矢 k 和自旋角动量 S , 其中 S 的投影只能取 $+\hbar/2$ 或 $-\hbar/2$, 因此每一个许可态 k , 可以容纳两个自旋的不同电子.

由 N 个电子组成的自由电子系统, 对能量许可态的占有, 可从能量最低的 $k=0$ 态开始, 按能量从低到高, 每个 k 态容纳两个电子, 依次填充而得到. 由

于单电子能级的能量比例于波矢 k 的大小的平方，独立电子近似假说使 $E \sim k$ 的关系是各向同性的，在 k 空间，占据区最后成为一个球，称为费米球，如图 5.6 所示。费米球半径所对应的 k 值称为费米波矢，记作 k_F ，费米球的表面作为占据态和未占据态的分界面称为费米面，被电子占据的最高能级称为费米能级，记作 E_F 。

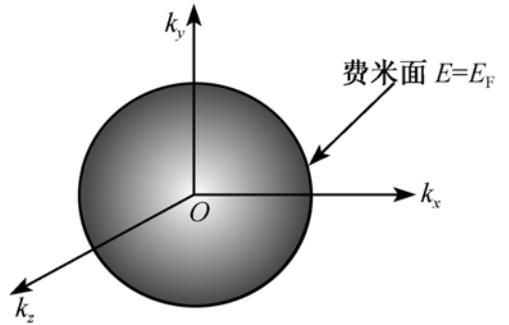


图 5.6 N 个自由电子的基态，在 k 空间中占据态形成费米球

在 k 空间中，利用态密度的表达式 (5.37)，可以得到 $T=0$ K 时， k_F 和电子数密度 n ，以及费米能级 E_F 和 k_F 的关系

$$\frac{2V}{8\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N \quad (5.40)$$

即

$$k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (5.41)$$

根据费米能级的定义，费米能级 E_F 和费米波矢 k_F 的关系为

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} \quad (5.42)$$

相应地，对于自由电子系统，还可以引入费米动量 $p_F = \hbar k_F$ ，费米速度 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m_e}$ 以及费米温度 $T_F = \frac{E_F}{k_B}$ 。对于普通金属，上述参数的值约是 $k_F \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ， $E_F \approx 2 \sim 10 \text{ eV}$ ， $v_F \approx 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $T_F \approx 10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ 。

根据泡利不相容原理， $T=0$ K 时，自由电子气系统的电子将有序地占有从 $E=0$ 到 $E=E_F$ 间的所有能级。单位体积内的自由电子的能量 E/V ，可以由费米球内所有单电子能级上的电子能量相加得到

$$\frac{E}{V} = \frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (5.43)$$

其中因子 2 来源于每个 k 态有两个电子占据。利用 k 空间态密度的表达式 (5.34)，式 (5.43) 可改写为

$$\frac{2}{V} \sum_{k \leq k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} = \frac{2}{8\pi^3} \sum_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \Delta k \quad (5.44)$$

对于 $\Delta k \rightarrow 0$ 的极限情形，上述求和过渡为积分

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \sum_k F(k) = \frac{1}{8\pi^3} \int F(k) dk \quad (5.45)$$

其中 $F(k)$ 是 k 的连续可积函数。因此

$$\frac{E}{V} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k < k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} 4\pi k^2 dk = \frac{1}{\pi^2} \frac{\hbar^2 k_F^5}{10 m_e} \quad (5.46)$$

利用式 (5.41), 可得到 $T=0$ K 时, 每个电子的平均能量为

$$\overline{E^0} = \frac{E}{N} = \frac{3}{5} E_F \quad (5.47)$$

利用能态密度的概念, 自由电子系统中能量在 $E \sim E+dE$ 壳层内的电子数为

$$dN = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3)^{1/2} E^{1/2} dE \quad (5.48)$$

拥有的能量为

$$dE = E dN = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3)^{1/2} E^{3/2} dE \quad (5.49)$$

可得自由电子系统中电子的平均能量

$$\frac{E}{N} = \frac{\int_0^{E_F} dE}{\int_0^{E_F} dN} = \frac{\int_0^{E_F} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3)^{1/2} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_F} \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} (2m_e^3)^{1/2} E^{1/2} dE} = \frac{\int_0^{E_F} E^{3/2} dE}{\int_0^{E_F} E^{1/2} dE} = \frac{3}{5} E_F \quad (5.50)$$

常用到单位体积样品中费米面上的能态密度表达式, 由 $g(E)$ 的表达式有

$$g(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F} \quad (5.51)$$

或

$$g(E_F) = \frac{m_e k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (5.52)$$

由上面的讨论可知, 在 $T=0$ K 时, 自由电子的平均能量约在 E_F 的量级, 见式 (5.47), 相当于 $10^4 \sim 10^5$ K, 这和特鲁德经典模型的结论完全不同. 按照特鲁德经典模型, 电子的平均能量正比于 T , 如式 (5.12) 所示. $T=0$ K 时, 能量为零. 由此可知, 两者是截然不同的.

5.3 自由电子气的比热

在量子理论和费米-狄拉克统计理论基础上建立的自由电子气模型, 成功解释了金属中自由电子对金属比热的贡献, 有助于对特鲁德模型局限性本质的认识. 本节将重点讨论这一问题.

5.3.1 费米-狄拉克统计理论简介

$T \neq 0$ K 时, N 个电子在本征态上的分布不能再简单地仅由泡利不相容原理决定. 要由费米-狄拉克统计分布函数, 简称费米分布函数给出

$$f_i = \frac{1}{e^{(E_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad (5.53)$$

其中 f_i 是电子占据能量是 E_i 的本征态的概率, μ 是自由电子气系统的化学势,

其意义是在晶体体积不变的条件下，系统增加一个电子时，系统自由能的增量。化学势 μ 是系统温度和粒子数的函数，原则上可以由下式确定

$$\sum_i f_i = N \quad (5.54)$$

求和计及系统所有可能的本征态。

当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时，费米分布函数 (5.53) 的极限形式为

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_i = \begin{cases} 1, & \text{当 } E_i < \mu \\ 0, & \text{当 } E_i > \mu \end{cases} \quad (5.55)$$

因此，在 $T=0 \text{ K}$ 时，化学势 μ 是占据态和非占据态的清晰分界面，如图 5.6 所示。和费米能级 E_F 的定义相比，有

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu = E_F \quad (5.56)$$

即在 $T=0 \text{ K}$ 时，化学势 μ 等于系统的费米能级。在 $T \neq 0 \text{ K}$ 时， $f(\mu) = 1/2$ ，表明若系统中有一个能量等于 μ 的能级，则该能级被电子占有的概率为 $1/2$ 。

在 $T \neq 0 \text{ K}$ 时，当 E_i 比 μ 大几个 $k_B T$ 时， $e^{(E_i - \mu)/k_B T} \gg 1$ ， $f_i \approx 0$ ，当 E_i 比 μ 小几个 $k_B T$ 时，如图 5.7 所示， $f_i \approx 1$ 。在室温附近， $k_B T/\mu \approx 0.01$ ，分布函数和 $T=0 \text{ K}$ 时情形的差别，仅出现在与 μ 非常接近的能级上的电子的分布：一些电子被激发到 $E > \mu$ 的能级上，而在 $E < \mu$ 处留下一些空态。以后可以看到正是这一部分电子，对金属比热有贡献。

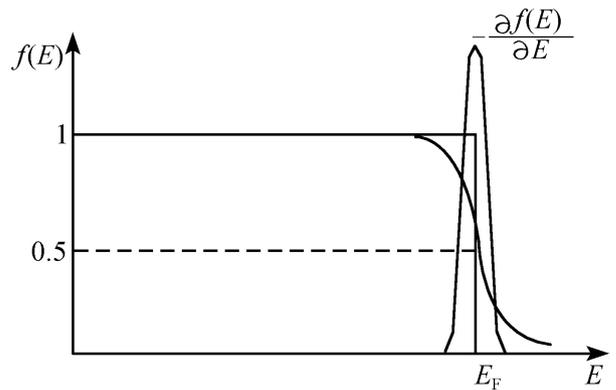


图 5.7 不同温度下的费米分布函数

5.3.2 化学势随温度的变化

$T \neq 0 \text{ K}$ 时，自由电子气系统单位体积的内能为

$$u = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi^3} \int E(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (5.57)$$

费米分布函数 $f_{\mathbf{k}}$ 中的化学势 μ ，由下式决定

$$n = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi^3} \int f_{\mathbf{k}} d\mathbf{k} \quad (5.58)$$

由于被积函数通过能量 $E(\mathbf{k})$ 与 \mathbf{k} 相联系，利用 5.2.3 节引入的能态密度的概念，将对 \mathbf{k} 的积分改为对能量 E 的积分，同时考虑到分布函数在 $E \gg \mu$ 时， $f(E) \approx 0$ ，将积分限扩展到 $+\infty$ ，

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} E g(E) f(E) dE \quad (5.59)$$

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} g(E) f(E) dE \quad (5.60)$$

其中 $g(E)$ 由式 (5.39) 给出. 上述积分可统一地写成如下的积分形式

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} H(E) f(E) dE \quad (5.61)$$

当 I 分别是 u 或 n 时, $H(E)$ 分别为 $Eg(E)$ 或 $g(E)$.

对式 (5.61) 作分部积分, 令 $H(E)$ 的原函数是 $Q(E)$

$$Q(E) \equiv \int_0^E H(E) dE \quad (5.62)$$

$$I = Q(E) f(E) \Big|_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} Q(E) \left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE \quad (5.63)$$

上式右边第一项在积分上下限处均为零而消失. 第 2 项则由于 $\left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right]$ 具有中心在 μ 处, 宽度约为 $k_B T$ 的类似 δ 函数的对称窄峰的特征, 如图 5.7 所示, 因此可将 $Q(E)$ 在 μ 处作泰勒级数展开

$$Q(E) = Q(\mu) + (E - \mu) Q'(\mu) + \frac{1}{2} (E - \mu)^2 Q''(\mu) + \dots \quad (5.64)$$

则式 (5.63) 的积分为

$$\begin{aligned} I &= Q(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE + Q'(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu) \left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE \\ &\quad + \frac{1}{2} Q''(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} (E - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right] dE + \dots \end{aligned} \quad (5.65)$$

上式右边第 2 项, 因 $\left[-\frac{\partial f}{\partial E} \right]$ 是 $(E - \mu)$ 的偶函数而为零, 准确到二级近似,

$$I = Q(\mu) + \frac{\pi^2}{6} Q''(\mu) (k_B T)^2 \quad (5.66)$$

由于 $\mu(T)$ 实际上与 $T=0$ K 时费米能级十分接近, 近似地

$$Q(\mu) = Q(E_F) + (\mu - E_F) Q'(E_F) \quad (5.67)$$

取 $H(E) = g(E)$, 按 $Q(E)$ 的定义式 (5.62)、式 (5.66) 和式 (5.67), 有

$$n = \int_0^{E_F} g(E) dE + (\mu - E_F) g(E_F) + \frac{\pi^2}{6} g'(E_F) (k_B T)^2 \quad (5.68)$$

上式右边第一项为 $T=0$ K 时自由电子气系统的电子数密度, 与温度无关, 与等式左边相抵消, 因而

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} \frac{g'(E_F)}{g(E_F)} (k_B T)^2 \quad (5.69)$$

对于自由电子气系统, 能态密度 $g(E)$ 由式 (5.39) 给出, $g(E) \propto E^{1/2}$, 可得

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5.70)$$

室温下, $(k_B T/E_F)^2 \sim 10^{-4}$, 化学势 μ 与 $T=0$ K 时自由电子气的费米能级 E_F 很接近, 一般地, 把化学势 μ 也称为费米能级.

5.3.3 自由电子气的比热

为了计算自由电子气的内能, 在式 (5.61) 中, 取 $H(E) = E g(E)$, 从式 (5.63) 和式 (5.64), 得

$$u = \int_0^{E_F} E g(E) dE + E_F g(E_F)(\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6} \frac{d}{dE} [E g(E)]_{E_F} (k_B T)^2 \quad (5.71)$$

将式 (5.39) 代入上式, 由于上式右边第一项为 $T=0$ K 时自由电子气单位体积的内能 u_0 , 于是

$$u - u_0 = \frac{\pi^2}{6} g(E_F) (k_B T)^2 \quad (5.72)$$

利用式 (5.41) 和式 (5.47), 式 (5.69) 可写为如下常见的形式

$$u = u_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right] \quad (5.73)$$

由于泡利不相容原理的限制, $T \neq 0$ K 时, 电子热激发仅发生在费米面附近, 能够被热激发的电子数约为 $g(E_F) k_B T$, 平均每个热激发的电子获得的能量约 $k_B T$, 因此 $u - u_0$ 大约是 $g(E_F) (k_B T)^2$, 与式 (5.72) 的结论只差 $\pi^2/6$ 的因子.

由内能可得自由电子气的比热

$$C_V = \left[\frac{\partial u}{\partial T} \right]_V = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} g(E_F) T \quad (5.74)$$

习惯上, 将 C_V 写成与 T 成正比的形式

$$C_V = \gamma T \quad (5.75)$$

其中 γ 称为电子比热系数,

$$\gamma = \frac{\pi^2 k_B^2}{3} g(E_F) \quad (5.76)$$

正比于自由电子气费米面上的能态密度. 在实验中, 常通过测量低温下电子比热得到 $g(E_F)$, 可研究电子费米面的性质特征.

将 $g(E_F)$ 的表达式 (5.51) 代入式 (5.74) 得

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} n k_B \frac{T}{T_F} \quad (5.77)$$

可见, 在室温附近, 自由电子气的比热, 要远小于声子气的比热, 按杜隆-珀蒂定律, 每个振动模式对比热的贡献为 k_B , 电子比热仅为 $T/T_F \approx 1\%$. 在低温下, 声子气比热按 T^3 下降, 当 $T \approx 10$ K 时, 会小于电子比热. 低温下, 金属的总比热常写作

$$C_V = \gamma T + \beta T^3 \quad (5.78)$$

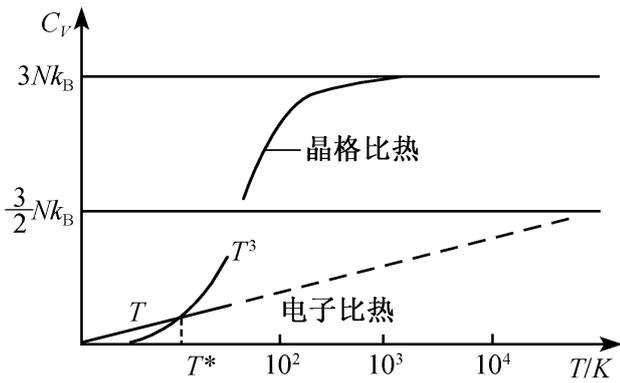


图 5.8 晶格比热、电子气比热与温度的关系. 当 $T = T^*$ 时, 电子比热等于晶格比热

的形式, 将比热测量的结果, 作 C_V / T 对 T^2 变化的图, 如图 5.8 所示. 从直线在 C_V / T 轴上的截距可得 γ 值. 表 5.2 给出部分金属电子比热系数的实验值 γ_{exp} 及其和自由电子气模型理论值 γ_{free} 的比较. 对很多金属, 两者接近, 但对多价金属 (如 Bi, Sb) 和过渡金属, 两者相差较大. 过渡金属的 γ_{exp} 一般较大, 约 $5 \sim 10 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$, 且从元素到元素, 变化较大, 这与过渡金属中核外电子的排布有关. 另一方面, 自由电子模型

没有考虑电子与电子以及电子与原子实间的相互作用, 则 $\gamma_{\text{free}} \propto m_e$, 这里 m_e 是电子的惯性质量, 若考虑周期性排列的原子实对电子运动的影响, 则应把电子看作是有效质量 m^* 的电子, 于是电子比热系数 γ 的理论值和实验值的差异, 可以简单的归结为电子惯性质量 m_e 和有效质量 m^* 的差异, 即

$$\frac{\gamma_{\text{exp}}}{\gamma_{\text{free}}} = \frac{m^*}{m_e} \quad (5.79)$$

由式 (5.78) 所确定的 m^* 称为电子的比热有效质量. 关于有效质量的详细论述将在第 6 章能带论的讨论中给出.

表 5.2 一些金属元素电子比热系数的实验值 γ_{exp} 以及与自由电子气体理论值 γ_{free} 的比较

元 素	$\gamma_{\text{exp}} /$ ($\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	$\gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{free}}$	元 素	$\gamma_{\text{exp}} /$ ($\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	$\gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{free}}$
Li	1.6	2.2	Bi	0.08	0.045
Na	1.4	1.3	Sb	0.11	0.067
K	2.1	1.3	Ti	3.4	6.1
Cu	0.70	1.4	V	9.3	16
Ag	0.65	1.0	Cr	1.4	1.8
Au	0.73	1.1	Mn(γ 相)	9.2	15
Mg	1.3	1.3	Fe	5.0	8.0
Al	1.4	1.5	Co	4.7	7.1
Pb	3.0	2.0	Ni	7.0	11

注: 过渡族金属 γ_{free} 的计算, 除 Cr 的 Z 取 1 外, 其他 $Z=2$.

5.4 电导率和欧姆定律

5.4.1 金属的电导率

自由电子的动量和波矢有如下的关系:

$$m_e v = \hbar \mathbf{k} \quad (5.80)$$

在均匀外电场 \mathbf{E} 的作用下, 电子运动的牛顿运动方程有如下形式:

$$\mathbf{F} = m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (5.81)$$

在没有碰撞时, 费米球在 \mathbf{k} 空间作匀速平移

$$v_k = \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \quad (5.82)$$

积分上式得

$$\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0) = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} t \quad (5.83)$$

上式表明, 在外电场 \mathbf{E} 的作用, \mathbf{k} 空间费米球的平移是整体平移, 如图 5.9 所示.

由于金属中杂质、晶格缺陷以及晶格热振动声子对电子运动的散射, 费米球的平均漂移时间即是自由电子的平均自由时间, 速度的平均增量为

$$v = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m_e} \quad (5.84)$$

如果金属中自由电子的数密度为 n , 电子电量记作 $-e$, 在均匀外场 \mathbf{E} 作用下, 金属体内的电流密度为

$$\mathbf{j} = nqv = \frac{ne^2\tau}{m_e} \mathbf{E} \quad (5.85)$$

根据电导率的定义, $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, 则金属的电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (5.86)$$

将电阻率定义为电导率的倒数

$$\rho = \frac{m_e}{ne^2\tau} \quad (5.87)$$

在外电场 \mathbf{E} 作用下, 电子由 $\mathbf{k}(0)$ 态到 $\mathbf{k}(t)$ 态的跃迁, 在费米球内是许可态间的跃迁, 由于费米球内的所有许可态已被自旋相反的电子对占据, 这样的跃迁多发生在费米面附近, 这些电子的平均速度 $\bar{v} \sim v_F$, 相应的平均自由程

$$\lambda = v_F \tau \quad (5.88)$$

以铜为例, $v_F \approx 1.57 \times 10^8$ cm/s, $T=4$ K 时, $\tau \approx 2 \times 10^{-9}$ s, $T=300$ K 时, $\tau \approx 2 \times 10^{-14}$ s, 则 $\lambda(4 \text{ K}) \approx 0.3$ cm, $\lambda(300 \text{ K}) \approx 3 \times 10^{-6}$ cm. 低温下电子的平均自由程相当大, 表明电子不是经典意义上的微小粒子, 而是服从量子物理规律的粒子. 参与导电的电子只是费米面附近的部分电子, 具有很高的速度, 才会有很

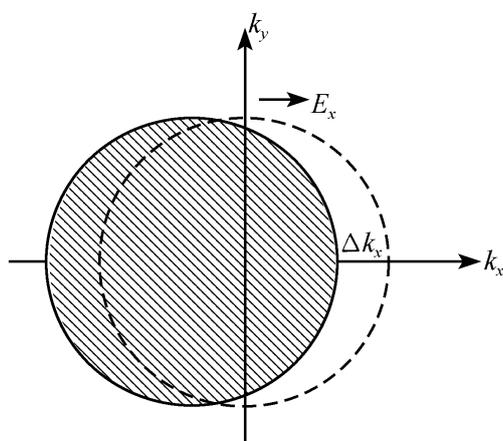


图 5.9 在外电场 \mathbf{E} 作用下, 电子在 \mathbf{k} 空间的运动

大的平均自由程.

5.4.2 马西森 (Matthiessen) 实验定律

马西森在 1864 年通过实验发现, 金属的电阻率可以表示为如下形式:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_L(T) \quad (5.89)$$

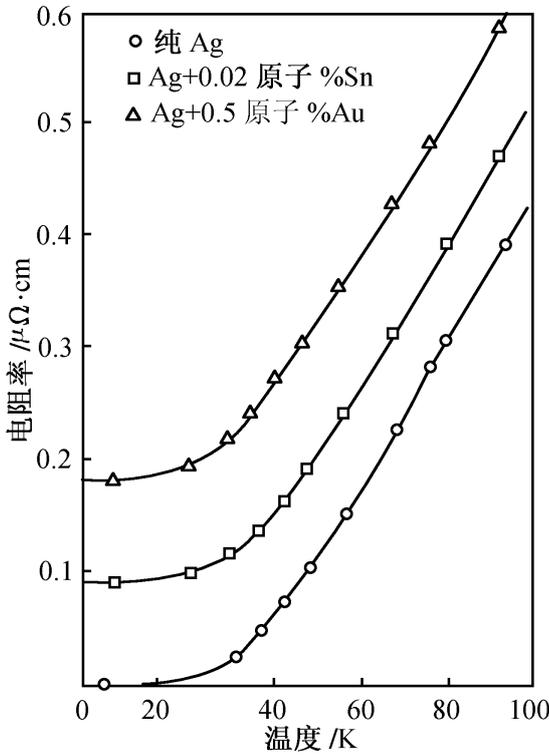


图 5.10 银的电阻率对温度的依赖关系

其中 $\rho_L(T)$ 是由于声子对电子的散射引起的, 与晶体结构和晶体温度有关, 称为本征电阻率, 即温度 T 下纯基质材料的电阻率. 在室温以及较高的温度区域, 大多数金属的 $\rho_L(T)$ 与温度的一次方成正比, $\rho_L(T) \propto T$. 在低温 $\rho_L(T)$ 与温度的五次方成正比, $\rho_L(T) \propto T^5$. ρ_0 是由杂质或缺陷对电子散射产生的电阻率称为剩余电阻率. 式 (5.89) 称为马西森定律. 图 5.10 是金属银在 $T=20\text{ K}$ 下测量的结果, $T=0\text{ K}$ 时电阻率的差值反映了样品中杂质和缺陷态的差异.

对马西森定律可作如下简单的讨论. 将杂质对电子的散射用平均自由时间 τ_0 来描述, 当 $T \rightarrow 0\text{ K}$ 时, 只有杂质对电子散射, 电导率为

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{ne^2 \tau_0}{m_e} \quad (5.90)$$

在较高温度 T , 纯金属中由于声子对电子散射的平均自由时间为 τ_L , 则对于纯金属

$$\sigma_L = \frac{1}{\rho_L(T)} = \frac{ne^2 \tau_L}{m_e} \quad (5.91)$$

现在考虑含有少量杂质的金属, 在温度 T , 上述两种散射机制同时起作用, 这时电子的平均自由时间 τ 由下式给出

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_L} \quad (5.92)$$

于是金属的电阻率 $\rho(T)$ 为

$$\frac{1}{\rho(T)} = \sigma(T) = \frac{ne^2 \tau}{m_e} \quad (5.93)$$

由式 (5.92) 和式 (5.93) 联系, 得

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_L(T) \quad (5.94)$$

通过对含杂质金属的电阻率测量, 可以得出纯金属材料的电阻率, 马西森实

验定律是较好的近似.

5.5 金属的热导率

金属存在温度梯度 ΔT 时, 在金属样品中产生热流, 当 ΔT 较小时, 热流正比于 ΔT

$$J_Q = -\kappa \Delta T \quad (5.95)$$

其中 κ 是材料的热导率, 负号表示热流方向与温度梯度方向相反, 总是从高温端流向低温端.

由于晶格振动的声子气系统的热导率要比实验测定的纯金属的热导率低 1~2 个数量级, 因而可以认为金属的热传导, 主要是由自由电子传输的. 利用气体分子运动论的结论, 对于自由电子气系统

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v \lambda = \frac{1}{3} C_V v^2 \tau \quad (5.96)$$

与特鲁德模型不同的是, 在式 (5.96) 中, v 不是简单地取电子的平均速度, 而是取自由电子气系统费米面上电子的速度 v_F , 于是

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V v_F^2 \tau \quad (5.97)$$

其中自由电子气的比热由式 (5.74) 给出, 则

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3 m_e} T \quad (5.98)$$

利用自由电子气的电导率的表示式 (5.86), 可得

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left[\frac{\pi k_B}{e} \right]^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (5.99)$$

表明在给定的温度下, 金属热导率和电导率的比值为常数. 这是由维德曼 (Wiedemann) 和弗兰兹 (Franz) 在 1853 年发现的, 通常称为维德曼-弗兰兹定律. 1881 年, 洛伦兹 (Lorentz) 进一步发现, 比率 $\left[\frac{\kappa}{\sigma T} \right]$ 与温度无关, 习惯地把

$L \equiv \frac{\kappa}{\sigma T}$ 称为洛伦兹常量. 特鲁德模型关于自由电子气热导率和电导率的结论, 同样可用式 (5.95) 计算, 但其电子速度应取温度 T 时的平均速度 $v_{\text{平}}$, $v_{\text{平}}$ 比 v_F 小一个数量级. 室温附近, 对电子比热的估算大了 2 个数量级, 这恰好为对 v^2 的估算小 2 个数量级所补偿, 也得到了与实验结果相近的洛伦兹常量.

5.6 霍尔效应和磁致电阻

1897 年, 霍尔 (Hall) 即注意到, 磁场中的载流导线, 在垂直于电流方向

的两个端面间存在电势差，这个现象即是著名的霍尔效应。利用自由电子气模型，可以合理地解释霍尔效应。

5.6.1 霍尔效应

由 5.4 节可知，由于外力 \mathbf{F} 和原子实散射的作用，费米球在 \mathbf{k} 空间的位移能够表示为

$$\mathbf{F} = \hbar \left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right] \delta \mathbf{k} \quad (5.100)$$

其中第一项 $\hbar \frac{d}{dt} \delta \mathbf{k}$ 是自由电子加速度项，而第 2 项 $\frac{\hbar \delta \mathbf{k}}{\tau}$ 代表散射效应。当作用到自由电子气系统的外力为电场力和磁场力时

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5.101)$$

运动方程为

$$m_e \left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right] \mathbf{v} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (5.102)$$

取 $\mathbf{B} = B_0 \hat{z}$ ，式 (5.100) 为

$$\begin{cases} m_e \left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right] v_x = -e(E_x + B_0 v_y) \\ m_e \left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right] v_y = -e(E_y - B_0 v_x) \\ m_e \left[\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right] v_z = -eE_z \end{cases} \quad (5.103)$$

在稳态情况下，电流与时间无关，所以速度对时间的导数为零，由式 (5.103) 可得

$$\begin{aligned} v_x &= -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \frac{eB_0\tau}{m_e} v_y \\ v_y &= -\frac{e\tau}{m_e} E_y + \frac{eB_0\tau}{m_e} v_x \\ v_z &= \frac{e\tau}{m_e} E_z \end{aligned} \quad (5.104)$$

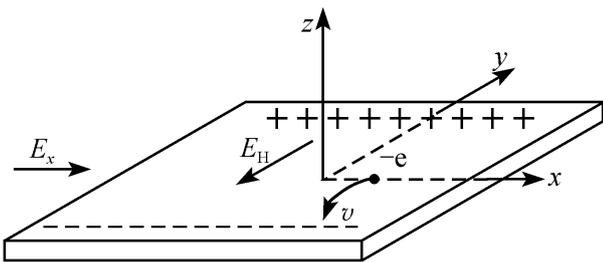


图 5.11 霍尔效应示意图

$\omega = \frac{eB}{m_e}$ 称为回旋频率。

在通电导体上施加与外电场垂直的横向磁场，即可观察到霍尔效应。如图 5.11 所示，一个长方体导体样品，沿 x 方向施加一外电场 E_x ，样品中存在沿 x 方向的电流 j_x ，在 z 方向附加一磁场 B_z ，

样品中运动的电荷受到洛伦兹力

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (5.105)$$

这个力沿 $-y$ 方向作用到运动的电子上，使电子聚集到 $-y$ 方向的导体一侧，这样就在 y 方向上建立一横向电场 E_y ，阻止电子在 y 方向的运动和聚集。平衡时，这个横向电场 E_y （称为霍尔电场）对电子的作用，将抵消洛伦兹力。

在平衡时 $v_y = 0$ ，由式 (5.105)，得

$$E_y = B_z v_x \quad (5.106)$$

考虑到 $j_x = -nev_x$ ，式 (5.106) 可改写为

$$E_H = -\frac{B_z j_x}{ne} \quad (5.107)$$

根据霍尔系数的定义

$$R_H = \frac{E_H}{B_z j_x} \quad (5.108)$$

得霍尔系数

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (5.109)$$

若样品中载流子的电荷记为 q ，一般地

$$R_H = \frac{1}{nq} \quad (5.110)$$

实验中，通过测量霍尔系数，可以估算载流子浓度 n 或确定载流子种类。如对大多数金属而言，霍尔系数是负值，可知对多数金属而言，是电子导电。而 Be, Al 等少数金属霍尔系数是正值的情形，将在能带理论中加以说明。表 5.3 给出了一些金属的霍尔系数的实验结果。按照自由电子气模型， $\frac{-1}{R_H ne} = 1$ ，由表 5.3 可见，此结论与一价金属 Li, Na, K 符合较好，但对 Cu, Ag, Au 及二价和三价金属，有较大偏离，甚至符号亦不对，说明自由电子气模型存在局限性。

表 5.3 一些金属元素室温下的霍尔系数

元 素	Z	$R_H / (10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{C}^{-1})$	$-1 / R_H ne$
Li	1	-1.7	0.8
Na	1	-2.5	1.0
K	1	-4.2	1.1
Cu	1	-0.55	1.3
Ag	1	-0.84	1.3
Au	1	-0.72	1.5
Be	2	+2.44	-0.10
Zn	2	+0.33	-1.4
Cd	2	+0.60	-1.1
Al	3	-3.0	0.1

5.6.2 磁致电阻

磁场作用下引起金属电阻变化的现象称为磁致电阻。有电场和磁场共同作用时，金属中的电流密度 \mathbf{j} 应为

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} - \alpha_0 \mathbf{E} \times \mathbf{B} - \gamma_0 B^2 \mathbf{E} + \gamma_0 (\mathbf{B} - \mathbf{E}) \mathbf{B} \quad (5.111)$$

式中， σ 为电导率； $\alpha_0 = -\sigma \frac{e\tau}{m}$ ； $\gamma_0 = \sigma \left[\frac{e\tau}{m} \right]^2$ ； τ 为弛豫时间。有磁场时，金属的电阻率为

$$\rho_B = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}}{j^2} \quad (5.112)$$

如果磁场与电流方向平行，产生的磁致电阻称为纵向磁致电阻。如果磁场与电流方向垂直，产生的磁致电阻称为横向磁致电阻。当材料的有效电子质量为各向同性时，纵向磁致电阻为零。一般情况下，横向磁致电阻比纵向磁致电阻大得多。在强磁场的条件下，即 $\frac{eB}{m}\tau > 0$ ，在任意磁场条件下的横向磁致电阻为

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_0} = \frac{AB^2}{1 + (R_H \sigma B)^2} \quad (5.113)$$

式中 A 为常数。当 B 极大时，横向磁致电阻达到饱和值

$$\left. \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \right|_{B \rightarrow \infty} = \frac{A}{(R_H \sigma)^2} \quad (5.114)$$

由于弛豫时间 τ 很小，在 4 K 时 τ 约为 10^{-9} 秒，在室温下 τ 更小。因此，测量磁致电阻可以获得有关金属费米面的几何形状的信息。

一般情况下，磁阻可以写成是 B 的函数

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left[\frac{B}{\rho_0}\right] \quad (5.115)$$

F 函数只与材料的性质有关。这一规律称为科勒定则 (Kohler's rule)。显然，由科勒定则可知，在低温下因电阻率较小，因而相同的磁场会引起电阻率的较大的变化，有利于精确测量磁阻。当材料中的某种散射机制对不同的载流子有不同的影响时，将导致对科勒定则的偏离。

5.7 功函数和接触势差

5.7.1 热电子发射和功函数

正常情形下，金属中的电子被约束在金属体内，是不能离开金属的，只有当

外界供给它足够的能量时，才会脱离金属。电子吸收外界提供的热能而逸出金属的现象称为热电子发射。发射电流对温度的依赖关系，由下式给出

$$j \propto e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (5.116)$$

式中， W 称为金属的功函数。式 (5.116) 亦称理查孙-杜斯曼 (Richardson-Dushman) 公式。

对于式 (5.116) 描写的现象，经典电子论和自由电子的量子理论都作了描述，下面分别讨论。

经典电子论假设金属中的电子是处于势阱深度为 X 的势阱中的经典自由质点，如图 5.12(a) 所示，电子全部处于基态，电子摆脱金属束缚必须克服的势

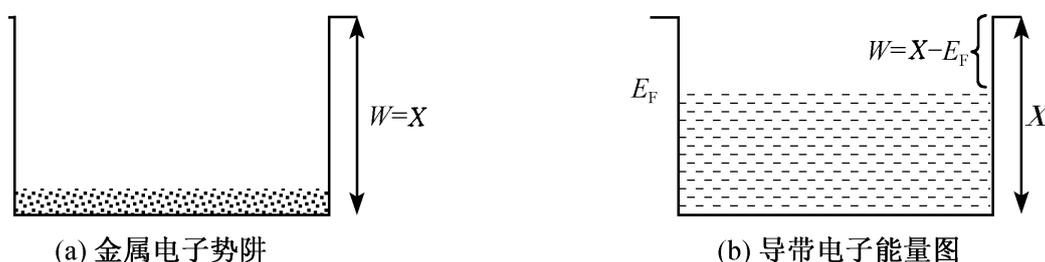


图 5.12

垒为 X 。根据玻尔兹曼统计，势阱中电子的速度分布为

$$dn = n_0 \left[\frac{m_e}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} e^{-\frac{m_e v^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \quad (5.117)$$

其中 n_0 为电子数密度，若金属表面垂直 x 轴，则发射电流密度为

$$j_x = -n_0 e \left[\frac{m_e}{2\pi k_B T} \right]^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{\sqrt{\frac{2X}{m_e}}}^{+\infty} e^{-\frac{m_e v^2}{2k_B T}} dv_x \quad (5.118)$$

上式中对 v_x 积分的积分区间表明：只有 x 方向动能大于势阱高度，即 $\frac{m_e v_x^2}{2} \geq X$ 的电子才能逸出。式 (5.118) 的计算给出如下结果

$$j_x = -n_0 e \left[\frac{k_B T}{2\pi m_e} \right]^{1/2} e^{-\frac{X}{k_B T}} \quad (5.119)$$

式 (5.119) 表明，经典电子论可以成功地解释发射电流对温度的依赖关系，并得到

$$W = X \quad (5.120)$$

即根据经典电子论，热电子发射的功函数就是势阱的深度。

再从自由电子量子论来讨论这一问题。根据自由电子的量子理论，金属中的电子遵从费米-狄拉克统计分布，电子的分布如图 5.12 (b) 所示，电子的基态

分布将占有 $0 \sim E_F$ 间的能级，分布函数为

$$dn = 2 \left[\frac{m_e}{2\pi\hbar} \right]^3 \frac{1}{e^{[\frac{1}{2}m_e v^2 - E_F]/k_B T} + 1} dv_x dv_y dv_z \quad (5.121)$$

热电子发射时， $\frac{1}{2} m_e v^2 > X$ ，式 (5.121) 改写为

$$dn = 2 \left[\frac{m_e}{2\pi\hbar} \right]^3 e^{\frac{E_F}{k_B T}} e^{-\frac{m_e v^2}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z \quad (5.122)$$

由于发射电流密度 $j_x = e \int dn$ ，仿 (5.118) 式，对式 (5.122) 积分，

$$j_x = -\frac{4\pi m_e e (k_B T)^2}{(2\pi\hbar)^3} e^{-(X-E_F)/k_B T} \quad (5.123)$$

由上式可见，从自由电子气的量子理论出发，同样可得发射电流对温度的依赖关系，但对功函数给出了不同于经典理论的解释，即

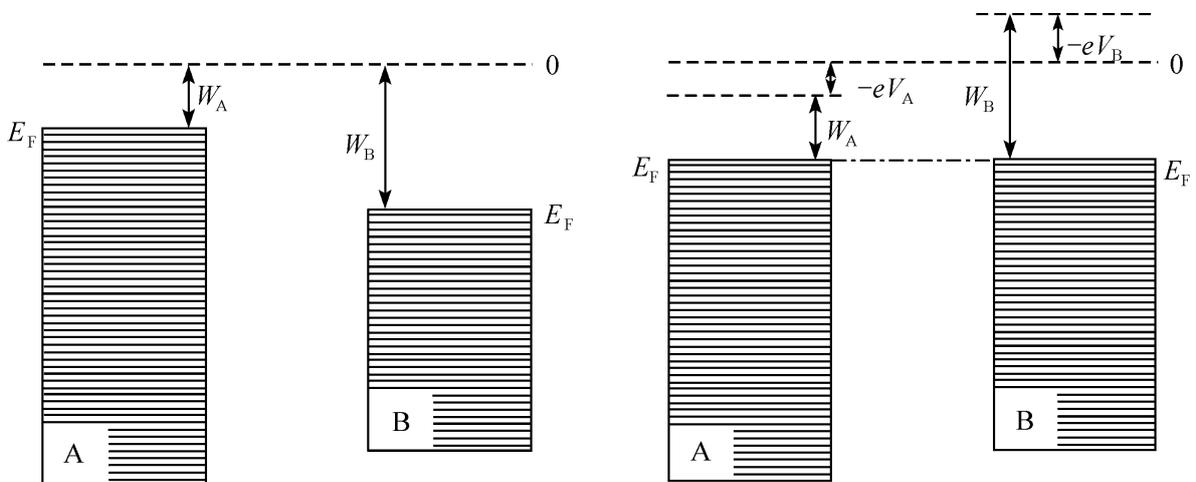
$$W = X - E_F \quad (5.124)$$

这是因为金属中电子不可能像经典粒子那样占据势阱中的最低能级，对热电子发射起主要贡献的恰是 E_F 附近的电子。

5.7.2 接触势差

两块不同的金属 I 和 II 相接触，或用导线联结起来，两块金属就会带有电荷并产生不同的电势 V_I 和 V_{II} ，称为接触势差，如图 5.13 所示，设两块金属的温度同为 T ，当它们接触时，单位时间内从金属 I 表面逸出的电子数为

$$N_I = 4\pi \frac{m_e (k_B T)^2}{h^3} e^{-W_I/k_B T} \quad (5.125)$$



(a) 孤立金属A和B中电子气的势阱

(b) 相互接触的金属A和B，通过转移电子补偿费米能级的差异，形成接触势差

图 5.13 金属的接触势差

金属 II 表面逸出的电子数为

$$N_{\text{II}} = 4\pi \frac{m_e (k_B T)^2}{h^3} e^{-W_{\text{II}}/k_B T} \quad (5.126)$$

若 $W_{\text{II}} > W_{\text{I}}$ ，则 $N_{\text{I}} > N_{\text{II}}$ ，则金属 I 和 II 相接触会使金属 I 带正电、金属 II 带负电，产生的静电势分别为 $V_{\text{I}} > 0$ 和 $V_{\text{II}} < 0$ ；使两块金属中的电子具有不同的附加静电势能 $-eV_{\text{I}}$ 和 $-eV_{\text{II}}$ ，这时，从金属表面逸出的电子数分别为

$$N'_{\text{I}} = 4\pi \frac{m_e (k_B T)^2}{h^3} e^{-(W_{\text{I}} + eV_{\text{I}})/k_B T} \quad (5.127)$$

$$N'_{\text{II}} = 4\pi \frac{m_e (k_B T)^2}{h^3} e^{-(W_{\text{II}} + eV_{\text{II}})/k_B T} \quad (5.128)$$

平衡时

$$N'_{\text{I}} = N'_{\text{II}} \quad (5.129)$$

由此得

$$W_{\text{I}} + eV_{\text{I}} = W_{\text{II}} + eV_{\text{II}} \quad (5.130)$$

所以接触势差

$$V_{\text{I}} - V_{\text{II}} = \frac{1}{e}(W_{\text{II}} - W_{\text{I}}) \quad (5.131)$$

上式说明，接触势差的由来，是因为两块金属的功函数不同。由于功函数表示真空能级和金属费米能级之差，所以接触势差源自两块金属的费米能级的差异，电子从费米能级较高的金属 I 流到费米能级较低的金屬 II，产生的接触势差正好补偿了费米能级的差异 ($E_{\text{F}}^{\text{I}} - E_{\text{F}}^{\text{II}}$)，达到平衡时，两块金属的费米能级达到同一高度，如图 5.13。

自由电子气模型是关于金属的最简单的模型，金属特别是简单金属的许多物理性质通过它都能得很好的理解，但仍存在一些局限性，如自由电子气模型无法理解低温下固体比热主要来自电子的事实；无法预见直流电导与温度的关系；不能解释为什么固体有绝缘体、半导体和导体的区别；传导电子的数目由什么因素决定；为什么同一种元素，比如碳，取石墨结构时是导体，而取金刚石结构时为绝缘体等等。自由电子模型的种种困难，大部分是由于忽略电子与离子实之间、忽略电子-电子之间相互作用的近似造成的。因此，对自由电子模型进行修正时，在保留独立电子近似的基础上应考虑原子实产生的随空间坐标 \mathbf{r} 周期性变化的势场 $V(\mathbf{r})$ 对电子运动的影响。这是第 6 章要介绍的固体能带理论的基础。

习 题

5.1 已知银是单价金属，费米面近似为球形，银的密度 $\rho_m = 10.5 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，原子量 $A = 107.87$ ，电阻率在 295 K 时为 $1.61 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ，在 20 K 时为 $0.0038 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。

试计算

- (1) 费米能和费米温度;
 - (2) 费米球的半径;
 - (3) 费米速度;
 - (4) 费米球的最大横截面积;
 - (5) 室温下和绝对零度附近电子的平均自由程.
- 5.2 (1) 求出二维情况下电子浓度 n 与 k_F 的关系式;
- (2) 求出二维情况下 r_s 和 k_F 的关系式;
- (3) 证明在二维情况下,

$$\begin{cases} g(\epsilon) = \text{常量} & (\epsilon > 0) \\ g(\epsilon) = 0 & (\epsilon < 0) \end{cases}$$

并求出这个常量值.

- 5.3 证明单位体积的固体内费米能级 E_F 处的状态密度可以写为

$$\left[\frac{dZ}{dE} \right]_{E_F} = \frac{3n}{2E_F}$$

其中 n 是电子浓度.

- 5.4 试用驻波条件讨论 k 的取值. 求 $g(\epsilon)$, 并与周期性边界条件比较.

5.5 电子处在体积为 V 的正交六面体小盒子中, 借助测不准关系确定在动量区间 $p \sim p + dp$ 或能量区间 $E \sim E + dE$ 中电子的量子态数, 求动量和能量分别小于 p 和 E 的电子态总数.

5.6 电子在每边长为 L 的方匣中运动, 试求出它前 4 个不同能级的所有波函数. 给出各能级的能量和简并度 (不计入自旋).

- 5.7 限制在边长为 L 的天方形势阱中的 N 个二维自由电子其能量为

$$E(k_x, k_y) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2)$$

试求能量在 $E \sim E + dE$ 间的状态数及费米能.

5.8 铜中电子的弛豫时间为 2.3×10^{-14} s, 试计算 300 K 时的热导率, 如果在 273 K 时铜的电阻率为 $1.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 试估计它在同一温度下的热导率.

- 5.9 已知钠是 bcc 结构, 点阵常数 $a = 4.28 \text{ \AA}$. 试用自由电子模型计算霍尔系数.

5.10 试证明热发射电子垂直于金属表面的平均能量是 $k_B T$, 平行于表面的平均能量也是 $k_B T$.

第 6 章 能带理论

第 5 章建立在量子理论基础上的金属自由电子理论，虽然取得了较大成功，能够解释金属电子比热、热电子发射等物理问题，但仍有不少物理性质，如有些金属霍尔系数为正，固体分为导体、半导体和绝缘体的物理本质以及部分金属电导率有各向异性等，是这个理论无法解释的。究其原因，是金属自由电子理论的假设过于简化，它假定晶体中的势能为零，因而在其中运动的电子不受束缚而是自由的。实际上，晶体中的电子并不自由，它的运动要受到组成晶体的离子和电子产生的晶体势场的影响。因此，严格说来，要求解晶体中的电子状态，必须写出晶体中存在着相互作用的所有离子和电子的薛定谔方程，再进行求解。由于 1 cm^3 的晶体包含 $10^{23} \sim 10^{25}$ 量级的原子和电子，这样复杂的多体问题是无法严格求解的。为此，人们采用了 3 个近似，将问题进行简化。

第一个近似是绝热近似，也叫玻恩-奥本海默 (Born-Oppenheimer) 近似：由于电子质量远小于离子质量，电子的运动速度就比离子要大得多。故相对于电子，可认为离子不动，或者说电子的运动可随时调整来适合离子的运动。这样，在研究电子运动时，可不考虑离子运动的影响，这就可把电子运动和离子运动分开来处理，即把多体问题化为了多电子问题。

第二个近似是平均场近似：在上述多电子系统中，可把多电子中的每一个电子，看作是在离子场及其他电子产生的平均场中运动，这种考虑叫平均场近似。平均场的选取视近似程度而定，如只考虑电子间的库仑相互作用，则为哈特里 (Hartree) 平均场。如计及自旋，考虑电子间的库仑及交换相互作用，则为哈特里-福克 (Hartree-Fock) 平均场。这些平均场的计算均要用自洽场方法，所以也叫自洽场近似。这样，就把一个多电子问题化为单电子问题。

第三个近似是周期场近似：假定所有离子产生的势场和其他电子的平均势场是周期势场，其周期为晶格所具有的周期。

通过这 3 个近似，晶体中的电子运动就简化为周期场中的单电子问题，这个单电子的薛定谔方程为

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

其中

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6.2)$$

6.1 布洛赫定理

在周期场中运动的单电子有什么特点呢？布洛赫 (Bloch) 发现，不管周期势场的具体函数形式如何，在周期场中运动的单电子的波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 不再是平面波，而是调幅平面波，其振幅不再是常数，而是如图 6.1 所示按晶体的周期而周期变化，即

$$\psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (6.3)$$

其中振幅

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6.4)$$

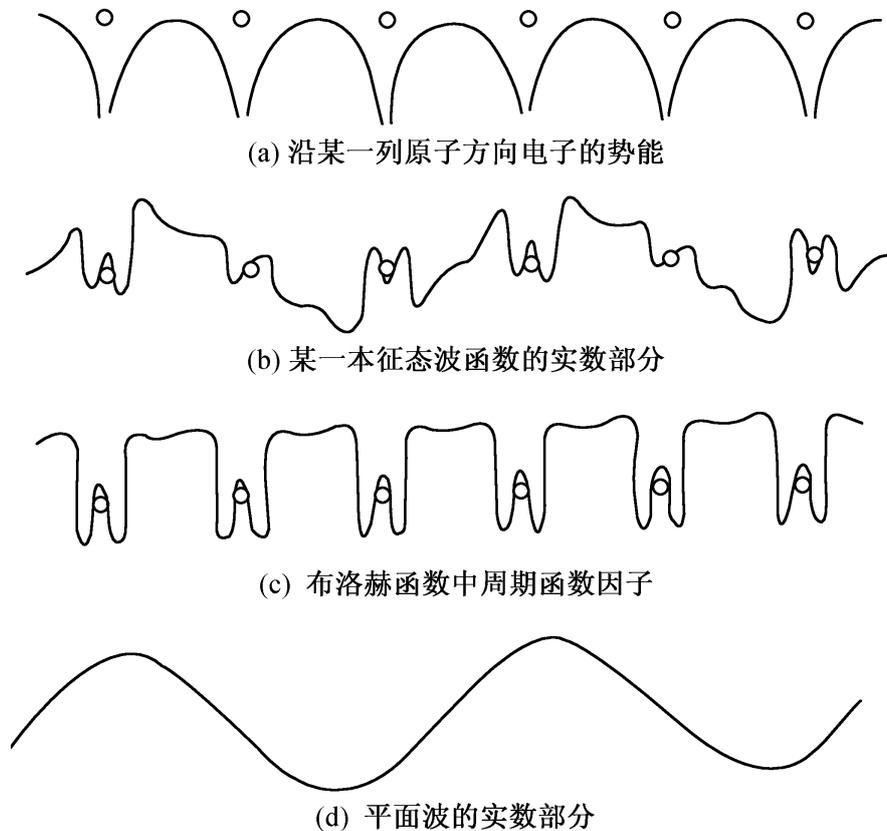


图 6.1 晶体电子波函数的示意图

上述形式的波函数叫布洛赫函数或布洛赫波。用这种波函数描述的电子叫布洛赫电子。上述结论叫布洛赫定理。

用 $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ 代替式 (6.3) 中的 \mathbf{r} ，可以得到

$$\psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \psi_k(\mathbf{r}) \quad (6.5)$$

式 (6.5) 是布洛赫定理的又一形式。它表明在不同原胞的对应点上，波函数相差一个相位因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}$ ，相位因子不影响波函数模的大小，所以不同原胞对应点上，电子出现的概率是相同的，这是晶体周期性的反映。显然，布洛赫定理的两

种形式是等价的. 下面我们就来证明布洛赫定理.

6.1.1 布洛赫定理的证明

晶体势场的周期性是晶格平移对称性的反映, 即晶格在平移对称操作下是不变的. 如果用 $T(\mathbf{R}_n)$ 表示使位矢 \mathbf{r} 变到 $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ 的平移操作相当的算符, 则其意义是 $T(\mathbf{R}_n)$ 作用在任意函数 $f(\mathbf{r})$ 上便产生函数 $f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)$, 即

$$T(\mathbf{R}_n)f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6.6)$$

平移算符与晶体中电子的哈密顿量是对易的. 因为对于任意函数 $\varphi(\mathbf{r})$ 有

$$\begin{aligned} T(\mathbf{R}_n)H(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) &= H(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)\varphi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \\ &= H(\mathbf{r})T(\mathbf{R}_n)\varphi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (6.7)$$

即

$$[T(\mathbf{R}_n), H] = 0 \quad (6.8)$$

量子力学已证明, 可对易的算符具有共同的本征函数集. 这样, 可将对 $H(\mathbf{r})$ 本征函数的讨论, 代之以对 $T(\mathbf{R}_n)$ 本征函数的讨论. 令 $\psi(\mathbf{r})$ 为 $H(\mathbf{r})$ 和 $T(\mathbf{R}_n)$ 共同的本征函数, 则

$$T(\mathbf{R}_n)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \lambda_n\psi(\mathbf{r}) \quad (6.9)$$

由于晶格具有平移对称性, 因而要求在平移操作下, 波函数模的平方是不变的, 即

$$|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 = |\lambda_n\psi(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

上式表明 λ_n 必为下列形式的复数:

$$\lambda_n = \exp(i\theta_n) \quad (6.10)$$

其中 θ_n 为实数, 故 θ_n 总可写成下列形式

$$\theta_n = \theta + \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n$$

当 $\mathbf{R}_n = 0$ 时, 晶格没有平移, 故要求 $\lambda = 1$, 这样必有 $\theta = 0$, 于是

$$\theta_n = \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n \quad (6.11)$$

其中 \mathbf{k} 为任意矢量. 但它对每一个平移算符都是相同的.

这样, 晶体中单电子的波函数将同时要由空间位置变量 \mathbf{r} 和出现在平移算符本征值中的位矢 \mathbf{k} 来表征, 故可记为 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. 由上面的讨论, 可得到

$$T(\mathbf{R}_n)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.12)$$

或

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.13)$$

这就是布洛赫定理的第二种形式, 我们因此证明了布洛赫定理.

显然, 布洛赫函数是由晶体平移对称性直接得出的, 因而是晶体中所有电子波函数所具有的共同形式. 其中 $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ 为其平面波因子, 描述电子在各原胞之间的公有化运动; $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是周期函数因子, 描述电子在原胞中的运动. 从物理上讲,

电子波受到晶体势场的调制，不同材料的晶体势场只能引起调幅部分 $u_k(\mathbf{r})$ 的不同，而不会改变布洛赫波的共同形式。

6.1.2 波矢 k 的取值与物理意义

布洛赫函数中的 k 是波矢量，可用它来标记电子的状态。由于

$$T(\mathbf{R}_n)\psi_k(\mathbf{r}) = \psi_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\psi_k(\mathbf{r}) \quad (6.14)$$

$$T(\mathbf{R}_n)\psi_{k+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \psi_{k+\mathbf{G}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}\psi_{k+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \quad (6.15)$$

可见算符 $T(\mathbf{R}_n)$ 对这两个波矢相差一个倒格矢的波函数有相同的本征值。为使 k 的取值范围同算符 $T(\mathbf{R}_n)$ 的本征值一一对应，可把 k 值限制在一定区域内，这样 k 和 $k + \mathbf{G}$ 表示两个等价的电子状态，它们有相同的电荷分布，故 $\psi_k(\mathbf{r})$ 可看成倒格空间或波矢空间的周期函数。为描述电子的独立状态，就需要把倒格空间划分成一些周期性重复单元，并进一步把波矢 k 限制在一个单元中，这个单元就是第一或简约布里渊区。

对自由电子波函数，即平面波 $\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ， $\hbar\mathbf{k}$ 是动量算符 $\frac{\hbar}{i}\Delta$ 的本征值， $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ 是处在状态 $\psi_k(\mathbf{r})$ 的电子动量。但对于布洛赫函数，由于

$$\frac{\hbar}{i}\Delta\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{i}\Delta[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})] = \hbar\mathbf{k}\psi_k + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\hbar}{i}\Delta u_k(\mathbf{r}) \quad (6.16)$$

右边第二项通常不为零，所以布洛赫函数 $\psi_k(\mathbf{r})$ 不是动量算符的本征态，加之 $\hbar\mathbf{k}$ 和 $\hbar(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ 在物理意义上等价，所以，虽然 $\hbar\mathbf{k}$ 具有动量量纲，但并不是布洛赫电子的真实动量。

人们发现在研究晶体中电子在外场作用下的运动以及电子与电子、声子和光子相互作用时， $\hbar\mathbf{k}$ 具有与电子动量类似的性质，故人们把 $\hbar\mathbf{k}$ 称为布洛赫电子的准动量或电子的晶体动量。

研究周期场中电子的运动，除需要解波动方程外，还须考虑边界条件，与研究晶格振动时的情况类似，我们选取周期边界条件，于是有

$$\psi_k(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi_k(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.17)$$

其中 \mathbf{a}_i 是原胞的基矢， N_i 是沿 \mathbf{a}_i 方向的原胞数，故晶体中原胞总数 $N = N_1 N_2 N_3$ 。

由式 (6.5) 可得

$$\psi_k(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i}\psi_k(\mathbf{r}) \quad (6.18)$$

则由周期边界条件可得

$$e^{i\mathbf{k}\cdot N_i\mathbf{a}_i} = 1 \quad (6.19)$$

波矢 k 可表为倒格矢的线性组合

$$\mathbf{k} = \beta_1\mathbf{b}_1 + \beta_2\mathbf{b}_2 + \beta_3\mathbf{b}_3 \quad (6.20)$$

代入式 (6.19) 并利用 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, 可得

$$\beta_i = \frac{l_i}{N_i}, \quad l_i \text{ 为整数} \quad (6.21)$$

于是

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (6.22)$$

这样, 加上周期边界条件后, 波矢 \mathbf{k} 只能取分立值.

由式 (6.22) 所决定的波矢 \mathbf{k} 在倒格空间的代表点都处在一些以 \mathbf{b}_1/N_1 , \mathbf{b}_2/N_2 和 \mathbf{b}_3/N_3 为边的平行六面体顶点上, 故每个波矢 \mathbf{k} 的代表点所占体积为

$$\frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left[\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right] = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (6.23)$$

此处用了每个倒原胞的体积 $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$, Ω 是正格子原胞体积. 显然, \mathbf{k} 的代表点在倒格空间的分布密度 $g(\mathbf{k}) = V/(2\pi)^3$, 则在每个倒原胞, 即每个布里渊区中 \mathbf{k} 点的取值数为

$$\frac{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)}{(2\pi)^3/V} = \frac{V}{\Omega} = N \quad (6.24)$$

所以, 类同于晶格振动的情况, 加上周期边界条件后, 布洛赫波的波矢 \mathbf{k} 取分立值, 在有限 \mathbf{k} 空间, \mathbf{k} 的取值有限. 在简约布里渊区内, \mathbf{k} 的取值数为晶体原胞数 N .

6.2 近自由电子近似

6.1 节的布洛赫定理, 是从周期场所具有的平移对称性出发, 得出了在周期势场中运动的电子波函数的普遍形式, 但不能给出某一晶体中电子波函数的具体形式, 也不能获得电子能谱——能带结构的表达形式. 要获得这些知识, 心须求解式 (6.1). 这是一个比较困难的问题, 为此, 我们先讨论能带理论中的一个简单模型——近自由电子近似. 这个模型适用于周期场较弱的情况, 故也叫弱周期场近似. 由于周期场的周期性起伏很弱, 它可以看成自由电子情况稳定势场的微扰, 此时晶体中的价电子行为就很接近自由电子, 故叫近自由电子近似. 这个模型虽然简单, 却能给出周期场中运动电子本征态的一些最基本特点.

6.2.1 一维非简并情况

为方便起见, 我们先处理一维的情况. 一维晶体周期势场 $V(x)$ 可用傅里叶展开

$$V(x) = V_0 + \sum_n' V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \quad (6.25)$$

式中, V_0 为势能的平均值 \bar{V} , 求和号带撇表示累加时不包括 $n=0$ 的项. 为讨论方便起见, 我们选取 V_0 为能量的零点, 即 $V_0 = \bar{V} = 0$, 这样

$$V(x) = \sum_n' V_n e^{i\frac{2\pi n}{a}x} \quad (6.26)$$

由于准自由电子近似是假设势场的周期性起伏比较小, 故 $V(x)$ 可视为微扰项 H' , 即

$$H = H_0 + H' \quad (6.27)$$

这里

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, \quad H' = V(x)$$

零级近似波函数 ϕ_k^0 和零级近似能量 E_k^0 如下:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.28)$$

$$\phi_k^0 = \sqrt{\frac{1}{L}} e^{ikx} \quad (6.29)$$

由于晶体不是无限长而是有限长 $L = Na$, 因此波矢 k 不能任意取值. 当引入周期边界条件, k 只能取下列值:

$$k = \frac{2\pi}{Na} l, \quad l \text{ 为整数} \quad (6.30)$$

下面我们用微扰方法来计算能量和波函数的修正值. 首先计算能量的一级修正

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \phi_k^{0*}(x) H' \phi_k^0(x) dx = \sum_n' \frac{V_n}{L} \int_0^L e^{i\frac{2\pi n}{a}x} dx = 0 \quad (6.31)$$

即能量的一级修正值为 0, 故必须进一步计算能量的二级修正

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}' \frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

其中求和号不包括 $k' = k$ 的项, 而式中微扰矩阵元 $H'_{kk'}$ 可按下列式计算:

$$H'_{kk'} = \int_0^L \phi_k^{0*} H' \phi_{k'}^0 dx = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_n' V_n e^{i(k'-k+\frac{2\pi n}{a})x} dx \quad (6.32)$$

可以证明

$$H'_{kk'} = \begin{cases} V_n, & k' = k - \frac{2\pi n}{a} \\ 0, & k' \neq k - \frac{2\pi n}{a} \end{cases} \quad (6.33)$$

因此, 在周期势场的情况下, 当计入能量的二级修正后晶体中电子的能量本征值为

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n' \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left[k - \frac{2\pi n}{a} \right]^2} \quad (6.34)$$

据微扰理论，本征值取二级修正，本征函数应取一级修正，于是电子波函数为

$$\begin{aligned}\psi_k(x) &= \psi_k^0(x) + \psi_k^{(1)}(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{k'}' \frac{H_{k'k}'}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_n' \frac{V_n^* e^{-i\frac{2\pi n}{a}x}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u(x)\end{aligned}\quad (6.35)$$

据布洛赫定理，在周期势场中运动的单电子波函数应是调幅平面波，其振幅部分 $u(x)$ 是晶格的周期函数。在式 (6.35) 中，由于

$$u(x+ma) = 1 + \sum_n' \frac{V_n^* e^{-i\frac{2\pi n}{a}(x+ma)}}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} = u(x) \quad (6.36)$$

$u(x)$ 确是晶格的周期函数，满足布洛赫定理，故由微扰法得到的近似波函数确为此周期场中的单电子波函数。这种波函数由两部分叠加而成，第一部分是波矢为 \mathbf{k} 的平面波 $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ ，第二部分是该平面波受到周期场作用而产生的散射波，各散射波的振幅为

$$\frac{V_n^*}{E_k^0 - E_{k'}^0} = \frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (6.37)$$

微扰理论要求修正项应远小于零级项，故式 (6.37) 应很小，这要求：
① V_n^* 很小，故只适用于弱周期场的情况；
② 能量差 $E_k^0 - E_{k'}^0$ 应较大。此时，各原子所产生的散射波的相位之间没有什么关系，彼此相互削弱，故散射波中各成分的振幅较小，周期场对前进的平面波影响不大。这时晶体中电子的状态与自由电子很相似。

6.2.2 一维简并微扰的情况

上述微扰理论的要求并不总能满足，即使 V_n^* 很小，但如果 $E_k^0 - E_{k'}^0$ 很小，特别当 $k = n\pi/a$ 以及 $k' = -n\pi/a$ 时，由于 $E_k^0 = E_{k'}^0$ ，会导致 ψ_k 及 E_k 发散的结果，上述微扰计算就不再适用。从量子力学可知，此时一个能量对应两个状态，是简并态的情况，必须用简并微扰来处理。如果认为 $\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ 是前进的平面

波，则 $\psi_{k'}^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$ 即为布拉格反射波。这时，零级近似波函数将不是 ψ_k^0 或 $\psi_{k'}^0$ ，

而是两者的线性组合. 实际上, 在波矢 k 接近布拉格反射条件时, 散射波已相当强了, 非简并微扰已不适用. 所以, 对于接近 $n\pi/a$ 即布里渊区边界的 k 态, 如

$$k = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta), \quad \Delta \ll 1$$

在周期势场的微扰作用下, 最主要的影响将是掺入了和它能量接近的状态

$$k' = k - \frac{2\pi}{a}n = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta)$$

而应将零级波函数写成

$$\psi^0 = A\psi_k^0 + B\psi_{k'}^0 = A \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + B \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x} \quad (6.38)$$

对比非简并微扰法, 此时影响最大的 k' 状态, 已不再是微扰项, 而被包括在零级波函数中, 而其他态的次要影响则忽略.

将式 (6.38) 代入薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi^0 = E\psi^0 \quad (6.39)$$

以 ψ_k^* 和 $\psi_{k'}^*$ 分别乘方程两边, 并在整个晶体内积分. 经计算得到下列线性代数方程组

$$\begin{cases} (E - E_k^0)A - V_n B = 0 \\ -V_n^* A + (E - E_{k'}^0)B = 0 \end{cases} \quad (6.40)$$

显然, A, B 有非零解的条件是

$$\begin{vmatrix} E - E_k^0 & -V_n \\ -V_n^* & E - E_{k'}^0 \end{vmatrix} = 0 \quad (6.41)$$

由此求得

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right\} \\ &= T_n(1 + \Delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2} \end{aligned} \quad (6.42)$$

式中, $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{n\pi}{a} \right]^2$ 代表自由电子在 $k = \frac{n\pi}{a}$ 状态的动能.

由于 Δ 是小量, 应用近似公式 $(1+x)^n \approx 1+nx$ ($x \ll 1$) 可得

$$\begin{cases} E(k)_+ = T_n + |V_n| + T_n \left[1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right] \Delta^2 \\ E(k)_- = T_n - |V_n| - T_n \left[\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right] \Delta^2 \end{cases} \quad (6.43)$$

从上面分析可以看出, 当 k 的值与 $n \frac{\pi}{a}$ 或布里渊区边界值相距较远时, 非简并微扰理论可以适用, 弱周期场中的电子能量可以用式 (6.34) 表示. 由于二级修正

项很小，此时电子能量与自由电子能量相差无几。但当 k 处于布里渊区边界附近，非简并微扰已不适用，要用简并微扰获得的能量公式 (6.43) 来描述电子的能量。这样，如图 6.2 所示。在布里渊区边界附近，能量高的部分 E_+ 要按式 (6.43) 上升，能量低的部分 E_- 按式 (6.43) 下降。于是在布里渊区边界 ($\Delta=0$)，出现 $\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_n|$ 的能量间隔或能隙。在此能隙内的能量不为电子所占有，故将它称作禁带。显然，禁带的出现是电子在周期场中运动的结果。

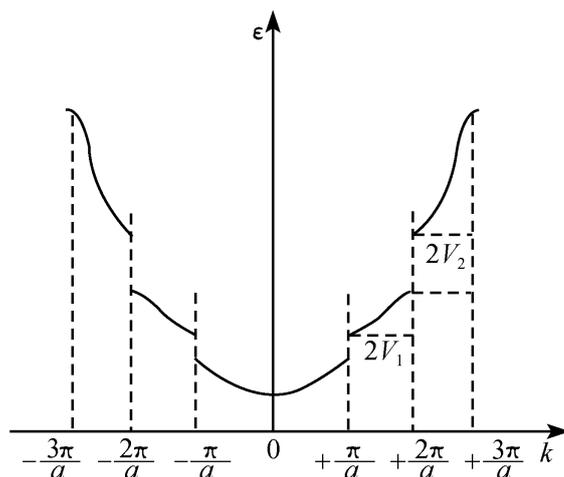


图 6.2 在布里渊区边界附近的能量

禁带形成的物理机制可这样理解：当电子的波矢离布里渊区边界较远时，波函数可用式 (6.35) 表示。正如前面已经讲过，这个函数的第一项为入射波，第二项为散射波的组合。此时散射波的幅度都很小，对入射波的干扰甚小，于是电子态和自由电子很接近。但如果入射的自由电子的波矢接近布里渊区边界 $n\pi/a$ ，与此波矢相差为倒格矢 $2n\pi/a$ 的散射波振幅就很大，它们与入射波干涉会形成驻波，这正如式 (6.38) 所示。其中 ϕ_k^0 就代表这一大振幅的散射波，这就使具有这样的能量的电子波不能进入晶体，不会在晶体中存在，因此在自由电子准连续的电子能谱中形成禁带。事实上，由 $k = \frac{n\pi}{a}$ 和 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (此处 λ 为电子波长)，可以得到 $2a = n\lambda$ 。这正是一维布拉格全反射条件：相邻原子的背向散射波干涉相长，使入射波遭到全反射而不能进入晶体内部。

6.2.3 能带结构及图示

在第 5 章的自由电子近似中，电子能量 $E(k)$ 与 k 的关系曲线为抛物线，由于周期边界条件， k 取分立值，因而 $E(k)$ 是个准连续的抛物线。在近自由电子近似中，由于周期势场的微扰作用， $E(k)$ 曲线要作一些微小的修正（但仍是准连续变化），而在 $k = \frac{n\pi}{a}$ ($n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$)，即布里渊区边界， $E(k)$ 曲线断开，出现 $2|V_n|$ 的能量突变，如图 6.3 所示。在各能量断开的间隔不存在允许的电子能级。或者说，晶体中的电子不能具有这个能量间隔中的能量。这个能量间隔就叫做禁带。这样，由于周期势场的作用，原来准连续的电子能谱就变成一系列被禁带隔开的能带，这就是晶体中的电子能谱被叫做能带理论的原因。电子能谱的能带结构是周期场中运动电子的最基本特性。

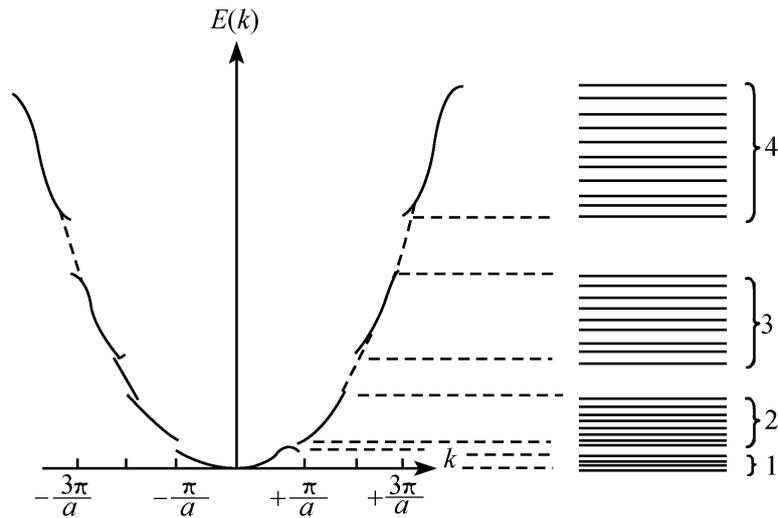


图 6.3 $E(k)$ 图和能带

从上面讨论可知，禁带出现在波矢空间（或倒格空间）位矢的中点（即布里渊区边界）上，允带（晶体中的电子可以具有此中能量）中电子能量的修正及禁带的宽度都取决于周期势场的相关傅里叶分量。所以，晶体的能带结构由该晶体的结构和势能函数形式决定。

晶体中电子的能谱由于受晶体周期性电场（或势场）的影响而形成允带，禁带交替排列的能带结构，能量落在禁带中的电子是不能在晶体中存在的。禁带的宽度取决于周期场起伏的大小。光子也有类似的情况，由于介质中光子的速度与 $\sqrt{\epsilon\mu}$ 有关，对于非磁介质，磁导率 $\mu=1$ ，所以光子的速度主要由介电常数 ϵ 决定，如果把两种不同介电常数的介质材料在空间按一定周期排列，则在其中传播的光子的能量和频率也会呈现带结构，能量处于“光子禁带”中的光波是严格禁止在介质中传播的。光子禁带的宽度也取决于周期排列介质起伏的大小，因此，两种介质的介电常数差别越大，光子禁带也越宽。据此类比，Yablonovitch 和 John 在 1987 年分别独立提出了“光子晶体”这一新概念，使人们可以像用晶体控制电子运动一样，用光子晶体控制光子运动，这在光通信等领域有重要应用。同样的道理，由于声波速度受介质弹性常数影响，因此将介质的弹性常数也作周期性排列，则在其中运动的声子的能量和频率也会出现声的带结构。只有能量位于允带中的声子才能在材料中传播，形成“声子晶体”。声子晶体在超声换能器，振荡器方面可望有重要应用。我国南京大学的学者提出并制成了离子型声子晶体。综上所述，各种波在相应的周期性结构中传播具有共性，即能谱会呈现带结构。

在前面的讨论已经知道，波矢 k 和 $k + \frac{2\pi}{a}n$ 这两个状态是等价的。这样，任何依赖于波矢 k 的可观察的物理量在状态 k 和 $k + \frac{2\pi}{a}n$ 都应具有相同的值，即这

些物理量在波矢空间应是周期函数，其周期为一个倒格矢。对于能量，我们就有

$$E(k) = E\left[k + \frac{2\pi}{a}n\right] \quad (6.44)$$

由于电子的能带结构是周期函数，故能带结构有三种不同的表示方式。它们都被示在图 6.4。

1. 简约布里渊区图式

由于 $E(k)$ 是以 $2\pi/a$ (即布里渊区大小) 为周期的周期函数。我们可把能带约化到简约布里渊区，即 $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 的波矢范围内来表达。这样 k 为简约波矢，即被限制在第一布里渊区内，如图 6.4 (a) 所示。此时 $E(k)$ 是 k 的多值函数，为了使 k 和 $E(k)$ 一一对应，也为了区别不同的能带，我们引入能带的编号 n ，将不同的能带写成 $E_n(k)$ 。这种表示的特点是在简约布里渊区表示出所有能带，因而可以看出能带结构的全貌，而且图形紧凑，是表示能带结构最常用的图示方法。

2. 周期图示

以简约布里渊区图示的每个能带为重复单位，在 k 空间重现全能带图样，如图 6.4 (b) 所示，其特点是在每个布里渊区内表示出所有能带，构成 k 空间内 $E_n(k)$ 的完整图像。

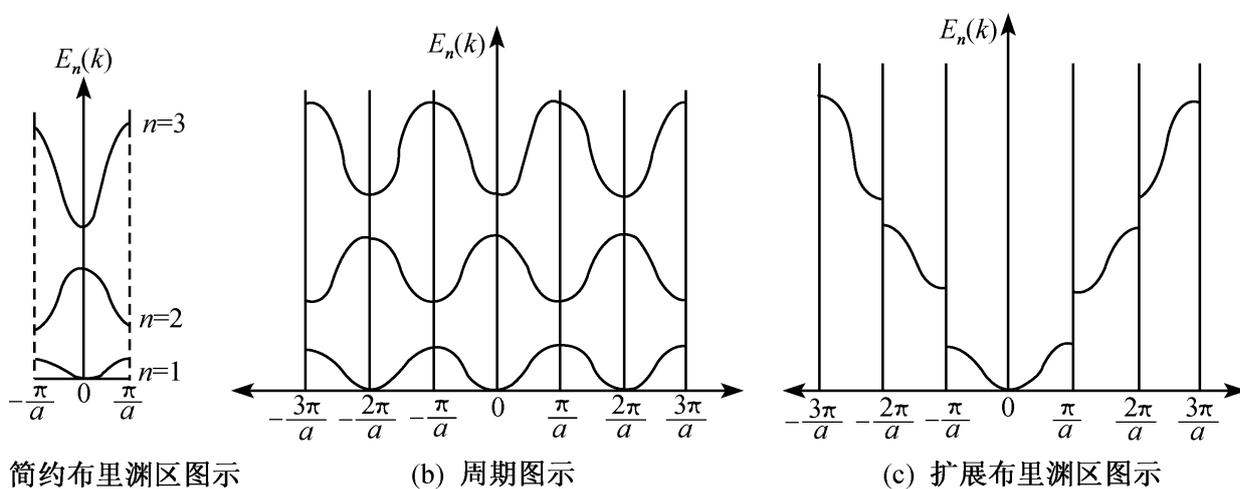


图 6.4 一维能带结构的三种不同表示

3. 扩展布里渊区图式

即将 $E(k)$ 用单值函数表示出来，按照能量从低到高，将 $E_1(k)$, $E_2(k)$, ... 各能带 k 的取值分别限制在第一、第二……各布里渊区内，如图 6.4 (c) 所示。

6.2.4 三维晶格的能带

对三维晶格，可采用和一维晶格类似的方法来进行研究。此时，波动方程为

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6.45)$$

其中

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6.46)$$

令

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 \quad (6.47)$$

$$H' = V(\mathbf{r}) = \sum'_{\mathbf{G}_n} V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \quad (6.48)$$

式中, $\mathbf{G}_n = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 是任意倒格矢, 求和中的撇号表示不包括 $\mathbf{G}_n = 0$ 的项, 同一维时一样, 这意味着将常数 V_0 取为能量零点. 此时, 零级近似波函数 ψ_k^0 和零级近似能量 E_k^0 如下:

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (6.49)$$

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.50)$$

在周期边界条件下, \mathbf{k} 取如式 (6.22) 所示的分立值.

与一维情形一样, 一级能量修正 $E^{(1)}(\mathbf{k}) = 0$, 故必须考虑二级能量修正

$$E^{(2)}(\mathbf{k}) = \sum_k' \frac{|H_{k'k}|^2}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k}')} \quad (6.51)$$

一级波函数修正为

$$\psi_k^{(1)} = \sum_k' \frac{H_{k'k}}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k}')} \quad (6.52)$$

式 (6.51) 和式 (6.52) 中的求和号加撇表示不包括 $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ 的项. 由于矩阵元

$$\begin{aligned} H'_{kk'} &= \int \psi_k^{0*} H' \psi_{k'}^0 d\tau = \sum_{\mathbf{G}_n}' \int \psi_k^{0*} V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}} \psi_{k'}^0 d\tau \\ &= \begin{cases} V_n, & \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \\ 0, & \mathbf{k}' \neq \mathbf{k} + \mathbf{G}_n \end{cases} \end{aligned} \quad (6.53)$$

于是, 非简并微扰适用的三维近自由电子的能量和波函数就为

$$E(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k}) + E^{(2)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n' \frac{|V_n|^2}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)} \quad (6.54)$$

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \psi_k^0 + \psi_k^{(1)} = \psi_k^0 \left[1 + \sum_n' \frac{V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}}}{E^0(\mathbf{k}) - E^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)} \right] \quad (6.55)$$

这些能量和波函数适宜描述波矢 \mathbf{k} 离布里渊区边界较远的电子.

和一维晶格类似, 当 $E^0(\mathbf{k}) = E^0(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)$, 即

$$|\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{k} + \mathbf{G}_n|^2 \quad (6.56)$$

时, 非简并微扰将导致式 (6.54) 和式 (6.55) 发散, 此时必须用简并微扰. 注

意到由式 (6.56) 可得

$$\mathbf{G}_n \cdot \left[\mathbf{k} + \frac{\mathbf{G}_n}{2} \right] = 0 \quad (6.57)$$

\mathbf{k} 与 \mathbf{G}_n 的矢量关系如图 6.5 所示. 从图 6.5 可知, 此时 \mathbf{k} 点正位于 \mathbf{G}_n 的垂直平分面上. 由于倒格空间的垂直平分面就是布里渊区的边界, 所以, 当波矢 \mathbf{k} 处于布里渊区边界时, 必须用简并微扰处理, 此时零级波函数为

$$\psi^0 = A\psi_k^0 + B\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}_n}^0 \quad (6.58)$$

采用和一维类似的微扰计算, 可以得

$$E_{\pm} = E_k^0 \pm |V_n| \quad (6.59)$$

这表明, 和一维一样, 电子的能谱在布里渊区边界会发生能量的断开, 即出现禁带. 禁带宽度为 $\Delta E = E_+ - E_- = 2|V_n|$.

在第 1 章讲 X 射线衍射时我们指出, 衍射波矢 \mathbf{k} 和入射波矢 \mathbf{k}_0 相差一个倒格矢为衍射加强的条件. 此时

$$\mathbf{k}_0 - \mathbf{k} = \mathbf{G}_n \quad (6.60)$$

由于入射波和衍射波的波长相同, $|\mathbf{k}|^2 = |\mathbf{k}_0|^2$, 于是有

$$|\mathbf{k}|^2 + 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}_n + |\mathbf{G}_n|^2 = |\mathbf{k}_0|^2 \quad (6.61)$$

即

$$\mathbf{G}_n \cdot \left[\mathbf{k} + \frac{\mathbf{G}_n}{2} \right] = 0 \quad (6.62)$$

此即式 (6.57). 由于衍射加强条件和布拉格全反射公式是等价的, 所以, 和 X 射线一样, 当波矢处于布里渊区边界的电子入射晶体时, 散射波将干涉加强, 使电子被全反射而不能射入晶体, 相应的能量也不会为晶体中的电子所具有. 这就使准连续的电子能谱在布里渊区边界处断开, 出现允带、禁带交替排列的能带结构.

和一维情况一样, 三维晶体的能带也具有周期性, 即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_n) \quad (6.63)$$

周期为倒格矢, 这是由晶格的平移对称性决定的.

晶体的能带结构还有反演对称性, 即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \quad (6.64)$$

反演对称性与时间反演有关. 因此, 不管晶体的几何结构中有无反演对称中心, 晶体的能带结构都具有反演对称性, 即 $E_n(\mathbf{k})$ 是个偶函数.

能带结构 $E_n(\mathbf{k})$ 还具有晶体的宏观对称性, 若 α 为晶体的一个点群对称操作, 可以用群论证明

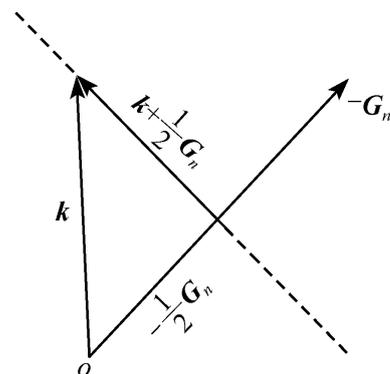


图 6.5 发散条件

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\alpha\mathbf{k}) \quad (6.65)$$

上面讲的是三维和一维晶体的类似之处，但三维和一维情况还是有一个重要区别：三维布里渊区有除正、反向外的不同方向，而不同方向的 $E(\mathbf{k})$ 函数常常是不一样的。这样，在布里渊区边界，各波矢空间方向的能量在何处断开，以及断开的能量间隔大小也常常不一样。这就可能发生能带之间的交叠，使从某一倒格空间方向看断开的能量间隔会变小甚至消失。因此，和一维的情况不同，对三维晶体，在布里渊区边界不一定非要出现能量的禁带。图 6.6 就表示了由于能带的交叠，在布里渊区边界，禁带消失的情况。

在图 6.6 (a)， B 表示第二布里渊区沿 \mathbf{k} 方向能量最低的点。 A 是与 B 相邻而处在第一布里渊区中的点。电子能量在 B 点是断开的， C 点则为在布里渊区另一个方向 \mathbf{k}' 能带最高的点。图 6.6 (b)、(c) 表示沿倒格空间 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 方向的能带结构。显然，由于两个带能量发生交叠，此时如图 6.6 (d) 所示，禁带消失。当然，也有这种情况，就是 $E_B > E_A > E_C$ ，此时两个能带并不交叠，但禁带宽度 $E_g = E_B - E_C$ ，而不是 $E_B - E_A$ ，即禁带宽度会有所变化。

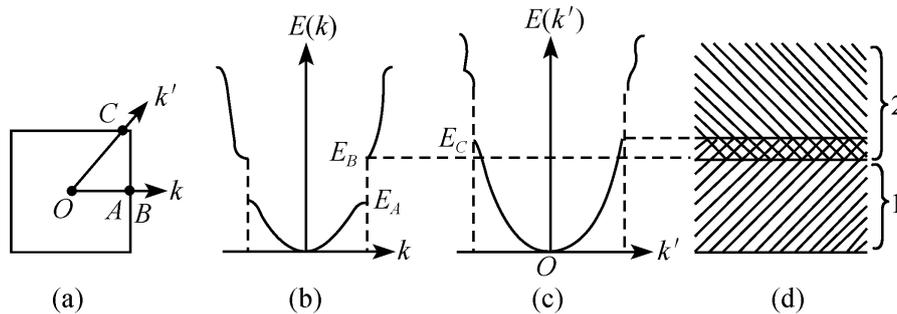


图 6.6 能带间的交叠

6.3 紧束缚近似

6.2 节的近自由电子近似，是认为晶体势场在晶体中大部分空间都接近常数，只是在原子核附近有小的起伏，故电子受原子的束缚较弱，其行为就较接近不受束缚的自由电子。因此，近自由电子近似比较适用于价电子，特别是金属中的价电子。如果电子受原子核束缚较强，且原子之间的相互作用因原子间距较大等原因而较弱，比如内壳层电子及绝缘体中的价电子，此时晶体中的电子就不像弱束缚情况的近自由电子，而更接近束缚在各孤立原子附近的电子。这样，近自由电子近似就不再适用，而应采用一种新的方法——紧束缚近似。

6.3.1 原子轨道线性组合

紧束缚近似的出发点是：电子在一个原子附近时，将主要受该原子势场作

用, 其他原子势场因原子间相互作用弱而可视为微扰作用, 此时, 晶体中电子的波函数就不能用自由电子波函数, 而应用所有原子的电子波函数 (即自由原子波函数) 的线性组合来表示. 即

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^N a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (6.66)$$

式中, $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{a} + m_3 \mathbf{a}$ 是晶体中第 m 个原子的位矢, $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是将该原子视为孤立原子时的自由原子波函数, 该波函数应满足如下薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (6.67)$$

其中, $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 为上述第 m 个原子的原子势场, E_i 为与束缚态 φ_i 相对应的原子能级. 显然式 (6.67) 完全忽略了晶体中其他诸原子的影响. 设晶体为 N 个相同的原子构成的布拉维格子, 则将具有 N 个具有相同能量 E_i 的束缚态波函数 φ_i . 在不考虑原子之间相互作用时, 晶体中的这些电子构成一个 N 度简并的系统: 能量 E_i 有 N 个简并态 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$.

实际晶体中的原子并不是真正孤立的. 由于晶体中其他诸原子势场的微扰, 系统的简并状态将消除, 而形成由 N 个不同能级构成的能带.

对这样一个由 N 个原子组成的晶体, 其晶体势场 $U(\mathbf{r})$ 是由各原子势场组成. 这是一个周期势场, 即

$$U(\mathbf{r}) = \sum_m V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) \quad (6.68)$$

于是晶体中电子的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6.69)$$

将式 (6.66) 代入式 (6.69) 并利用式 (6.67), 可以得到

$$\sum_m a_m [(E_i - E) + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = 0 \quad (6.70)$$

紧束缚近似适用的条件要求原子间距较 φ_i 态的轨道大得多, 这样, 不同原子的 φ_i 重叠很小, 从而有

$$\int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (6.71)$$

现以 $\varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$ 乘方程 (6.70) 并对整个晶体积分, 得到

$$a_n (E_i - E) + \sum_m a_m \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \cdot \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} = 0 \quad (6.72)$$

上式中的积分项被称为交叠积分. 为便于讨论, 引入新的积分变量

$$\xi = \mathbf{r} - \mathbf{R}_n$$

由于 $U(\mathbf{r})$ 是周期函数, 则式 (6.72) 中积分可表示为

$$\int \varphi_i^* [\xi - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi = -J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \quad (6.73)$$

这表明积分值仅取决于原子的相对位置或原子间距离 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ ，因此积分值可用符号 $-J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ 表示。式中引入负号的理由是晶体势场与原子势场的差值 $U(\xi) - V(\xi)$ 为负值，这样交叠积分 $J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$ 则为正值。

6.3.2 能带结构

将式 (6.73) 代入式 (6.72) 得到方程组

$$(E_l - E) a_n - \sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) a_m = 0 \quad (6.74)$$

为使式 (6.66) 表示的晶体中电子波函数满足布洛赫定理，我们取系数

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \quad (6.75)$$

这样，电子波函数

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot \mathbf{r}} \sum_m e^{-ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) \quad (6.76)$$

显然， $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 为一个和晶格周期相同的周期函数。因此，上述电子波函数是布洛赫函数，满足晶体中电子波函数的要求。将式 (6.75) 代入式 (6.74)，可以得到

$$(E - E_i) e^{ik \cdot \mathbf{R}_n} = - \sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \quad (6.77)$$

亦即

$$E = E_i - \sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)} = E_i - \sum_{\mathbf{R}_s} J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s} \quad (6.78)$$

式中， $\mathbf{R} = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 只与原子的相对位置，即原子间距离有关。式 (6.78) 即是晶体中作公有化运动的电子的能量的本征值。可以看出，它是在自由（或孤立）原子能级 E_i 上加一修正项。修正项 [即式 (6.78) 中的第二项] 的大小取决于交叠积分 $J(\mathbf{R}_s)$ ，而交叠积分大小又与原子间距 \mathbf{R}_s 有关。 $\mathbf{R}_s = 0$ ，交叠最完全，交叠积分

$$J(\mathbf{R}_s) = J_0 = - \int \varphi_i^*(\xi) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi \quad (6.79)$$

最大，其次是 \mathbf{R} 为最近邻格点的格矢。人们一般只保留到最近邻项，而把其他次要项略去。这样式 (6.78) 变为

$$E = E_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \text{最近邻}} J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s} \quad (6.80)$$

如前所述，对有限的晶体，我们有边界条件限制。应用最常用和方便的周期边界条件，对由 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ 个原子组成的晶体，我们有

$$\psi_k(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_k(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3 \quad (6.81)$$

不难证明, \mathbf{k} 取如式 (6.22) 所示的分立值. 因而在有限的波矢空间, 如一个布里渊区内, \mathbf{k} 的取值是有限的, 即为晶体的原胞数 N , 这样式 (6.80) 的 $E(\mathbf{k})$ 就构成一个准连续的能带.

现来看一个简单的例子, 简立方晶格中由原子 s 态 $\varphi_s(\mathbf{r})$ 形成的能带. 在简立方晶格, 任意原子有 6 个最近邻, 其格点位置为 $(\pm a, 0, 0)$, $(0, \pm a, 0)$, $(0, 0, \pm a)$. 由于 s 态波函数是球对称, 交叠积分 $J(\mathbf{R})$ 就与方向无关, 而只取决于原子间距, 这样 6 个最近邻格点所涉及到的交叠积分就应相等. 我们令 $J_1 = J(\mathbf{R})$ (\mathbf{R} 为最近邻矢径), 将上述 6 个最近邻格点的格矢 \mathbf{R} 代入式 (6.80), 并适当化简, 可以得到

$$E(\mathbf{k}) = E_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (6.82)$$

这就是简立方晶格中 s 态电子的能带. 据此能带结构, 我们可以求出简约布里渊区中一些对称点的能量. 图 6.7 是简立方晶格的布里渊区. 由式 (6.82) 可以得到在 Γ , X , M , R 点的能量为

$$\begin{aligned} \Gamma \text{ 点: } \mathbf{k} &= (0, 0, 0), & E(\Gamma) &= E_s - J_0 - 6J_1 \\ X \text{ 点: } \mathbf{k} &= \left[0, 0, \frac{\pi}{a}\right], & E(X) &= E_s - J_0 - 2J_1 \\ M \text{ 点: } \mathbf{k} &= \left[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0\right], & E(M) &= E_s - J_0 + 2J_1 \\ R \text{ 点: } \mathbf{k} &= \left[\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right], & E(R) &= E_s - J_0 + 6J_1 \end{aligned} \quad (6.83)$$

图 6.8 (a) 绘出了布里渊区中这些对称点及方向的能量.

据式 (6.82) 我们还能求出能带宽度. 由于 $J_1 > 0$ 和 $-1 \leq \cos k_i a \leq 1$, 此处, $i = x, y, z$. 不难看出, Γ 点和 R 点分别对应带底和带顶, 这样能带宽度 $\Delta E = 12J_1$. 图 6.8 (b) 就示出了简立方晶格中原子能级 E_s 分裂成的能带. 可见, 近邻原子波函数的相互重叠越多, 交叠积分 J_1 就越大, 能带宽度就越大. 应当指出, 如果能带函数 $E(\mathbf{k})$ 更复杂, 则应采用通常求极值的方法, 即令 $\frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial k_i} = 0$, 求得能量的极大值和极小值, 进而求得能带宽度.

上述对原子 s 态的研究也可适用于原子的其他量子态, 如 p 态、d 态电子, 只不过由于轨道简并和有方向性 (非球形对称), 在处理上更为复杂. 因此, 在一般情况下, 对应孤立原子不同的量子态 i , 当形成晶体后, 其电子能级 E_i 将联

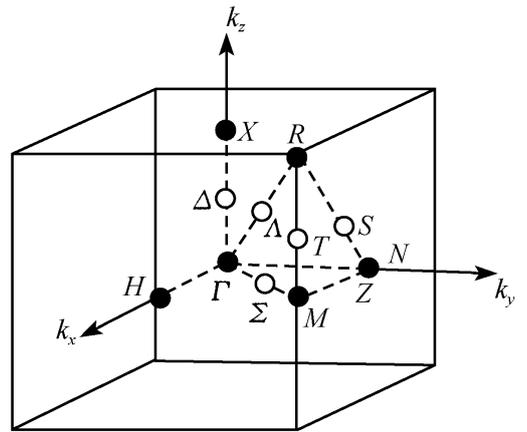
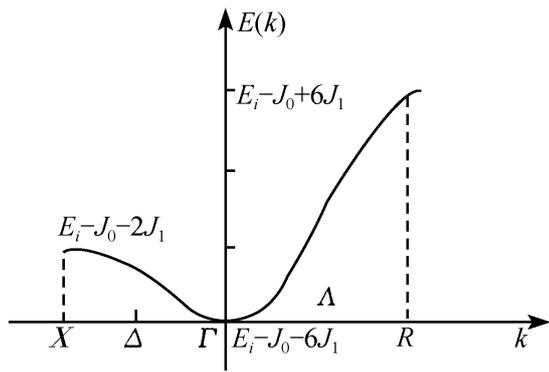
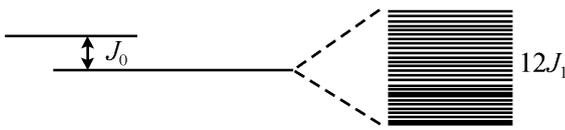


图 6.7 简单立方的布里渊区



(a) 布里渊区中一些对称点及方向的能量



(b) 原子能级分裂成能带

图 6.8

可能的相互作用. 这种近似对内层电子, 由于形成的能带较窄, 是适用的; 但对外层电子, 由于能带较宽, 能级和能带之间的对应关系就远非这么简单, 原因是几个能级相近的原子态可能相互混合而形成能带. 典型的例子就是硅和锗等金刚石结构的晶体, 由于原子的 s 态能级和 p 态能级相距较近, 当这些原子组成晶体时, 会出现 sp^3 杂化, 此时一个 s 电子和 3 个 p 电子的轨道混合, 形成一种 sp^3 杂化轨道, 这种轨道既非原子的 s 态轨道, 也不是 p 态轨道, 而是一种分子轨道. 以此分子轨道为基构成布洛赫和, 可得到分子轨道而非原子轨道与能带之间的对应关系, 这时也就不能区分 s 能级和 p 能级所形成的能带了. 这种复杂的情况在这里就不作详细讨论了.

由上可知, 能带的形成来源于原子轨道的重叠和简并性, 具体说, 能 (允) 带的宽度取决于原子间的交叠积分. 一个能带中的状态数为原子能级的简并度即晶体包含的原胞数 N . 对正常大小的晶体, 由于所包含的原胞数很大, 能带中的电子能级就呈准连续分布. 随着晶体尺寸的减小, 晶体中的原胞数也会越来越少, 电子能级间的平均间距就会逐步增大. 当晶体尺寸降到纳米尺度时, 能带内原来准连续的能级有的就会变成离散能级, 出现量子尺寸效应. 纳米金属微粒费米能级附近的能级由准连续变为离散, 以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据分子轨道能级而使能隙变宽的现象均属量子尺寸效应.

系一系列与之对应的能带. 如图 6.9 所示. 在图中, 能量愈低的能带愈窄, 能量愈高的能带愈宽. 这是因为, 能量最低的能带对应原子中最内层电子的能态, 这些电子轨道很小, 不同原子间波函数的相互重叠就小, 导致能带较窄. 能量较高的电子轨道, 属更外层的电子, 不同原子间波函数重叠较多, 从而形成较宽的能带.

上述原子能级与能带之间简单的一一对应关系并不总是成立. 这是因为, 上面的讨论只考虑了在形成晶体的过程中, 处在不同格点的原子的相同原子态之间的相互作用, 而没有考虑不同原子态之间有可能的相互作用.

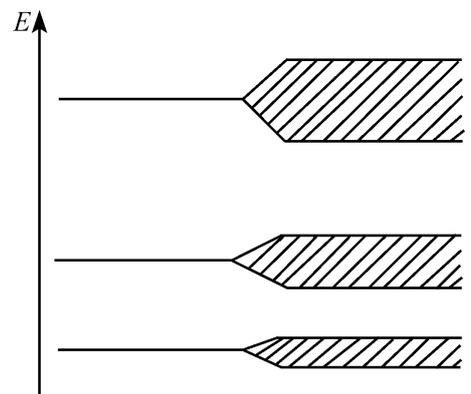


图 6.9 原子能级与能带之间的对应

6.4 布洛赫电子的准经典运动

前面各节讨论了电子在晶体周期势场中运动的本征态（布洛赫波）和本征值 [能带 $E_n(\mathbf{k})$]。了解它们的目的是为了研究各种有关电子运动的问题。例如，知道了固体中电子的本征值，就可据统计物理的一般原理，研究诸如电子比热和热激发等与电子统计有关的问题。又如，知道了电子的本征值和本征态，就能分析包括光吸收和电子散射在内的各种涉及电子的量子跃迁问题。

还有一类重要的问题是研究晶体中电子在外场中的运动。这个外场可以是外加的电场、磁场、掺入晶体的杂质势场等。如果从量子力学出发，求解有周期势场和此外加场的薛定谔方程，在数学上是很复杂和困难的；但我们可在一定条件下，把布洛赫波当成准经典粒子。这样，布洛赫波波包的群速度就是电子运动的平均速度。外场引起布洛赫波状态的变化，通过引入有效质量和晶体动量，可表示为简单的经典力学的形式。这种把布洛赫波作为准经典粒子的处理方法叫准经典近似。这种近似物理上直观，数学上也简便。本节就用准经典近似讨论布洛赫电子的运动。

6.4.1 波包和电子的平均速度

如上所述，虽然在晶体周期场中运动的电子的波函数，是遍及整个晶体的布洛赫函数，但在处理电子在外场中的行为等输运问题时，把电子作为准粒子来描述更直观方便。以一维晶体为例，设电子占有的空间范围为 Δx ，据测不准关系 $\Delta x \cdot \Delta p = \Delta x \cdot \hbar \Delta k \sim h$ ，电子波矢的变化范围

$$\Delta k \approx \frac{2\pi}{\Delta x} \quad (6.84)$$

电子的粒子性可以由波矢相近的许多布洛赫波的叠加来表示。这些由波矢不同的布洛赫波叠加而成的局限在一定空间的波叫波包。作为粒子的电子运动的平均速度就是波包的群速度。从波动学知道，一维波包的群速度大小为

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (6.85)$$

据量子力学中德布罗意关系 $E = \hbar \omega$ ，可得电子的平均速度大小为

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (6.86)$$

推广到三维晶体的情况，电子的平均速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \Delta_k E(\mathbf{k}) \quad (6.87)$$

前面讲过，将布洛赫波当作准经典粒子处理是有条件的。那么，把上述波包

当作准粒子的条件是什么？由于布洛赫波有色散，一个稳定的波包所包含的波矢范围 Δk 应是一个很小的量。布洛赫波有独立物理意义的波矢是被限制在简约布里渊区内，因此，波包中波矢的变化范围 Δk 应远小于布里渊区的尺度。即

$$\Delta k \ll \frac{2\pi}{a} \quad (6.88)$$

由式 (6.84)，可得

$$\Delta x \gg a \quad (6.89)$$

这表明，如果波包的大小比原胞的尺度大得多，晶体中电子的运动就可用波包的运动规律来描述，即波包中心的位置相当于粒子的位置，波包移动的速度（群速度）等于粒子处于波包中心的状态所具有的平均速度。对于输运现象，只有当电子平均自由程远大于原胞尺度的情况下，才可以将电子看成是一个准经典粒子。

式 (6.87) 也可由量子力学中求平均速度的方法得出，据量子力学得

$$\bar{v} = \frac{1}{m} \bar{\mathbf{p}} = \frac{1}{m} \int \psi_k^* \frac{\hbar}{i} \Delta \psi_k d\tau = \frac{\hbar}{im} \int \psi_k^* \Delta \psi_k d\tau \quad (6.90)$$

经过较繁琐的计算，可以得到

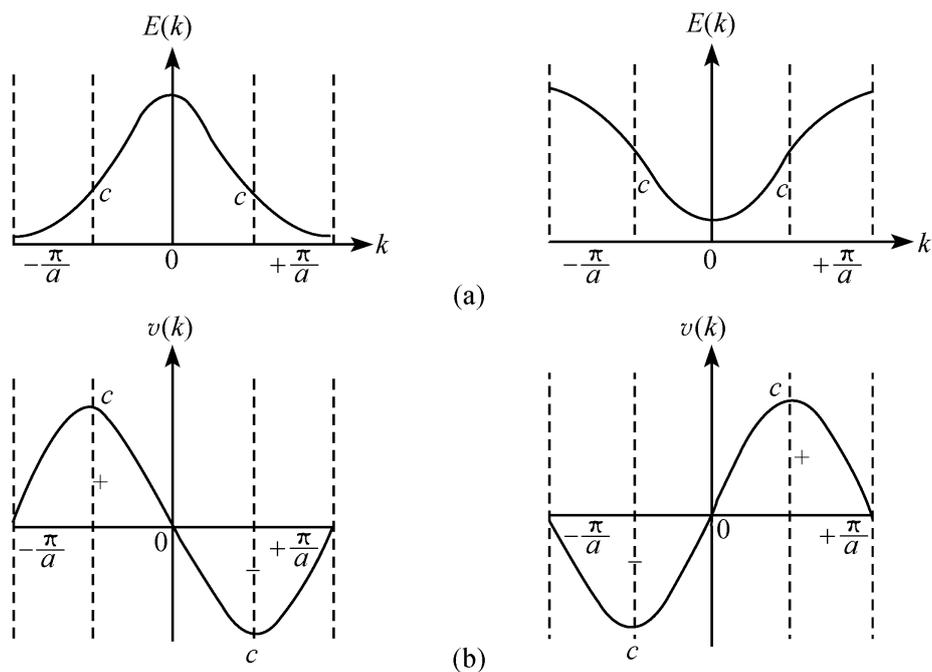
$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \Delta_k E(\mathbf{k}) \quad (6.91)$$

应该指出，晶体中的电子由于被周期势场加速或减速，它们具有空间周期性的瞬时速度。对瞬时速度按整个晶体或一个晶格周期进行平均，即得宏观可测的电子平均速度，这个平均速度就是上述的群速度。式 (6.87) 还表明，平均电子速度仅与能量 $E_n(\mathbf{k})$ 和波矢 \mathbf{k} 有关，对时间和空间而言，它是常数，因此平均速度将永远保持不变而不会衰减。这意味着：电子不会被晶体中静止的原子所散射，严格周期性晶体的电阻率为零。

前面讲过，由于 $\hbar\mathbf{k}$ 具有动量的量纲，我们把布洛赫电子的 $\hbar\mathbf{k}$ 称作它的准动量。下面事实也说明了这一点，由式 (6.87) 可看出，除非等能面是自由电子时的球面，电子运动的群速度 v 和 $\hbar\mathbf{k}/m$ （经典类比）是不相等的。因此，当我们把布洛赫电子作为经典粒子一样来处理时， $\hbar\mathbf{k}$ 不是真实意义的动量，而被叫做准动量或晶体动量。

知道了能带表示 $E_n(\mathbf{k})$ ，就可由式 (6.87) 来求得电子的平均速度。以一维为例，图 6.10 (a) 和 (b) 分别给出了 $E(\mathbf{k})$ ， $v(\mathbf{k})$ 在简约布里渊区中随 \mathbf{k} 变化的曲线。

由图 6.10 可知，在能带底和能带顶， $E(\mathbf{k})$ 取极值，则电子速度为零。而在 $d^2 E/dk^2 = 0$ 处电子速度取极大值，此即图中的拐点 C 。假设在 $\mathbf{k}=0$ 附近的电子，在电场 \mathbf{E} 作用下被加速，波矢 \mathbf{k} 会如金属自由电子论中一样按 $\Delta \mathbf{k} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{\hbar}$

图 6.10 简约布里渊区中 $E(k)$ 、 $v(k)$ 随 k 变化的曲线

一样变化. 当 k 值达到 C 点, 电子平均速度最大; 再增加超过 C 点, 会出现负微分电导即负阻效应, 利用这点可望制成高速电子器件. 但由于电子要受到声子和晶格缺陷等散射, 平均自由运动时间 τ 不大; 为防晶体被击穿, 外场强度 E 也不高, 因此在一般晶体中电子很难被加速到高速甚至负阻区. 但如果晶格周期加大为 a 的若干倍, 布里渊区尺度 $\frac{2\pi}{a}$ 就会大为缩小, 到达 C 点需要的 Δk 也就很小, 就易将电子加速到高速甚至负阻区. 采用人工的方法制作周期是天然晶体周期几十倍至上百倍的超晶格, 其目的之一正在于此.

从式 (6.87) 还可看出, 晶体中电子的平均速度取决于能带结构在 k 空间的变化率. 可以做如下粗略的估计: 对某一个晶体, 波矢的变化范围 Δk 对所有能带都是一样的, 即等于布里渊区的尺度, 但对能量高的外壳层能带, 由于能带宽度大, 能量的变化范围 ΔE 就远大于内壳层电子, 所有电子在外壳层能带的速度远高于在内壳层能带的速度.

6.4.2 外场力作用下电子状态和准动量的变化

晶体中的电子在外场力的作用下状态和动量会发生变化, 为方便和直观, 仍用准经典模型来研究此问题. 这时, 电子被看作准经典粒子, 外场则须满足如下要求:

(1) 外场的波长 λ 要远大于晶格常数 a , 即

$$\lambda \gg a \quad (6.92)$$

这是将外场作用下的电子看成波包所必需的.

(2) 外场的频率 ω 应满足

$$\hbar\omega \ll E_g \quad (6.93)$$

这是因为准经典模型只能研究电子在能带中的运动，不适用于电子的带间跃迁。外电磁场频率过高，光子的能量会使电子跃迁到上一个能带。

在满足上述条件的外场力 \mathbf{F} 作用下，类同于经典力学，单位时间内电子能量的增量为

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (6.94)$$

由于电子能量 E 是波矢 \mathbf{k} 的函数，因此在外场力作用下，是电子的波矢 \mathbf{k} 的变化导致电子能量的变化，亦即

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{v} \cdot \frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} \quad (6.95)$$

比较式 (6.94) 和式 (6.95)，可得

$$\frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \quad (6.96)$$

式 (6.96) 即为外力场作用下，电子状态变化的基本方程。它具有和牛顿定律类似的形式，只是以 $\hbar\mathbf{k}$ 代替了牛顿力学中粒子的动量，故我们称 $\hbar\mathbf{k}$ 为电子的准动量。式 (6.96) 也是外场力作用下电子准动量的变化式。

6.4.3 电子的平均加速度和有效质量

准经典模型中，电子的平均速度为

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \Delta_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6.97)$$

外场力导致电子状态变化，因而引起电子速度变化，则平均加速度（以后简称为加速度）为

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{\hbar} \Delta_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \right] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} \quad (6.98)$$

由于

$$\frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F} \quad (6.99)$$

故

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{\hbar^2} \Delta_{\mathbf{k}}^2 E(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{F} \quad (6.100)$$

上式可以写成张量形式

$$\begin{bmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \\ \frac{dv_z}{dt} \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix} \quad (6.101)$$

对比牛顿定律

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} \mathbf{F} \quad (6.102)$$

可以看出 $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}}$ 和 $\frac{1}{m}$ 是相当的, 但它本身是一个二阶张量, 我们称其为有效质量倒易张量 ($1/m^*$), 即

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \quad (6.103)$$

写成分量形式则为

$$\left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (6.104)$$

这个二阶张量是个对称张量. 在该张量的主轴系, 只有 $i=j$ 的分量才不为 0, 即

$$m_i^* \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad (i = x, y, z) \quad (6.105)$$

此式更明确地表示出和牛顿定律的相似性, 其中

$$m_i^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)^{-1} \quad (6.106)$$

有效质量张量形式为

$$\begin{bmatrix} m_x^* & 0 & 0 \\ 0 & m_y^* & 0 \\ 0 & 0 & m_z^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0 \\ 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0 \\ 0 & 0 & \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \quad (6.107)$$

晶体中电子的有效质量是非常不同于自由电子的质量: 自由电子的质量是标量, 而有效质量是一个张量; 自由电子的质量是常数, 有效质量不是常数, 而是波矢 \mathbf{k} 的函数; 有效质量可以取正值, 也可以取负值, 甚至可以为无穷大. 例如, 在能带底和能带顶, $E(\mathbf{k})$ 各取极小值和极大值, 分别具有正值和负值的二阶微商. 因此, 在能带底附近, 有效质量为正, 而在能带顶附近, 有效质量为负. 在电子速度的拐点处, 能量 $E(\mathbf{k})$ 的二阶微商为零, 有效质量则为无穷大. 在自由电子情况, 加速度方向和外场力方向是一致的, 但对晶体中电子, 由于有

效质量是张量，外场力下电子的加速度方向与外场力方向可以不一致。

应该如何理解有效质量这些奇特的性质呢？这应从电子与晶格相互作用考虑。晶体中的电子除受外场力 \mathbf{F} 作用外，还要受晶格力 \mathbf{F}_l 的作用。故牛顿方程为

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m}(\mathbf{F} + \mathbf{F}_l) \quad (6.108)$$

在实际情况下，晶格力 \mathbf{F}_l 是难以知道的，为此，可将式 (6.108) 换成

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m^*} \mathbf{F} \quad (6.109)$$

这样就通过引入电子的有效质量 m^* 来取代真正质量 m 而将未知的晶格力作用考虑进来。用有效质量可用人们习惯的牛顿定律描述晶体电子在外场力 \mathbf{F} 中的行为，但由于包含了晶格力作用的缘故， m^* 和 m 很不同，因此，晶体中运动的电子是种准粒子，我们将它叫做“晶体电子”。

由式 (6.108) 和式 (6.109) 可得

$$\frac{\mathbf{F}dt}{m^*} = \frac{\mathbf{F}dt}{m} + \frac{\mathbf{F}_l dt}{m} \quad (6.110)$$

如将冲量 $\mathbf{F}dt$ 用动量增量 $\Delta\mathbf{P}$ 表示，则从上式可知，当电子从外场中获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，上式右边为正，有效质量 $m^* > 0$ ；当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时， $m^* < 0$ ；当电子从外场获得的动量全部交给晶格时， $\mathbf{F}dt/m^* = 0$ ， $m^* \rightarrow \infty$ ，此时电子的平均加速度为零。

由式 (6.108) 还可知，电子加速度的方向为外场力与晶格力的合力方向，因此，电子加速度的方向可以和外场力方向不一样。

下面以简立方对称晶体中 s 态电子为例具体计算晶体电子的速度和有效质量。由式 (6.82) 和式 (6.87)，可以得到

$$\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k} \quad (6.111)$$

式中

$$v_i = \frac{2J_1 a}{\hbar} \sin k_i a \quad (i = x, y, z) \quad (6.112)$$

可以看出在布里渊区中心点 $\Gamma(0, 0, 0)$ 和布里渊区边界点，例如 $R(\pi/a, \pi/a, \pi/a)$ 点，电子的平均速度为零。这与前面的预期符合。由于 $|\sin k a|$ 的极大值为 1。所以电子的最大平均速度大小为

$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} = 2\sqrt{3} \frac{J_1 a}{\hbar} \quad (6.113)$$

对有效质量，由于其 x, y, z 轴完全等价， m^* 的主轴就是 x, y, z 轴。由式 (6.82) 的能带结构和式 (6.107) 的计算公式，可容易地求出主轴系中电子有效质量分量

$$m_{ii}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_i a)^{-1} \quad (6.114)$$

在能带底 $\mathbf{k}=(0, 0, 0)$ 处, 有

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0 \quad (6.115)$$

在能带顶 $\mathbf{k}=(\pm\pi/a, \pm\pi/a, \pm\pi/a)$ 处, 则有

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0 \quad (6.116)$$

从上两式可看出, 能带底和能带顶有效质量的符号和前面预期一致; 此外 $|m^*|$ 反比于交叠积分 J_1 , 而能带宽度又正比于 J_1 , 因此, 一般而言, 宽能带中电子的有效质量比窄能带中电子的小.

从制作高速电子器件的角度, 要求电子迁移率高, 即有效质量小. 分析砷化镓和硅的能带结构发现, 砷化镓导带底部的曲率半径比硅小, 所以其电子的有效质量比硅小, 因此, 砷化镓比硅更适宜用于高速电子器件.

6.5 导体、半导体和绝缘体的能带论解释

虽然所有固体都包含大量的电子, 但它们的导电性却有很大差别, 如有的固体(金属)有很好的电子导电性, 有的固体(半导体)则较差, 有的固体(绝缘体)则基本上观察不到电子导电性. 这些问题长期得不到合理的解释, 能带论的出现, 为说明固体划分为导体、半导体和绝缘体提供了理论基础, 这是能带论发展初期的一个重大成就.

6.5.1 满带电子不导电

据能带理论, $E(\mathbf{k})$ 是一个偶函数, 即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \quad (6.117)$$

利用式(6.87), 可以得到

$$v(\mathbf{k}) = -v(-\mathbf{k}) \quad (6.118)$$

即在同一能带中 \mathbf{k} 和 $-\mathbf{k}$ 态的电子具有相反的速度.

在一个完全填满电子的能带, 电子在能带上的分布, 在 \mathbf{k} 空间具有中心对称. 因此, 尽管对每一个电子来讲, 都带有一定的电流 $-ev$, 但 \mathbf{k} 和 $-\mathbf{k}$ 状态的电子电流正好抵消, 所以晶体中没有宏观电流.

当存在外场时, 电子在能带中分布具有的 \mathbf{k} 空间中心对称性仍不会改变, 例如, 当施加外电场 \mathbf{E} 时, 每个电子都受一个电场力 $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$ 作用, 则

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \quad (6.119)$$

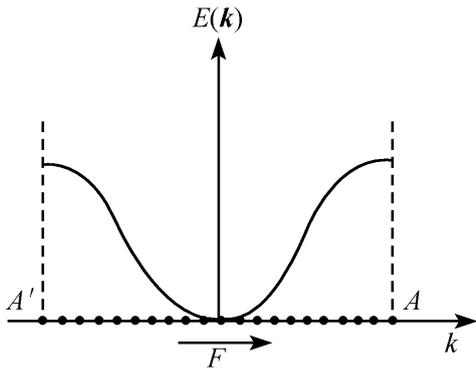


图 6.11 外场下满带电子的运动

这表明，所有电子都以同一速度在 k 空间内移动。以一维能带为例，图 6.11 中 k 轴上的点表示简约布里渊区中均匀分布的各量子态的电子，在电场力驱动下，电子以相同速度沿 k 轴移动，由于布里渊区边界 A 和 A' 两点代表同一状态，在电子填满布里渊区所有状态即满带的情况下，从 A 点移动出去的电子同时就从 A' 点流进，使整个能带仍处于均匀分布填满的状态，因此不会有宏观电流，故满带电子不导电。

6.5.2 未带电子导电

无电场时，电子在未带中的填充如图 6.12 (a) 所示。仍是中心对称分布。所以总电流抵消，不会有宏观电流。但在外场力 F 作用下，整个电子分布将向一方移动，经碰撞作用达到平衡后，电子的分布将不再对称，而有一个小的偏移，如图 6.12 (b) 所示。这时电子电流只是部份抵消，因而将出现一定的宏观电流。所以，未带中的电子才会导电。

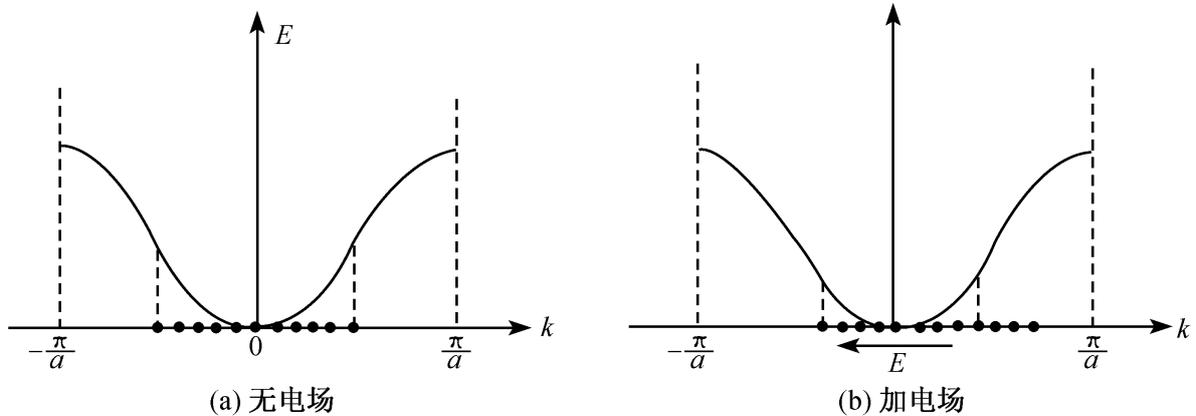


图 6.12 未带能带

6.5.3 导体、绝缘体和半导体

从上面据能带理论分析可知，满带电子不导电，未带能带中的电子才导电；因此，导体（金属）的能带中一定有未带的带，绝缘体的能带中就只有满带和空带，如图 6.13 (a), (b) 所示。金属中的未带能带叫导带或价带。未带能带的产生主要有两种情况：①价电子数为奇数的金属，如碱金属， N 个原胞（原子）组成的晶体有 N 个 s 态价电子，其导带有 N 个状态，每个状态可容纳自旋向上和向下的两个电子，故导带可容 $2N$ 个电子，因此导带是半满的；②价电子数为偶数的碱土金属，由于有 $2N$ 个 s 态价电子，粗一看，价带应被填满而是非金

属，但由于 s 带的顶部与上一个能带的底部有大量交叠，使两个带都是部分填充的。因而有众多电子参与导电，故仍是导体。

半导体的能带结构与绝缘体没有本质区别，只是分割价带和导带的带隙——禁带宽度 E_g 较小。半导体的 E_g 一般小于 2eV 。在极低温度（接近绝对零度），半导体的导电率接近于绝缘体，但在一定温度下，总有部分电子从满带被热激发而跃过窄的禁带到达导带 [见图 6.13 (c)]，因而有一定的导电性。显然，本征半导体的导电性与温度和禁带宽度密切相关。

在金属和半导体之间存在一种称为半金属的中间情况。如图 6.13 (d) 所示，半金属的导带底和价带顶具有相同的能量（零带隙宽度）或发生交叠（负带隙宽度）。从这点看，它们很类同于碱土金属的情况，理应被叫做金属，但由于重叠得极小，参与导电的导带中电子数和价带中的来满状态数都较少，因此其导电性比一般金属低几个数量级，故被称作半金属。砷(As)、锑(Sb)和铋(Bi)等 VA 族元素晶体就是常见的半金属。半金属的电导率虽低于金属，但比一般的本征半导体还是要好。

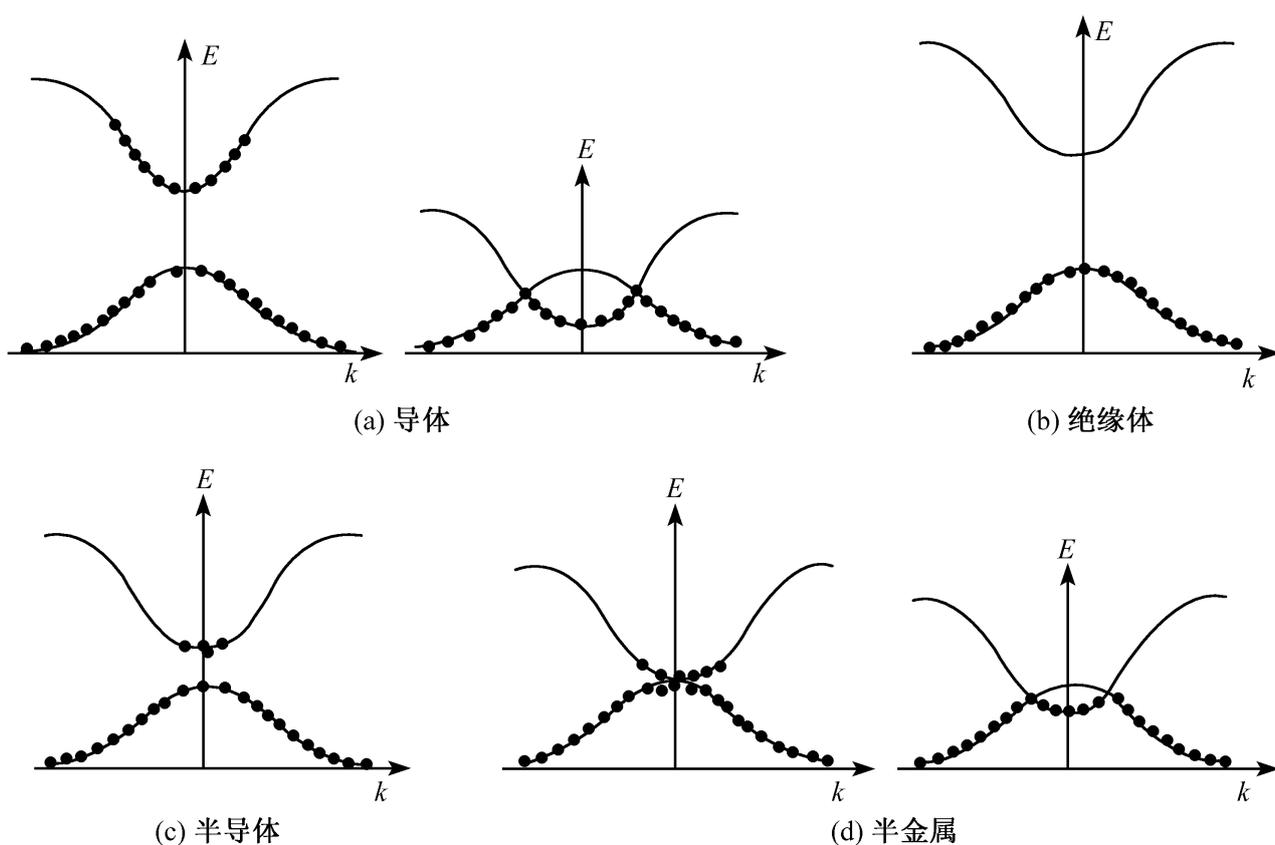


图 6.13 能带填充情况

6.5.4 近满带和空穴

不满带中有一种较特殊的情况叫近满带，它指只有能带顶附近少量的状态未被电子占据的能带。近满带在半导体的研究中尤为重要。例如，半导体中的价

带，由于带顶附近少量电子被热激发到了导带而包含一些空态，就是典型的近满带。近满带具有一定的导电性。要描述近满带中电子的运动，须涉及到数目很大的电子集体运动，因而在处理上很不方便。为此，人们引入空穴（hole）的概念，用以代表大量电子的集体运动，使有关近满带的导电问题变得简单而直观。

为说明空穴的概念并说明用它来描述近满带电子运动的有效性，我们考虑一简化情况，即假设价带中只有一个状态 \mathbf{k} 未被电子填充，此时能带为未满带，因而应有电流产生。电流 $\mathbf{j}(\mathbf{k})$ 可这样计算，设想在空的 \mathbf{k} 态中放入一电子，这个电子的电流则为 $-ev(\mathbf{k})$ ，而由于 \mathbf{k} 态放上电子后，能带完全填满，故总电流为零，于是

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}) + [-ev(\mathbf{k})] = 0 \quad (6.120)$$

则

$$\mathbf{j}(\mathbf{k}) = ev(\mathbf{k}) \quad (6.121)$$

所以，当 \mathbf{k} 态缺少一个电子时，近满带电子运动的总电流就等价于一个具有正电荷 e 的粒子，以空态 \mathbf{k} 的电子速度 $v(\mathbf{k})$ 运动而产生的电流。

在外电场 \mathbf{E} 的作用下，空态在 \mathbf{k} 空间位置随时间 t 的变化率 $d\mathbf{k}/dt$ 和周围电子状态变化是一样的，即

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e\mathbf{E}}{\hbar} \quad (6.122)$$

这样，空态的加速度为

$$\frac{dv(\mathbf{k})}{dt} = \frac{1}{m_e^*} (-e\mathbf{E}) \quad (6.123)$$

近满带中的空穴往往在满带顶附近，此处电子有效质量 m_e^* 为负值，所以上式又可以写成

$$\frac{dv(\mathbf{k})}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{|m_e^*|} \quad (6.124)$$

我们可将 $|m_e^*|$ 定义为空穴的有效质量，即

$$m_h^*(\mathbf{k}) = |m_e^*(\mathbf{k})| \quad (6.125)$$

上面讨论表明：当满带顶附近有空态 \mathbf{k} 时，整个能带中的电子运动，以及电流在外场中的行为，完全可等价于一个带正电荷 e 、具有正的有效质量 $|m_e^*|$ 、速度 $v(\mathbf{k})$ 的粒子。这个假想粒子称为空穴。空穴和电子一样，都能荷载电流而导电，它们都叫载流子。

应指出，虽然我们赋予了空穴有效质量、电荷等属性，但它并不是一种真实的粒子，而是近满带中电子集体运动的一种等价描述，所以它是一种准粒子。实际上，晶体中的电子由于动量是准动量、有效质量又很不同于自由电子时的质量，因此，晶体电子也是准粒子。这样晶体中的载流子——晶体电子和空穴，都是准粒子。

空穴概念的引入, 可解决金属自由电子论在解释某些金属 (如 Be、Ca 等) 有正的霍尔系数的困难. 从能带论的角度, 晶体中有两种载流子, 它们对霍尔系数都有贡献. 如果带负电的电子的贡献占优势, 则霍尔系数为负; 反之, 如带正电的空穴贡献占优势, 则霍尔系数为正. 据霍尔系数的正负, 可判断某些晶体 (如半导体) 的载流子中哪一种占优势.

习 题

6.1 一维周期场中电子的波函数 $\psi_k(x)$ 应满足布洛赫定理, 若晶格常数为 a , 电子的波函数为

$$(1) \psi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x;$$

$$(2) \psi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x;$$

$$(3) \psi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la) \quad (f \text{ 是某个确定的函数}),$$

试求电子在这些状态的波矢.

6.2 设一维电子能带可以写成

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left[\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right]$$

其中 a 为晶格常数, 试求

- (1) 能带的宽度;
- (2) 电子在波矢 k 状态下的速度;
- (3) 能带底部和顶部的电子有效质量.

6.3 电子在周期场中的势能

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} m\omega^2 [b^2 - (x-na)^2], & \text{当 } na-b \leq x \leq na+b \\ 0, & \text{当 } (n-1)a+b \leq x \leq na-b \end{cases}$$

求此晶体第一及第二禁带宽度.

6.4 用紧束缚近似计算最近邻似下一维晶格的 s 态电子能带, 画出 $E(k)$, $m^*(k)$ 与波矢的关系. 证明只有在原点和布里渊区边界附近, 有效质量才和波矢无关.

6.5 某晶体中电子的等能量曲面是椭球面

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_x^2}{m_1} + \frac{k_y^2}{m_2} + \frac{k_z^2}{m_3} \right]$$

试求能量 $E \sim E+dE$ 之间的状态数.

6.6 已知能带为

$$E(k) = -\alpha(\cos ak_x + \cos ak_y) - \beta \cos ak_z$$

其中 $\alpha > 0$, $\beta > 0$, a 为晶格常数, 试求

- (1) 能带宽度;

(2) 电子在波矢 $\frac{\pi}{2a}(1,1,1)$ 状态下的速度;

(3) 能带底附近电子的能态密度.

6.7 用紧束缚模型最近邻近似的 s 态电子能带公式, 写出二维正三角形网络的能带, 计算电子的速度及有效质量张量.

6.8 用紧束缚近似计算面心立方晶格最近邻近似下的 s 态电子能带.

(1) 证明在 $\mathbf{k}=0$ 附近, 能带的等能面是球形的, 导出有效质量;

(2) 画出 $[100]$ 和 $[111]$ 方向的 $E(\mathbf{k})$ 曲线.

(3) 画出 k_x-k_y 平面内的能量等值线.

6.9 对体心立方晶格, 用紧束缚近似计算最近邻近似下 s 态电子能带, 证明在带底和带顶附近等能面近似为球形, 写出电子的有效质量.

6.10 金属铋的导带底部有效质量倒数张量为

$$(m^*)^{-1} = \begin{pmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & a_{yz} \\ 0 & a_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix}$$

求有效质量张量的各分量, 并确定此能带底部附近等能面的性质.

第 7 章 半导体电子论

半导体是电导率介于金属导体和绝缘体之间的一大类导电物体，它们的电导率大约分布在 $10^{-9} \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。用半导体制成的各种器件有极广泛的用途，通过不同的掺杂工艺，可以把半导体制成各种电子元件，如作为电子计算机及通讯、自动控制工程基础的晶体管和集成电路等。另外，半导体对电场、磁场、光照、温度、压力及周围环境气氛等外部条件非常敏感，因此它是敏感元器件的重要材料。

半导体技术的发展十分迅速，研究内容已从三维扩展到二维和一维，从体内扩展到表面。科学家们已可根据自己的要求，裁剪材料的能隙，制备新的半导体材料。

本章首先讨论半导体的基本物理性质，包括能带结构、载流子浓度和输运现象，在此基础上介绍几种半导体器件。

7.1 半导体的能带结构

最简单的半导体是元素半导体，周期表中有 12 种元素（Si、Ge、Se、Te、As、Sb、Sn、B、C、P、I、S）具有半导体性质。目前实际应用最多的是 Si 和 Ge，它们具有金刚石结构。另一些元素如 B、Se 和 Te 所形成的半导体虽然结构较为复杂，但仍是共价键结合的晶体。除了元素半导体外，还存在十分丰富的化合物半导体，如 III-V 族化合物半导体，具有闪锌矿结构，其化学键基本上是共价的但有一定的离子键特性。II-VI 族化合物半导体有较强的离子键特性，它们或者具有闪锌矿结构，或者具有氯化钠结构。此外还存在着晶体结构更为复杂的化合物半导体。

7.1.1 理想半导体能带结构

在第 6 章中已经学过能带的概念，通常把能带、禁带宽度以及电子填充能带的情况通称为能带结构。其中能带和禁带宽度取决于晶体的原子结构和晶体结构，而电子填充要遵从能量最小原理和泡利不相容原理。

在半导体中，电子恰好填满能量最低的一系列能带，称为满带，最上面的一个满带，称为价带，用 $E_v(\mathbf{k})$ 表示。而 $E_v(\mathbf{k})$ 以上的一系列能带为空带，能量最低的一个空带称为导带，用 $E_c(\mathbf{k})$ 表示。价带与导带之间的能量间隔称为

禁带宽度，用 E_g 表示，即 $E_g = E_c - E_v$ 。当半导体导带底和价带顶都位于 k 空间的 Γ 点，而且等能面为球面时，处于导带底附近的电子和价带顶附近的空穴，能量与波矢之间的关系可表示为

$$E_c(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (7.1)$$

$$E_v(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (7.2)$$

其中， m_e^* ， m_h^* 分别表示电子、空穴的有效质量。

7.1.2 直接带隙半导体和间接带隙半导体

我们通常用晶体中电子的能量 E 与波矢 k 的函数关系来描述电子在能带中的填充，对半导体起作用的常常是接近于导带底的电子或价带顶的空穴，因此只需讨论能带边附近 E 和 k 的关系。导带底和价带顶处于 k 空间同一点的半导体材料称为直接带隙半导体。许多 III-V 族（如 InP、GaAs 等）和 II-VI 族化合物（如 ZnSe、CdTe、ZnTe、CdS、HgTe 等）是直接带隙半导体。图 7.1 中示出 CdS 的能带结构，可见，CdS 的导带底和价带顶都处在 k 空间原点 Γ 点。对于直接带隙半导体，电子在导带底和价带顶之间跃迁时，光吸收的跃迁选择定则可以近似写成 $k=k'$ ，也就是说，在跃迁过程中，波矢可以看作是不变的，在能带的 $E(k)$ 图上，初态和末态几乎在同一条竖直的直线上，这种跃迁称为竖直跃迁或直接跃迁。

导带底和价带顶不处在 k 空间的相同点上的半导体材料称为间接带隙半导体，Ge、Si、GaP 和金刚石等是间接带隙半导体，图 7.2 给出 Si 的能带结构图，可以看出，Si 的价带顶在 k 空间的原点，导带底在 k 空间 $[100]$ 方向上。由晶

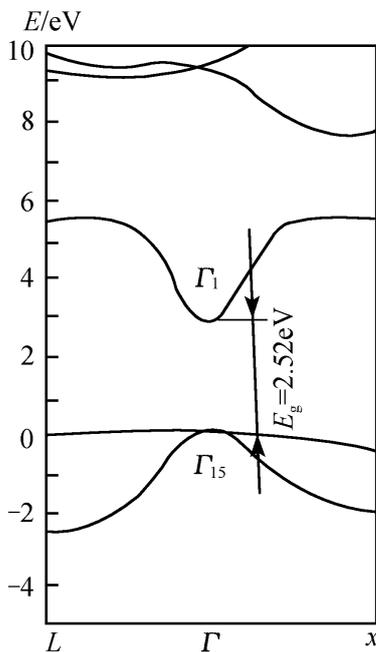


图 7.1 CdS 的能带结构

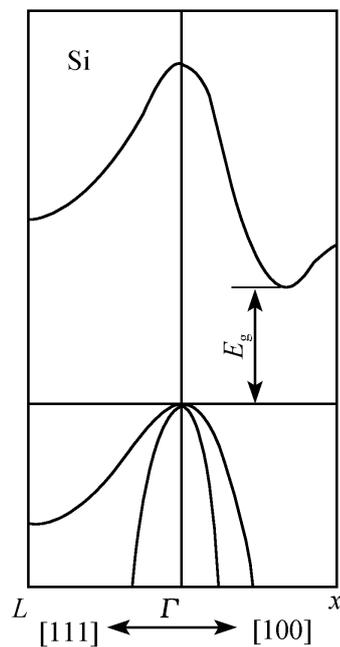


图 7.2 Si 的能带结构

体对称性可知，在 6 个等价的 $\langle 100 \rangle$ 方向上都存在导带能量极小值，所以这种半导体的能带是多谷的。电子在导带底和价带顶间跃迁时，波矢 k 将发生变化，即电子的准动量发生变化，因而必然要伴随着和晶格发生作用而吸收或发射声子，这种准动量守恒的跃迁选择定则为

$$\hbar k' - \hbar k = \text{光子动量} + \hbar q \quad (7.3)$$

其中， $\hbar q$ 为声子的准动量，它与能带论中电子的准动量相仿，略去光子动量，有

$$\hbar k' - \hbar k = \pm \hbar q \quad (7.4)$$

这种跃迁常称为非竖直跃迁或间接跃迁，它是一个二级过程，与其相应的光吸收和光发射概率要比直接带隙半导体的竖直跃迁弱得多。一些重要半导体的能带类型如表 7.1 所示。

表 7.1 一些重要半导体的能带类型

名称	Si	Ge	GaAs	Gap	InSb	HgTe	ZnTe		CdTe		PbS	Alp	CdS
结构	金刚石	金刚石	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	纤锌矿	闪锌矿	NaCl	闪锌矿	纤锌矿
能带类型	间接	间接	直接	间接	直接	直接	直接		直接		直接	间接	直接
禁带宽度/eV	1.119	0.644	1.424	2.26	0.18	-0.15	2.26	2.28	1.44	1.50	0.42	2.45	2.52

需要指出的是，HgTe 是一种重要的 II-VI 族化合物半导体，它具有很特殊的能带结构。在 0 K 和室温下具有“负禁带宽度”，即导带的能量极小值低于价带能量的极大值，所以，HgTe 具有半金属的性质。

7.1.3 典型半导体的能带结构

前面我们介绍了 Si 和 CdS 的能带结构，下面我们再举几个重要半导体能带结构的例子。

(1) 锗。晶体具有金刚石结构，所对应的布拉维格子是面心立方格子，第一布里渊区是截角八面体。导带的极小值位于 $\langle 111 \rangle$ 方向上的布里渊区边界 L 处，如图 7.3 (a) 所示，共有四个对称的导带极小值。在极值附近，等能面是沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的旋转椭球，价带的极大值在 Γ 点 ($k=0$)，是二重简并的，在极大值附近等能面是球对称的，和硅一样，锗也是间接半导体。

(2) 碲化铋。它是化合物半导体，具有闪锌矿结构。令人感兴趣的是价带的极大值和导带的极小值都在布里渊区中心 Γ 上，如图 7.3 (b) 所示，是直接带隙半导体，等能面是球对称的。

(3) 砷化镓. 其晶体结构和布里渊区与锑化铟相同. 它的能带结构最重要的特征已由图 7.3 (c) 表示出来. 价带顶与导带底都在布里渊区的中心 Γ 点 (严格地说, GaAs 的价带顶不在 Γ 点, 但离 Γ 点很近), 因此它和锑化铟一样是直接能隙半导体, 但是砷化镓导带的一个显著特点在于沿 Δ 轴靠近 x 点处还存在另一个导带极小值, 称为卫星谷, 导带底 (Γ 点) 则常称为中心谷. 卫星谷和中心谷的能量很接近, 前者比后者仅高 0.36 eV.

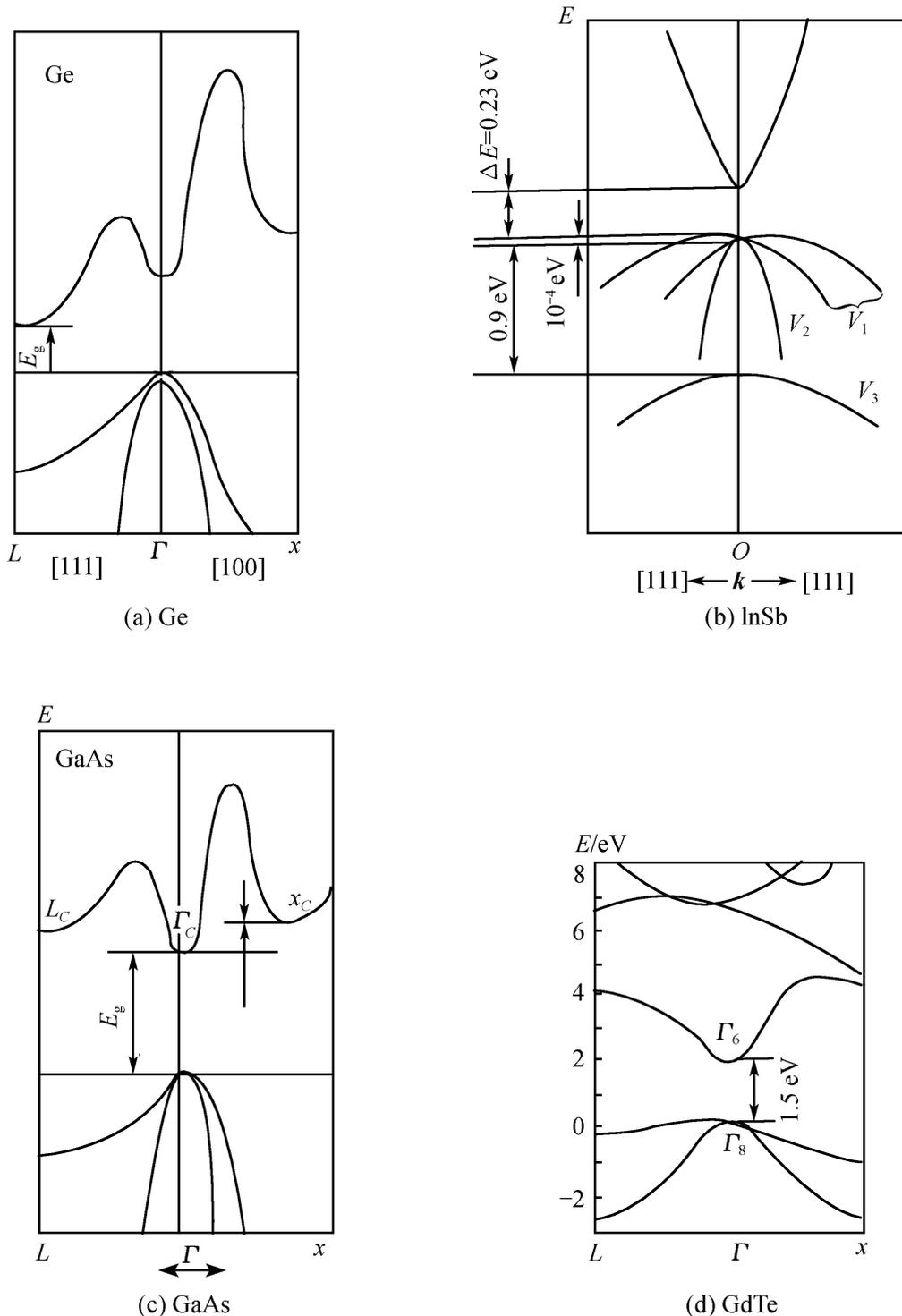


图 7.3 几种典型的半导体能带结构

(4) 碲化镉. 晶体具有闪锌矿结构, 图 7.3 (d) 给出了能带结构示意图, 可以看到导带极小值 Γ_6 和价带极大值 Γ_8 均位于 $k=0$ 处, 而且 Γ_6 位于 Γ_8 之上, 是直接带隙半导体, 室温下禁带宽度为 1.50 eV.

7.2 半导体的杂质

通常将纯净的半导体称为本征半导体, 掺有杂质的半导体称为杂质半导体. 杂质进入半导体材料后会使得周期势场受到破坏, 从而有可能在带隙中产生局域态, 称为杂质能级. 下面我们采用类氢模型来讨论杂质的能级问题.

7.2.1 n 型半导体

考虑用锗晶体为基体进行掺杂, 如果杂质是 V 族元素如磷、砷或铋等, 这些原子占据原来锗原子应占据的格点, 形成替位式杂质. 它们的价电子比锗多一个, 在与周围 4 个锗原子形成共价键后, 还多余一个价电子, 这个电子由于受离子实的束缚力较小, 同时又处于基体的周期电场作用下, 在晶体中能够在较大范围内绕杂质离子运动, 如同氢原子中的电子绕核运动一样, 不过这里不是在真空中而是在半导体介质中运动而已. 在这种情况下, 这个电子的束缚能可以仿照氢原子中的价电子一样写为

$$E = -\frac{m_e^* e^4}{2\hbar^2 n^2 \epsilon^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7.5)$$

式中, ϵ 为介质的介电常数, m_e^* 为电子的有效质量. 对于锗 $\epsilon=15.8$, $m_e^* = 0.12 m$, 可以算出这多余电子在锗中的电离能约为氢原子电离能 (13.6 eV) 的 $0.12/15.8^2$ 倍, 亦不过 0.006 eV 而已. 室温时原子的热动能 $k_B T \sim 0.025$ eV, 可见杂质原子在室温下很容易受热激发, 发生电离, 即电子从束缚态解放出来变为能够在晶体中自由运动的电子, 亦即成为导带中的电子. 这样, 在能带结构中这种杂质电子的能级将位于导带底下的 0.006 eV 处, 如图 7.4 所示. 实际上这些杂质电子的能级也组成一个杂质能带.

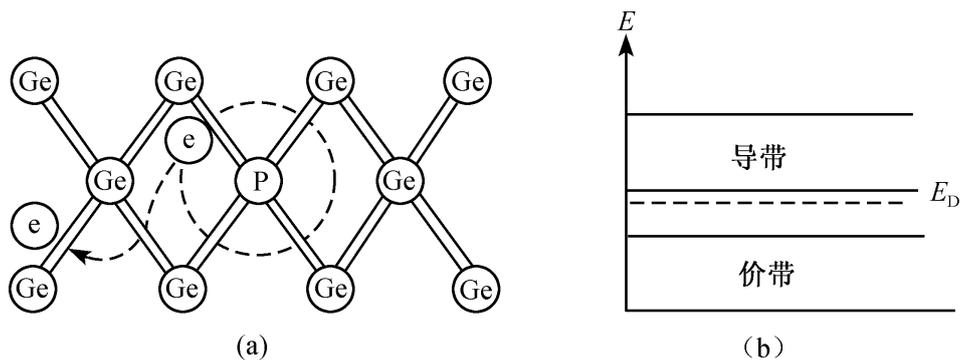


图 7.4 n 型半导体能带

杂质原子在热激发下能将它多余电子给予导带，所以它被称为施主，被施主杂质束缚的电子的能量状态称为施主能级 (E_D)。含有施主的半导体称为施主半导体或 n 型半导体。

7.2.2 p 型半导体

如果在锗中掺上 III B 族原子如硼、镓或铟等，这些原子的外层只有 3 个价电子，要代替锗来形成原有的 4 个共价键还差一个电子，邻近的锗原子的价电子很可能跃迁过来填补而在自己原子的键上缺少了一个电子，亦即形成了一个束缚空穴。这空穴被负电中心束缚构成一个类氢原子，因此，空穴的能级为下式所给定

$$E = -\frac{m_h^* e^4}{2\hbar^2 n^2 \epsilon^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.6)$$

这样的空穴一旦得到足够的热激发，它可以脱离硼离子和附加电子构成的场的作用而自由地在晶体中运动形成自由空穴，这过程称为空穴电离，它实际上是价带中电子在热激发下跃迁到杂质的空穴能级上去，而在价带中留下了一个自由空穴，因此空穴的能级位于价带顶附近，如图 7.5 所示。既然这样的杂质原子能够接受电子，它被称为受主，把被受主杂质所束缚的空穴的能量状态称为受主能级 (E_A)；具有受主的半导体称为受主半导体或 p 型半导体。

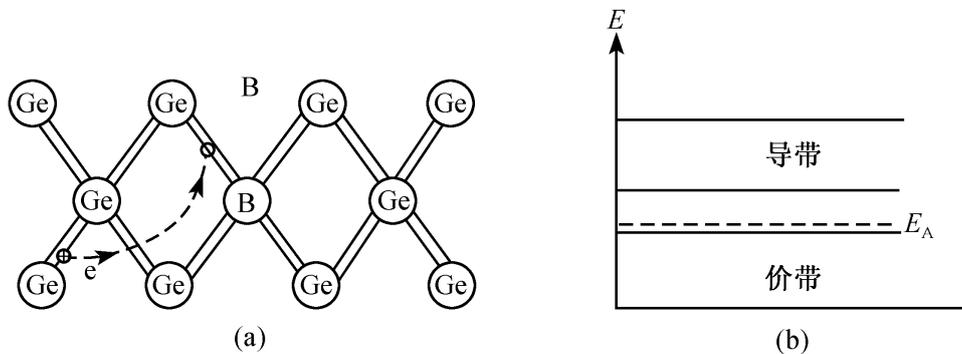


图 7.5 p 型半导体能带

一般情况下，半导体往往同时含有施主和受主杂质，这时半导体究竟属于哪一类型要由两种杂质的浓度差来确定，比如施主杂质浓度 N_D 比受主浓度 N_A 大得多时 ($N_D \gg N_A$)，由于受主能级低于施主能级，施主能级上的电子有可能落到受主能级上，换言之，一部分施主杂质多余的电子补偿了受主杂质的电子不足，但剩下为数很大的施主电子在热激发下仍可能跃迁到导带形成自由电子，因此这样的半导体认为是 n 型半导体。相反地， $N_A \gg N_D$ 的半导体属于 p 型半导体。至于 $N_A \approx N_D$ 时由于补偿作用几乎完全消失，它的导电性几乎同纯半导体一样，这种材料实用价值较小。

7.2.3 深能级杂质

如果将 VI 族元素杂质掺入到 IV 族元素半导体中，例如将 Se 掺入到 Ge 中，由于 Se 比 Ge 外壳层多两个价电子，Se 替代 Ge 原子后，除 4 个价电子与近邻 Ge 原子形成共价键外尚多于两个价电子，它们被带有两个正电荷的中心所束缚，形成类氢原子。此时正电荷中心对每个电子的束缚比类氢原子更强，因此所对应的杂质能级离导带边更远，我们称这种能级为深杂质能级，这种杂质称为深能级杂质。而且这两个价电子的电离能也是不相同的，当第一个电子电离后，第二个电子需要更大的能量才能电离，所对应的能级离导带边更远。实验测得 Se 在 Ge 中形成距导带底分别为 0.14 eV 和 0.28 eV 的两个施主能级。类似地，II 族杂质一般在 Si、Ge 中形成两个离价带边较远的受主能级。如果在 IV 族元素半导体中掺入 IB 族原子，如在半导体锗中掺入 Cu、Au 等原子，则可以形成 3 个受主杂质能级。但是在半导体中形成杂质能级的情况也不能完全根据杂质原子的价电子数唯一地决定。如 Au 原子，在锗中可以产生 3 个受主能级和一个施主能级；而在半导体硅中 Au 原子则是同时产生一个受主能级和一个施主能级，如图 7.6 所示，其中 $E_i = \frac{1}{2}(E_c + E_v)$ 。由于深能级杂质大多是多重能级，因此杂质可以有不同的荷电状态，以 Au 为例，如果两个能级上都没有电子填充时，金杂质是带正电荷的，当受主能级上有一个电子而施主能级空着时，它是中性的，当施主能级与受主能级上都有电子时，它是带负电的。

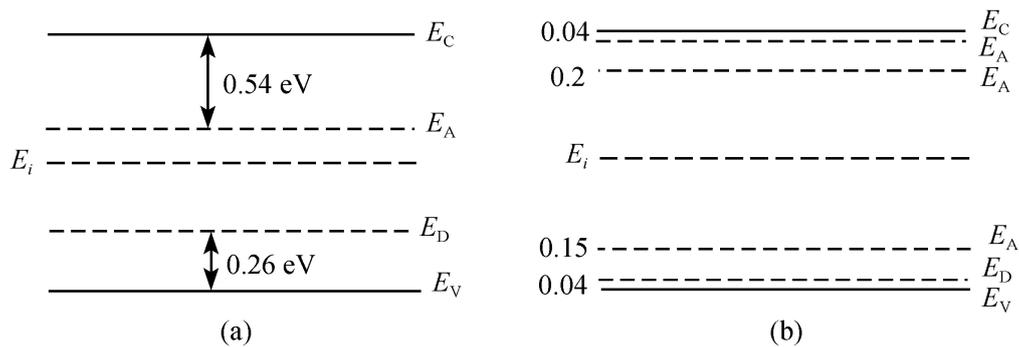


图 7.6 Au 在半导体硅 (a) 和锗 (b) 中形成的杂质能级

深能级杂质的理论分析比较复杂，不能用类氢模型来讨论，因为深能级杂质的附加势能，不再是类氢原子的库仑作用那样的长程势，而是作用距离仅一两个原子的短程势，因此必须考虑杂质原子的近程作用，以及掺入杂质后引起晶格的局部畸变。

深能级杂质不能有效地提供导电电子或空穴，而且深能级上载流子电离能较大，通常在半导体中起复合中心或陷阱作用。

7.3 半导体载流子统计分布

半导体中的电子同金属中的一样，它们按能量的热平衡分布都遵守费米-狄拉克统计，不同之处在于，在半导体中担任输运作用的是导带中的电子和价带中的空穴，对于杂质半导体，禁带中还存在施主和受主，它们的存在直接影响导带和价带的电子和空穴分布。

7.3.1 半导体载流子的近似玻尔兹曼统计

在半导体中，导带电子在导带各能级的分布概率

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (7.7)$$

一般来说，由于 E_F 位于带隙内，且距导带底 E_C 或价带顶 E_V 的距离比 $k_B T$ 大得多。

$$E - E_F > E_C - E_F \gg k_B T$$

式 (7.7) 分母中指数项远大于 1，因此近似地有

$$f(E) \approx e^{-(E-E_F)/k_B T} \ll 1 \quad (7.8)$$

可见导带中电子很接近经典的玻尔兹曼分布，而且， $f(E) \ll 1$ 说明导带中的能级被电子占据的概率很小。

同理，价带能级为空穴占据的概率，也就是不为电子所占据的概率，可以写成

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \frac{e^{(E-E_F)/k_B T}}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \frac{1}{1 + e^{(E_F-E)/k_B T}}$$

由于

$$E_F - E > E_F - E_V \gg k_B T$$

所以

$$1 - f(E) \approx e^{-(E_F-E)/k_B T} \quad (7.9)$$

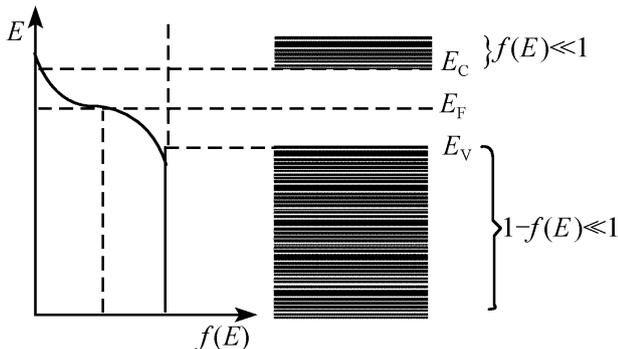


图 7.7 费米分布函数

上式说明空穴概率随能量增加按玻尔兹曼统计的指数规律减少。

从上面分析可以得出，半导体中电子和空穴基本上按玻尔兹曼统计分布。由于导带能级和价带能级都远离 E_F ，所以导带接近于空的，而价带接近填满，如图 7.7 所示。

7.3.2 E_F 和载流子浓度

从上面的讨论我们看到，一般情况下，在半导体中电子和空穴都很少，考虑它们在导带或价带中的分布时，可以不计泡利不相容原理的束缚。也就是说，可以用经典的玻尔兹曼分布概率来代替量子的费米分布概率。如果用有效质量 m_e^* 和 m_h^* 来描述导带底附近的电子和价带顶附近的空穴，可以写出导带底和价带顶附近的能态密度函数

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right]^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (7.10)$$

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left[\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right]^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (7.11)$$

由于电子和空穴的概率随能量 $E - E_c$ 和 $E_v - E$ 按玻尔兹曼规律迅速减少，它们主要集中在导带底和价带顶附近 $k_B T$ 范围之内，因此可以计算电子浓度

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f(E) g_c(E) dE \quad (7.12)$$

将式 (7.10) 代入式 (7.12)，并利用 $\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-\beta x} dx = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$ 得到

$$n = \frac{1}{4\pi^3} \left[\frac{2\pi m_e^* k_B T}{\hbar^2} \right]^{3/2} e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (7.13)$$

引入导带有效能级密度

$$N_c = \frac{1}{4\pi^3} \left[\frac{2\pi m_e^* k_B T}{\hbar^2} \right]^{3/2} \quad (7.14)$$

把 n 写成

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (7.15)$$

这个式子说明导带电子数就如同在导带底 E_c 处的 N_c 个能级所应含有的电子数。同样我们可计算出空穴浓度

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f(E)] g_v(E) dE$$

得

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/k_B T} \quad (7.16)$$

$$N_v = \frac{1}{4\pi^3} \left[\frac{2\pi m_h^* k_B T}{\hbar^2} \right]^{3/2}$$

N_v 称为价带有效能级密度。

式 (7.15) 和式 (7.16) 把费米能级的位置和载流子浓度很方便地联系起来，下面我们进一步讨论 E_F 的位置。

将式 (7.15) 和式 (7.16) 相乘消去 E_F ，得到

$$np = N_c N_v e^{-(E_c - E_v)/k_B T} = N_c N_v e^{-E_g/k_B T} \quad (7.17)$$

从上式可以看出，在一定温度下，一个半导体中电子浓度和空穴浓度的乘积是一个与费米能级 E_F 位置无关的定值。导带电子越多，空穴就必然越少；或者相反，例如，一个 n 型半导体，施主越多，电子越多，那么空穴就越少。

7.3.3 本征半导体

对于本征半导体，载流子浓度由价带到导带的激发即本征激发所决定，本征激发的特点是在每产生一个电子的同时将产生一个空穴，因此

$$n \approx p = n_i \quad (7.18)$$

n_i 称为本征载流子浓度，将式 (7.18) 代入前面得到的一般关系式 (7.17) 得到

$$n \approx p = \sqrt{N_c N_v} e^{-(E_c - E_v)/2k_B T} = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/2k_B T} \quad (7.19)$$

将式 (7.15) 和式 (7.16) 代入式 (7.18)，得到本征半导体费米能级为

$$E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v) + \frac{3}{4} k_B T \ln \left[\frac{m_h^*}{m_e^*} \right] \quad (7.20)$$

可见，在 $T=0$ K 时， $E_F = \frac{1}{2} E_g$ ，即费米能级位于能隙中央，在一般情况下，由于 $m_h^* > m_e^*$ ，费米能级由于温度升高而略为增加，通常可利用测量载流子浓度随温度的变化来确定费米能级。

7.3.4 杂质半导体

我们知道，半导体载流子的产生有两种机制，即杂质电离和从价带到导带的本征激发，两种机制永远是同时起作用，只是常有主次之分。在热平衡下，半导体处于不带电的状态，即

$$n + N_A f(E_A) = p + N_D [1 - f(E_D)] \quad (7.21)$$

上式称为电中性条件，式中 n 为导带电子浓度， $N_A f(E_A)$ 为受主能级 E_A 上的电子浓度，受主能级被电子占据时带负电，故等式左边为总的负电荷浓度， p 为价带空穴浓度， $N_D f(E_D)$ 为施主能级 E_D 上的电子浓度， $N_D [1 - f(E_D)]$ 即为电离施主浓度，方程右边即为总的正电荷浓度。

为简化计，我们假定一 n 型半导体 ($N_A = 0$) 中 N_D 足够大，以至于导带中的电子浓度 n 比价带中的空穴 p 大得多，因此可略去空穴 p ，式 (7.21) 简化为

$$n = N_D [1 - f(E_D)] \quad (7.22)$$

需要指出的是，施主的轨道运动状态最多只能容纳一个电子，也就是说，对于类氢施主，某种自旋状态的电子占据了该能级，便不可能有第二个具有另一种自旋状态的电子占据该能级，由于自旋简并，施主能级被电子占据的概率 $f_e(E_D)$

$$f_e(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{\frac{E_D - E_F}{k_B T}}} \quad (7.23)$$

将式 (7.15), 式 (7.23) 代入式 (7.22) 得

$$N_C e^{-(E_C - E_F)/k_B T} = N_D \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - E_F)/k_B T}} \right] \quad (7.24)$$

如果温度较低, N_D 足够大, $E_F - E_D \gg k_B T$, 由式 (7.24) 得

$$E_F = \frac{1}{2}(E_C + E_D) + \frac{1}{2} k_B T \ln \frac{N_D}{2 N_C} \quad (7.25)$$

将式 (7.25) 代入式 (7.15) 得

$$n = \left[\frac{N_D N_C}{2} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-E_D/2k_B T} \quad (7.26)$$

可见, 在这种情况下, 施主杂质电离很少, 在这种低温弱电离下, E_F 在 E_D 和 E_C 之间.

当温度足够高时

$$n = N_D [1 - f(E_D)] = \frac{N_D}{1 + 2e^{(E_F - E_D)/k_B T}} \quad (7.27)$$

用式 (7.15) 消去 E_F 得

$$\begin{aligned} \frac{2}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T} n^2 + n - N_D &= 0 \\ n &= \frac{-1 + \left[1 + \frac{8 N_D}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T} \right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{4}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T}} \end{aligned} \quad (7.28)$$

当温度足够高, N_C 和 $T^{3/2}$ 成正比, 有

$$\frac{8 N_D}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T} \ll 1$$

故

$$n = \frac{-1 + \left[1 + \frac{1}{2} \times \frac{8 N_D}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T} + \dots \right]}{\frac{4}{N_C} e^{(E_C - E_D)/k_B T}} \approx N_D \quad (7.29)$$

上式说明, 温度足够高时, 施主几乎全部都电离了. 将式 (7.29) 代入式 (7.15) 得

$$E_F = E_C - k_B T \ln \left[\frac{N_C}{N_D} \right] \quad (7.30)$$

表明施主浓度 N_D 愈高, 费米能级就越靠近导带底.

7.4 半导体的输运现象

7.4.1 非平衡载流子的复合

如果半导体处于热平衡时具有电子浓度 n_0 和空穴浓度 p_0 ，满足

$$n_0 p_0 = N_c N_v e^{-E_g/k_B T}$$

称为热平衡条件，上述关系并不意味着 n_0 必须与 p_0 相等，在一般情况下它们并不相等。在 n 型半导体中，电子浓度总是大于空穴浓度，因此电子称为多数载流子，简称多子；而把空穴称为少数载流子，简称少子。相反，p 型半导体中，空穴是多子；而电子是少子。

如果用频率 $\omega > E_g/h$ 的光照射 n 型半导体，价带中的电子将被激发至导带，在导带中产生附加的电子浓度 $\Delta n_0 = n - n_0$ ，并在价带中留下等量的附加空穴浓度 $\Delta p_0 = p - p_0$ 。通常把这些附加的电子浓度和空穴浓度称为非平衡载流子浓度。

非平衡载流子在数量上对多子和少子的影响是不相同的，例如，对于室温下电子浓度 $n_0 = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 n 型半导体，空穴浓度只有 10^4 cm^{-3} ，如果光照引入 10^{10} cm^{-3} 的非平衡载流子，虽然对电子的影响很少，但对空穴（少子）而言，浓度却增加了几个数量级。

光照引入非平衡载流子，破坏了半导体的平衡态。停止光照后，这些附加的非平衡载流子经过时间 τ 后通过复合作用将逐渐消失，半导体又从非平衡态逐渐过渡到平衡态。因此，其复合速率 R 也就是非平衡载流子浓度的减少率为 $-\frac{d(\Delta n)}{dt}$ ，可表示为

$$R = -\frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{\Delta n}{\tau} \quad (7.31)$$

可求出

$$\Delta n = (\Delta n)_0 e^{-t/\tau} \quad (7.32)$$

τ 称为非平衡载流子寿命，描述非平衡载流子平均存在的时间，是一个结构灵敏的参数，与材料的种类，缺陷、杂质含量以及样品的表面状态密切相关。

非平衡载流子的复合可分为直接复合和间接复合，直接复合发生在带与带间的电子与空穴对的复合，通常发生在直接带隙半导体中，可以通过发射光子（辐射过程）或将能量转移给另一个电子或空穴（俄歇过程），使电子从导带回到价带。而间接复合是通过能隙中的复合中心实现的，主要发生在间接带隙半导体中。

7.4.2 非平衡载流子的扩散

如果用 $h\nu > E_g$ 的光照射一均匀半导体，在表面会产生附加的非平衡载流子，从表面到体内形成载流子浓度梯度 $\frac{d(\Delta n)}{dx}$ 。由于浓度梯度的存在，电子将由浓度高的表面，向浓度低的体内扩散。电子扩散流密度为

$$J_e = -D_e \frac{d(\Delta n)}{dx} \quad (7.33)$$

D_e 称为电子的扩散系数，由于电子的扩散过程和复合过程同时进行，形成稳定分布时，其浓度分布应满足连续性方程

$$\frac{d}{dx} \left[D_e \frac{d(\Delta n)}{dx} \right] - \frac{\Delta n}{\tau_e} = 0 \quad (7.34)$$

第一项表示因扩散造成非平衡电子的积累，第二项为因复合而造成。方程的普遍解为

$$\Delta n(x) = Ae^{-\frac{x}{L_e}} + Be^{\frac{x}{L_e}} \quad (7.35)$$

引入边界条件， $x=0$ ， $\Delta n(0) = (\Delta n)_0$ 及 $x \rightarrow \infty$ ， $\Delta n \rightarrow 0$ 则有

$$\Delta n(x) = (\Delta n)_0 e^{-\frac{x}{L_e}} \quad (7.36)$$

表明光照产生的非平衡电子由于扩散和复合随距离增加而呈指数衰降。

$$L_e = \sqrt{D_e \tau}$$

L_e 称为电子的扩散长度，表示非平衡电子深入样品的平均距离。

将式 (7.34) 代入式 (7.31)，得

$$j_e = \Delta n \frac{D_e}{L_e} = \frac{D_e}{L_e} (\Delta n)_0 e^{-\frac{x}{L_e}} \quad (7.37)$$

$\frac{D_e}{L_e}$ 具有速度量纲，常称为扩散速度。

对于非平衡空穴，同样的讨论可得

$$j_p = \Delta p \frac{D_p}{L_p} = \frac{D_p}{L_p} (\Delta p)_0 e^{-\frac{x}{L_p}}, \quad L_p = \sqrt{D_p \tau} \quad (7.38)$$

7.4.3 半导体的导电率和迁移率

半导体中的载流子包括电子和空穴，电流是这两种载流子共同贡献的总和，即

$$J = \sigma E = n(-e)V_e + p(+e)V_h \quad (7.39)$$

其中， V_e 和 V_h 分别为在电场 E 作用下电子及空穴的漂移速度。

通常定义单位电场强度产生的漂移速度为迁移率 μ ，在同一电场作用下，电子和空穴尽管漂移方向相反，但带电的符号也相反，贡献的电流方向却是一致

的。因此两种载流子的迁移率可以定义为都是正的，即

$$\text{电子迁移率 } \mu_e = \left| \frac{-V_e}{E} \right|, \quad \text{空穴迁移率 } \mu_h = \left| \frac{-V_h}{E} \right| \quad (7.40)$$

而将式 (7.39) 方便地改写为

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_h) \quad (7.41)$$

表 7.2 室温下载流子的迁移率

晶 体	迁移率/(cm ² · V ⁻¹ · S ⁻¹)	
	μ_e	μ_h
金刚石	1 800	1 200
Si	1 300	500
Ge	4 500	3 500
InSb	77 000	750
InAs	33 000	460
InP	4 600	150
GaSb	4 000	1 400
PbS	550	600
PbSe	1 020	930
PbTe	1 620	750

从式 (7.41) 可以看出，宏观量 σ 取决于两个因素，载流子浓度和迁移率。因为电子和空穴的有效质量不相等，而散射机制亦不尽相同， μ_e 一般大于 μ_h ，表 7.2 是一些半导体的 μ_e 和 μ_h 的测定值，可供参考。

对于本征半导体，引用上节式 (7.19) 计算 n 和 p 的结果，可将导电率写为

$$\sigma = 2e \left[\frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right]^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} (\mu_e + \mu_h) \quad (7.42)$$

在掺杂的情况下，如果一种载流子浓度远大于另一种载流子浓度，这时主要是多子参与导电，式 (7.39) 简化为

$$\sigma = \begin{cases} ne\mu_e \\ pe\mu_h \end{cases} \quad (7.43)$$

迁移率是一个与电子，空穴所受的散射作用有关的量，散射越强，载流子平均自由运动时间 τ 就越短，迁移率就越小，反之，迁移率就越大。散射主要有如下两种：

(1) 晶格散射。由于晶格中原子的振动引起的载流子散射叫晶格散射，原子间振动按照波叠加原理可以分解为若干不同的基本波动，其中纵波才会使原子产生位移，引起体积的压缩和膨胀，从而引起能带的起伏，使载流子受到它的势场作用引起散射，而横波在单一极值能带中不起散射作用，但对于多极值的复杂能带结构，横波也会产生散射。

(2) 杂质散射。被电离的杂质作为正电中心或负电中心，可以改变载流子原有运动的方向和大小，被称为电离杂质散射，载流子在散射过程中的轨迹是以电离杂质为一个焦点的双曲线。

晶体中掺入杂质越多，载流子与电离杂质相遇而被散射的机会也越多，即随杂质浓度增加，散射也增加，而且当温度升高时，载流子运动加快，电离杂质散射作用越弱，浅能级的施主或受主杂质在室温下几乎可以全部电离。杂质散射包含离子散射和中性原子散射，对于离子散射，康威尔 (Conwell) 和外斯考夫

(Weisskopf) 采用类似于 α 粒子被原子核散射的模型, 用卢瑟福散射公式进行计算, 得到

$$\mu_e = \frac{\epsilon^2 m_e^* v^3}{2\pi n_i e^3} \left[\log \left(1 + \frac{\epsilon^2 m_e^* v^4}{4 e^2 n_i^{2/3}} \right) \right]^{-1} \quad (7.44)$$

式中, ϵ 代表晶体的介电常数, n_i 为杂质离子浓度, v 为电子速度, 因为对数因子虽然含有 V , 但变化慢, 影响小, 由此可得

$$\mu_e = bT^{3/2} \quad (7.45)$$

b 是与温度无关的常数.

7.4.4 半导体的霍尔效应

霍尔效应首先在金属中发现, 其机理我们在第 5 章已经讨论过了. 在半导体中由于载流子浓度较低, 效应更显著, 而且能对半导体的分析提供重要的依据.

当载流子只是电子或空穴时, 霍尔系数为

$$R_e = -\frac{1}{ne} \quad (7.46)$$

$$R_h = \frac{1}{pe} \quad (7.47)$$

可以证明, 对于电子和空穴同时存在时, 霍尔系数 R_H 可表示成

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2} \quad (7.48)$$

对于不含杂质的本征半导体, $n=p$, 因此霍尔系数可表示为

$$R_H = \frac{\mu_h^2 - \mu_e^2}{pe(\mu_h + \mu_e)^2} \quad (7.49)$$

在一般情形下, 空穴迁移率 μ_h 总小于电子迁移率 μ_e , 因此本征半导体的 R_H 一般也是负的.

7.4.5 量子霍尔效应

根据式 (5.108), 将霍尔电压写为

$$V_H = \frac{1}{ne} \frac{IB}{d} \quad (7.50)$$

式中, I 为电流, d 为磁场方向上的样品厚度. 则可得霍尔电阻的表达式

$$R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{B}{ned} \quad (7.51)$$

1980 年, 德国学者冯·克利青 (Von Klitzing) 等人测量了 Si MOSFET 反型层中二维电子气系统中的电子在 15 T 强磁场和低于液 He 温度下的霍尔电压 V_H , 沿电流方向电势差 V_p 与栅压 V_c 的关系. 发现在一定条件下, MOSFET

的霍尔电阻可表示为

$$R_H = \frac{R_k}{i} \quad (7.52)$$

式中, i 为整数, 也就是说, 霍尔电阻是量子化的. 而 R_k 只决定于基本物理常数

$$R_k = \frac{h}{2e} = 25\,812.807 \text{ } (\Omega) \quad (7.53)$$

称为“冯·克利青常量”, 式 (7.52) 即为著名的整数量子霍尔效应, 因为这一重大发现, 冯·克利青荣获 1985 年诺贝尔物理学奖. 劳克林 (Laughlin)、施特默 (Stormer) 和崔琦 (Tsui) 还进一步发现了分数量子霍尔效应, 获得了 1998 年诺贝尔物理学奖.

7.5 pn 结

7.5.1 pn 结的能带结构

把一块 p 型半导体和一块 n 型半导体 (材料直接接触不能达到原子间距, 故多采用合金或离子注入等方法) 结合在一起, 在其交界处就形成了 pn 结, pn 结按其杂质分布情况可分为突变结和缓变结, 在突变结中, 两边的掺杂浓度是常数, 但在界面处导电类型发生突变; 而缓变结的杂质分布是通过结面缓慢变化. 在 pn 结中, n 型区的电子和 p 型区的空穴向对方扩散, 结果在 p 区一侧出现了一个负电荷区, 在 n 区一侧出现正电荷区, 如图 7.8 (a) 所示. 通常把 pn 结附近电离施主和电离受主所带电荷称为空间电荷, 它们所在的区域称为空间电荷区, n 区和 p 区之间将形成内建电场. 由于 n 型半导体和 p 型半导体的费米能级位置不同, 如图 7.8 (b) 所示, 在接触过程中, 将引起电子从费米能级高的 n 区向费米能级低的 p 区转移, 平衡时达到统一的费米能级, 如图 7.8 (c); 这时 p 区能带相对于 n 区能带升高了 $(E_F)_n - (E_F)_p$, 这一能带弯曲对 n 区的电子和 p 区的空穴都是势垒, 且势垒高度就是 $(E_F)_n - (E_F)_p$, 因此

$$eV_D = (E_F)_n - (E_F)_p \quad (7.54)$$

V_D 称为 pn 结的接触电势差, 值得注意的是, 能带图是对电子画的, 由于电子带负电. 因此电势越高的地方能量就愈低, n 区带正电具有较高的电势, 在能带图中的位置却比 p 区低.

下面我们以突变结为例来计算接触电势差 V_D , 设 n 区的电子浓度和 p 区的空穴浓度为 n_n^0 和 p_p^0 , 有

$$\begin{aligned} n_n^0 &= N_c e^{-[E_c - (E_F)_n]/k_B T} \\ p_p^0 &= N_v e^{-[(E_F)_p - E_v]/k_B T} \end{aligned}$$

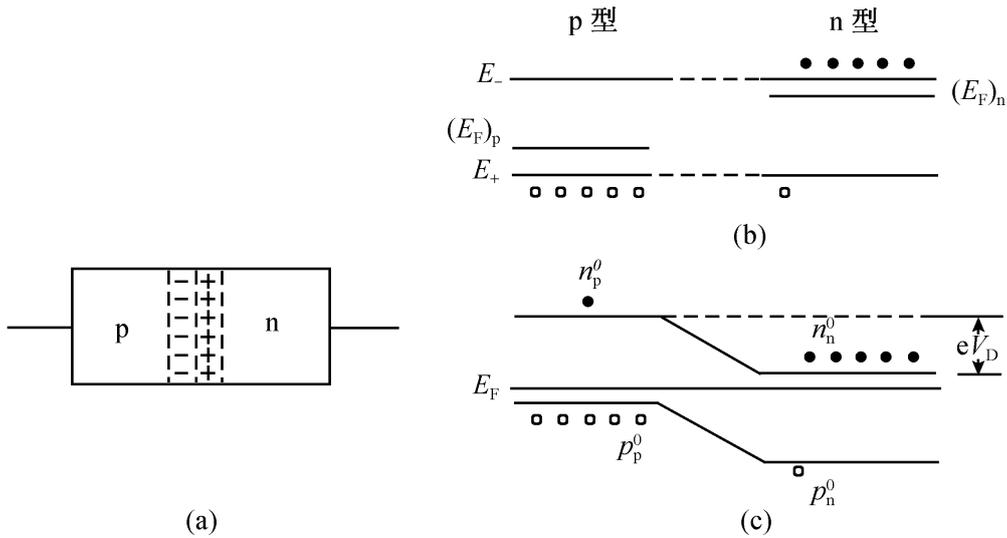


图 7.8 pn 结势垒形成的示意图

两式相乘得

$$n_n^0 p_p^0 = n_i^2 e^{eV_D/k_B T} \quad (7.55)$$

在杂质全电离的情况下 $n_n^0 = N_D$, $p_p^0 = N_A$, N_A 和 N_D 分别为受主浓度和施主浓度, 因此, 由上式

$$V_D = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (7.56)$$

从式 (7.56) 可见, 接触电势差 V_D 与杂质浓度 N_A , N_D 有关.

7.5.2 pn 结的伏安特性

上节已经讲过, pn 结中 n 区的电子和 p 区的空穴将向对方扩散, 形成扩散电流, 同时破坏两区的电中性而形成方向由 n 区指向 p 区的内建电场, 在内建场的作用下, 在 pn 结中产生电子和空穴的漂移电流, 漂移电流和扩散电流方向相反, 在热平衡时, 两者相互抵消, pn 结中无电流流过. 我们以突变结为例, 未加电压前, 结处在平衡态, 如图 7.8 (c). 当施加正向电压 (p 区为正) V 后, pn 结势垒高度下降为 $e(V_D - V)$, 参见图 7.9 (b). 这时电子将由 n 区扩散到 p 区, 使边界处 p 区一侧的电子浓度由 n_p^0 增加到 n_p .

$$n_p = n_n^0 e^{\frac{e(V_D - V)}{k_B T}} \quad (7.57)$$

利用式 (7.55) 得

$$n_p = n_p^0 e^{\frac{eV}{k_B T}} \quad (7.58)$$

$$\Delta n_p = n_p - n_p^0 = n_p^0 (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.59)$$

注入的非平衡子载流子 (少数), 要向 p 区及 n 区扩散, 电子的扩散流密度为

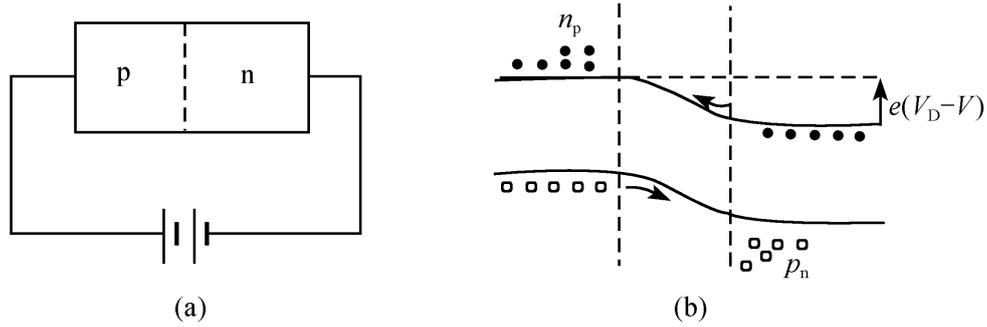


图 7.9 施加正向电压时 pn 结的能带图

$$i_e = \Delta n_p \frac{D_e}{L_e} = n_p^0 \frac{D_e}{L_e} (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.60)$$

类似地，可得出空穴的扩散流密度

$$i_p = \Delta p_n = \frac{D_p}{L_p} = p_n^0 \frac{D_p}{L_p} (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.61)$$

式中， D_e ， L_e ， D_p ， L_p 分别表示电子和空穴的扩散系数及扩散长度，所以，在外加正向电压的作用下，流过 pn 结的总电流密度应是

$$j = e(i_e + i_p) = e \left[n_p^0 \frac{D_e}{L_e} + p_n^0 \frac{D_p}{L_p} \right] (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.62)$$

可见正向电流随电压以指数的形式增长。

当施加反向电压 V_r 时，pn 结势垒高度将由 eV_D 增加到 $e(V_D - V_r)$ ，势垒边界 n 区一侧的空穴被强电场拉向 p 区，而 p 区一侧的电子则被拉向 n 区，因为 $e\frac{V_r}{k_B T} < 1$ ，所以 Δn_p 为负，反向电压的作用可以看成是非平衡少数载流子的抽出或负注入。显然式 (7.62) 同样也适用于反向电压作用下产生反向电流，即

$$j_r = e \left[n_p^0 \frac{D_e}{L_e} + p_n^0 \frac{D_p}{L_p} \right] (e^{\frac{eV_r}{k_B T}} - 1) \quad (7.63)$$

当 $-V_r \gg kT/e$ 时， $e\frac{eV_r}{k_B T} \approx 0$ 。注意到室温 $k_B T \approx 0.026 \text{ eV}$ ，只需 $|V_r| > 50 \text{ mV}$ ，

式中的指数项已可近似地忽略，因此

$$j_r \approx - e \left[n_p^0 \frac{D_e}{L_e} + p_n^0 \frac{D_p}{L_p} \right] \quad (7.64)$$

即反向电流随反向电压的增加很快趋向饱和，如图 7.10 所示。令

$$j_0 = e \left[n_p^0 \frac{D_e}{L_e} + p_n^0 \frac{D_p}{L_p} \right] \quad (7.65)$$

常称 j_0 为反向饱和电流密度。

当反向电压增大到某一值 V_B 时，反

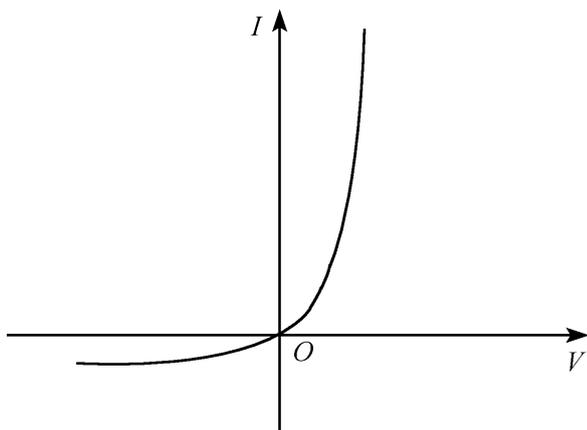


图 7.10 pn 结电流-电压特性

向电流突然增大，这种现象叫做 pn 结的击穿， V_B 叫击穿电压，pn 结的击穿主要有隧道击穿、雪崩击穿和热击穿 3 种。

值得注意的是，在 pn 结施加正向电压和反向电压时流过的正反向电流大小是不一样的，原因在于施加反向电压时，流过 pn 结的电流主要是漂移电流，而电子漂移电流是由 p 区流向 n 区；空穴漂移电流由 n 区流向 p 区，但 p 区的电子和 n 区的空穴是少数，它们的浓度很小。因此即使外加反向电压很大，反向电流仍很小。而施加正向电压时正好相反，载流子的扩散作用占优势，电子源源不断地从 n 区向 p 区扩散，空穴也不断从 p 区向 n 区扩散，形成显著的正向电流，因此 pn 结具有单向导电性，利用这一特性，可作为将交变电流变为直流电流的整流器。

7.5.3 异质结

前面讨论的 pn 结是在一块半导体单晶中用掺杂的办法做成两个导电类型不同的部分，一般 pn 结的两边是用同一种材料做成的（如硅、锗及砷比镓等），所以称为“同质结”。由两种不同的半导体材料形成的结称为“异质结”，结两边的导电类型由掺杂来控制，掺杂类型相同的称“同型异质结”，如 nN 或 pP 结（为了叙述清楚，我们用大写字母 N, P 来表示异质结中禁带宽度较大的材料的导电类型，用小写字母 p, n 来表示禁带宽度较小的材料的导电类型）。掺杂类型不同的称为“异型异质结”，如 nP 或 Pn 结。

半导体异质结的能带图是分析异质结构特性的重要基础，它表示的是异质结界面两侧的导带最低极值和价带最高极值的能量随坐标的变化，图 7.11 表示两种不同禁带宽度的半导体在未组成异质结前的能带图，最上面的横线代表真空能级，它表示电子跑出半导体进入真空中所必须具有的最低能量，真空能级对所有材料应是相同的。导带底的电子要跑出体外必须增加的能量称为电子亲和势 X ，这个量因材料不同而异，当它们组成异质结时，如图 7.12。导带边的能量差为

$$\Delta E_c = x_1 - x_2 \quad (7.66)$$

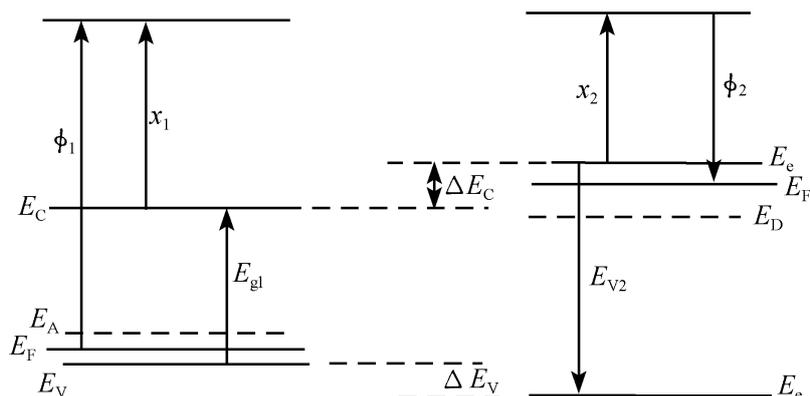


图 7.11 未组成异质结前半导体的能带图

称为安德森定则， ΔE_c 称为“导带断续”或“导带偏移”。

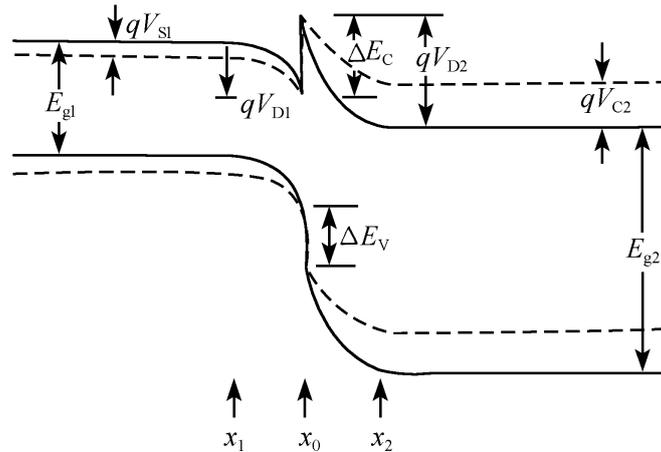


图 7.12 理想 pN 突变异质结的能带图

价带底的位置差为

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c \quad (7.67)$$

7.5.4 异质结在半导体器件中的应用

1. 提高少子“注入比”

我们把总电流中电子电流与空穴电流之比称为电子的注入比，下面用同质 PN 结为例进行讨论，当 PN 结加正偏压 V 时，由式 (7.62) 可得

电子电流密度

$$j_e = e \frac{D_e}{L_e} n_p^0 (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.68)$$

空穴电流密度

$$j_p = e \frac{D_p}{L_p} p_n^0 (e^{\frac{eV}{k_B T}} - 1) \quad (7.69)$$

$$n^0 p^0 = \sqrt{N_c N_v} e^{-E_g/k_B T} \quad (7.70)$$

同质 PN 结

$$\text{注入比} = \frac{D_e L_p n_p^0}{D_p L_e p_n^0} = \frac{D_e L_p N_D}{D_p L_e N_A} \quad (7.71)$$

对于异质 PN 结

$$\text{注入比} = \frac{D_e L_p n_p^0}{D_p L_e p_n^0} = \frac{D_e L_p N_D}{D_p L_e N_A} e^{\frac{(E_g)_N - (E_g)_P}{k_B T}} \quad (7.72)$$

可以看出，注入比与掺杂浓度及带隙差有关，如果 N 型区带隙宽度 $(E_g)_N$ 大于 P 型区带隙宽度 $(E_g)_P$ ，即使在两边掺杂浓度相差不多时，也可以获得很高的注入比。采用这样结构的异质结可以提高晶体管的电流放大系数、激光器的注入效率和阈值电流。

2. 窗口效应

利用 pn 结可以制作太阳能电池，当能量大于半导体能隙宽度 E_g 的光入射至 pn 结势垒区时，电子由价带激发到导带产生电子-空穴对，在内建场的作用下很快分离并产生光生电动势。在同质结中，入射光到达势垒之前常被势垒区一侧的半导体吸收而衰减，影响太阳能电池效率。而对异质结，如果入射光满足

$$E_{g2} < h\nu < E_{g1}$$

则入射光在宽带隙半导体中不会被吸收，也就是说，宽带隙半导体对入射光起到“窗口作用”，使它可以无衰减地到达异质结势垒区，从而提高太阳能电池的转换效率如图 7.13 所示。

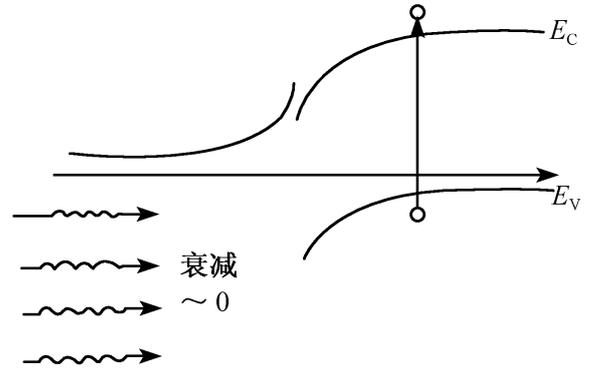


图 7.13 异质结的窗口效应

3. 调制掺杂提高载流子迁移率

近年来异质结的一个重要发展就是调制掺杂的异质结构的出现，用分子束外延的方法交替生长 GaAs 和 $Al_xGa_{1-x}As$ 薄层，在宽带隙的 $Al_xGa_{1-x}As$ 中掺以施主杂质，而在窄带隙的 GaAs 层中不掺杂，称为调制掺杂。由于宽带隙材料的导带边比窄带隙的高，宽带隙 $Al_xGa_{1-x}As$ 中的电子将流向窄带隙的 GaAs 中，使导带电子与电离的施主杂质在空间位置上相互分离。只要 $Al_xGa_{1-x}As$ 层足够薄，其中的电子是可以完全耗尽的。由于窄带隙材料中不存在电离杂质，因此电子在窄带隙中运动时可避免电离杂质的散射，从而大幅度地提高电子的迁移率。

近年来，对于半导体异质结的研究，无论是理论上或是应用上都取得了很大进展，二维电子气、调制掺杂、量子阱及超晶格的研究成就为半导体异质结增添了许多全新的物理内容。异质结晶体管、高电子迁移率器件、异质结激光器、量子阱和超晶格器件、以及异质结太阳能电池在集成电路、集成光学、光通信及新能源领域有着重要的应用前景，半导体异质结已成为当前迅速发展的重要领域。

7.5.5 金属-半导体接触

在半导体片上淀积一层金属，形成紧密的接触，称为金属-半导体接触。下面只考虑最重要的两种类型接触的导电机理。一类是半导体掺杂浓度较低的肖特基势垒二极管（简称 SBD）；另一类是半导体掺杂浓度很高的欧姆接触。

1. 肖特基势垒二极管

我们用 n 型半导体与一个功函数比它大的金属 B 接触，如图 7.14 所示。由于 $W_B > W_n$ ，电子将从 n 型半导体流向金属，平衡时金属表面因多于电子而带负电，半导体表面缺少电子而带正电，自建场方向由半导体指向金属，这时，金属

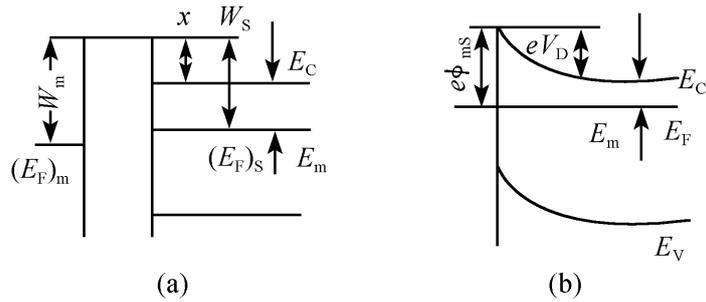


图 7.14 金属和 n 型半导体接触能带图 ($W_m > W_s$)
(a) 接触前; (b) 接触后

和半导体有统一的费米能级，接触电势差决定于金属和半导体的功函数之差。

$$eV_D = W_m - W_s$$

电子从半导体跑到金属，和自建场方向相反，需要越过一势垒 eV_D ，在空间电荷区存在的这一势垒称为表面势垒或肖特基势垒。半导体中电子势垒的高度为 eV_D ，而金属的势垒高度为

$$e\phi_{ms} = eV_D + (E_c - E_F) \tag{7.73}$$

当加正向偏压时，半导体方面势垒下降为 $e(V_D - V)$ ，而金属势垒不变，所以半导体发射到金属的电子数目增加，正向电流密度随正向偏压 V 按指数迅速增长。

当加反向偏压时，自建场增强，而金属势垒 $e\phi_{ms}$ 不变，形成反向电流，当反向电压增大到一定值，反向电流趋于饱和值。

肖特基二极管是利用多数载流子工作的器件，没有少数载流子的影响，比 pn 结二极管有更好的高频特征。可以作为快速开关二极管、微波混频管和微波变容二极管和其他种类组合器件。

2. 欧姆接触

欧姆接触是一种金属和半导体的接触，其接触电阻与半导体的体电阻或展开电阻相比可以忽略。当半导体器件加电压时，这种接触的电压降远小于器件任何作用区的电压降，电流-电压特性在正反两个方向都呈线性。研究表明，金属同高掺杂浓度半导体的接触，或具有低的接触势垒高度的金属和半导体的接触可以形成欧姆接触。

7.5.6 光伏效应与太阳电池

如果我们用能量 $h\nu > E_g$ 的光照射半导体，价带上的电子将被激发到导带，形成电子空穴对。若用某种方法（如 pn 结势垒、肖特基势垒、异质结势垒等）使电子和空穴分离，则有电压产生，并有电流在外电路中流动，这就是光生伏特效应的原理，太阳电池正是利用的这种效应，因此太阳电池又称光伏（photo voltaic, PV）器件。

图 7.15 是太阳电池的等效电路图，图中把光照的 pn 结看作一个恒流源与理想二极管并联，恒流源的电流即为光生电流 I_L ，流过理想二极管的电流即为漏电流 I_D ， R_s 为电池的串联电阻， R_{SH} 为并联电阻， R_L 为负载电阻，根据等效电路图，可得太阳电池的伏安特性方程为

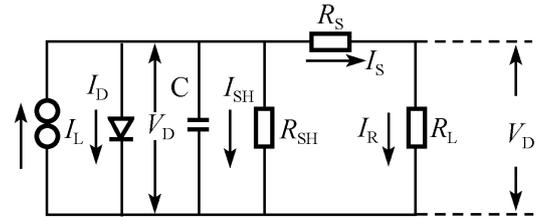


图 7.15 太阳电池等效电路图

$$I = I_L - I_D - I_{SH} = I_L - I_0 \exp\left[\frac{e(V + IR_s)}{A k_B T} - 1\right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (7.74)$$

其中 I_0 为二极管反向饱和电流， A 为二极管理想因子， k_B 为玻尔兹曼常量， T 为绝对温度。

如果串联电阻非常小，旁路电阻非常大，则 R_L 开路时， $I=0$ ，开路电压 V_{oc} 为

$$V_{oc} = \frac{A k_B T}{e} \ln\left[\frac{I_L}{I_0} + 1\right] \quad (7.75)$$

若 R_L 短路时， $V=0$ ，因此

$$I_{sc} = I_L \quad (7.76)$$

光电流等于短路电流，它与入射光的光强及器件的面积成正比，由式 (7.75) 可以看出，开路电压与入射光的光强的对数成正比，与器件面积无关，与串联的数目成正比。

在最大功率点 P_m ($= I_m V_m$) 处，有

$$\left[1 + \frac{e V_m}{A k_B T}\right] \exp\left[\frac{e V_m}{A k_B T}\right] = \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \quad (7.77)$$

$$I_m = \frac{e V_m I_0}{A k_B T} \exp\left[\frac{e V_m}{A k_B T}\right] \quad (7.78)$$

转换效率 η 为

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{sc} FF}{P_{in}} \quad (7.79)$$

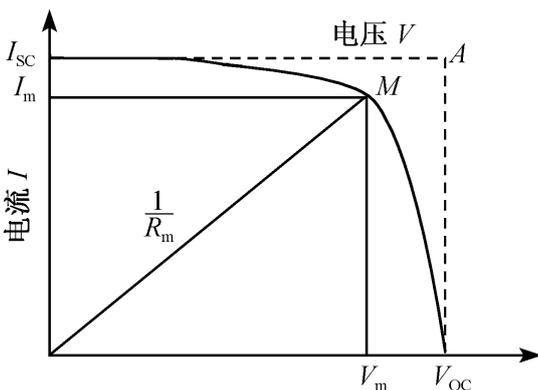


图 7.16 太阳电池伏安特性曲线

填充因子 FF 为

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (7.80)$$

图 7.16 是太阳电池的伏安曲线，由伏安曲线可得出太阳电池的开路电压、短路电流、填充因子、最大功率点及转换效率等性能参数。

很早就开始了太阳电池的研究。1883

年，Fritts 研制出了 Se/CuO 光电池，但转换效率很低，只能用作光电探测。1954 年，贝尔实验室制备出了第一块实用的硅太阳电池，转换效率达 6%。20 世纪 70 年代出现能源危机，人们开始重新定位能源供应问题，太阳电池的地面应用被提上了日程，许多国家先后制定了地面太阳能计划，各种太阳电池的研究迅猛发展，包括单晶硅太阳电池、多晶硅太阳电池、非晶硅太阳电池为代表的硅系列；砷化镓、磷化铟、铜铟硒、碲化镉为代表的化合物半导体系列以及有机半导体薄膜太阳电池等；还开展了对叠层太阳电池、多量子阱太阳电池、多带隙半导体太阳电池等新型太阳电池的研究。世界上已有不少公司太阳电池的生产能力超过 10 兆瓦 (MW)。

我国的太阳电池发展也十分迅速，建立了单晶硅太阳电池，多晶硅太阳电池，非晶硅太阳电池生产线，一些新型太阳电池的研究也取得了很大进展，表 7.3 是我国报道的部分新型太阳电池的研究成果。

表 7.3 我国研制的部分新型太阳电池

	单 位	电池种类	效率/%	报导时间
1	中国科学院半导体所	单结非晶硅薄膜太阳电池	11.19(1 cm ²)	1990.12
2	华中科技大学	三结叠层非晶硅薄膜太阳电池	11.48(0.15 cm ²)	1990.12
3	中国科学院等离子所	染料敏化纳米太阳电池	9 (小面积)	2000.3
4	北京太阳能所	模拟非硅衬底多晶薄膜太阳电池	10.21(1.07 cm ²)	2000.10
5	四川大学	CdTe 多晶薄膜太阳电池	13.38(0.502 cm ²)	2003.3
6	南开大学	铜铟硒多晶薄膜太阳电池	12.13(1 cm ²)	2004.1

随着太阳电池研究开发的不断进展，生产成本不断下降，光伏技术将逐步由农村、偏远地区向城市推进，光伏发电将走进城市的千家万户。另外，随着航天技术和微波输电技术的发展，建立空间太阳能电站的设想可望实现，它将成为人类大规模利用太阳能的一种有效途径。

7.6 半导体超晶格

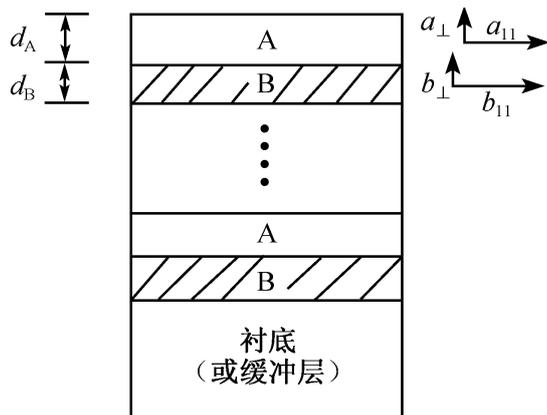


图 7.17 超晶格示意图

超晶格又称人造晶格，是近年来迅速发展起来的。1969 年，美国 IBM 公司的江崎和朱肇祥提出了超晶格的概念，它是按特定设计的能带结构，用分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学气相沉积 (MOCVD) 等技术将两种不同组分或不同掺杂的半导体超薄层交替生长在衬底上，在外延生长方向形成附加的晶格周期性，叫超晶格，如图 7.17。

每一薄层的厚度一般为几十 \AA 至 100\AA ，可多至几十、几百层。这种材料呈现出一系列新的物理性质，如量子尺寸效应、室温激子非线性光学效应、迁移率增强效应、量子霍尔效应和共振隧穿效应等。可用于研制各种结构新颖、性能优良的半导体光电子、超高速和微波器件。

半导体超晶格分为组分超晶格和掺杂超晶格两大类：组分超晶格指不同材料长在同一块单晶上的大量重复相间的薄层，每一层的厚度都很小，可以和电子的德布罗意波长相比，图 7.18 中是两种组分超晶格的能带图，图 7.18 (a) 所示的结构和多量子阱相似，其唯一的差别是超晶格中势垒的厚度也很小，相邻势阱中的电子波函数可以互相耦合，因而原来在多量子阱中分立的能级 E_n 将扩展成能带。能带的位置和宽度与势阱的深度、宽度及势垒的厚度有关，这种超晶格常称为 I 型超晶格，GaAs-AlGaAs 超晶格属于这一类。在这种结构里，电子势阱和空穴势阱都位于同一种材料中，即位于窄带隙材料 GaAs 中。而在图 7.18 (b) 所示的结构中虽然也形成电子势阱和空穴势阱，但它们不在同一种材料中，因而电子和空穴在空间上是分离的，这种超晶格称为 II 型超晶格。如果两种材料的能带相对位置使它们的禁带完全错开，一种材料的价带和另一种材料的导带将部分重叠，电子在不重叠部分仍像图 7.18 那样组成能带，而在重叠部分可以自由运行，如图 7.19 所示。这种超晶格称为 II 型交错超晶格，GaSb-InAs 超晶格即属于这一类。

掺杂超晶格是由材料相同但掺杂类型不同的大量重复相间的薄层生长在同一块单晶上所形成，可以把掺杂超晶格看成是大量 pn 结的重复，其周期比空间电荷区的宽度小得很多，因而全部 pn 结都是耗尽的，并且 p 区和 n 区的总电荷数要达到平衡。和组分超晶格不同，掺杂超晶格能带的弯曲完全由势能引起，其能带如图 7.20 所示。改变掺杂的程度和各层的厚度，可以调节超晶格的能带结构

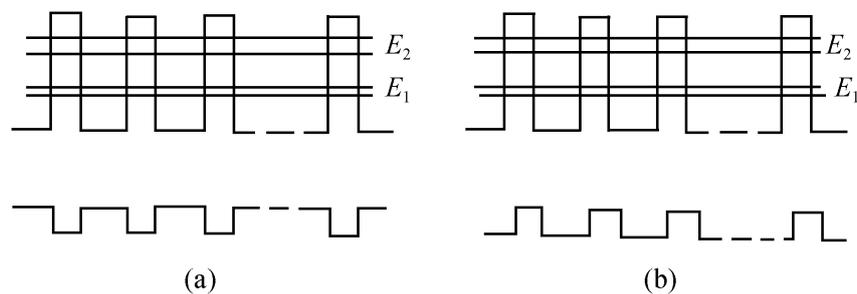


图 7.18 组分超晶格的能带图

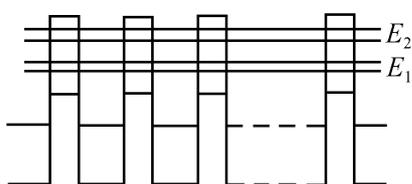


图 7.19 II 型交错组分超晶格的能带图

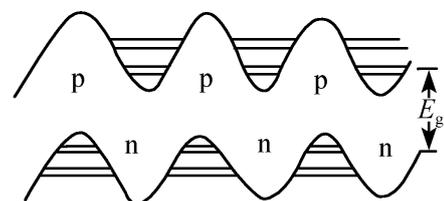


图 7.20 掺杂超晶格的能带图

和其他性质。

组分超晶格和掺杂超晶格在物理性质上和器件应用上有许多重要的差别。

超晶格中除了原有的晶格周期性势场之外，还存在一个人为的周期大得多的周期性势场。

若将垂直于界面的方向取作 z ，则电子在平行于两种材料界面的 xy 平面内的运动并不受影响。对于导带中的电子，其能量可表为

$$E(k) = E(k_x, k_y) + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2) \tag{7.81}$$

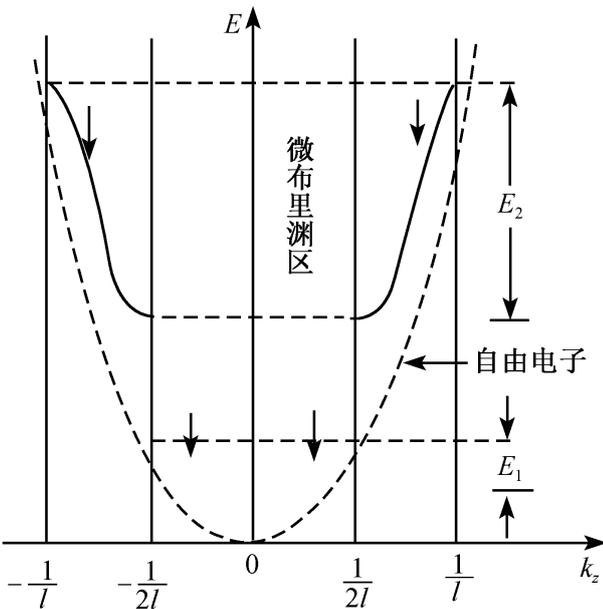


图 7.21 超晶格的 E_z-k_z 关系曲线

式 (7.81) 表明，在 xy 平面内，电子的动能仍是准连续的，而在垂直于界面的 z 方向，电子的能量取决于附加的一维周期势。

在第 6 章中，我们将晶体中电子的运动简化为电子在周期性势场中运动。在超晶格中，原来抛物线型的能带会分裂成许多子带，称之为布里渊区的折叠，图 7.21 中的虚线表示近自由电子的抛物线型能带，而实线所代表的超晶格能带明显地为非抛物线型。子带中的电子在此周期势场方向的外加势场作用下，加速通过 $E-k$ 曲线上的 $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = 0$ 的点，此时

$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ 变号，电子从正有效质量变为负有效质量，从而获得负阻效应。另外，电子还有可能到达微小布里渊区的边界出现布洛赫振荡效应，其振荡频率高达 1 000 GHz。

超晶格半导体材料的出现具有十分重要的意义，也具有广阔的用途，下面略举两例。

(1) 量子阱激光器。将半导体激光器的有源层做成多量子阱结构，利用量子约束效应在有源层中形成量子能级。用这些量子能级间的电子跃迁支配激光器的受激辐射。这种激光器具有超低阈值电流、窄的线宽、以及阈值电流的低温灵敏性等。

(2) 光电探测器。用超晶格（量子阱）结构提高量子效率、响应时间和集成度是近年来光电探测器取得的最大进展之一，图 7.22 示出采用气态源 MBE 方法生长的具有梯度超晶格结构的 InGaAs MSM 光电探测器结构。其异质界面上的梯度超晶格结构由 9 个周期的梯度晶格构成，每个周期中两种不同材料的厚度

比例由 1 : 9 到 9 : 1 渐变, 最薄的外延层厚度仅为 0.6 nm (约两个原子层), 达到了很好的缓变效果. 与不采用梯度超晶格的外延材料相比, 由于切换生长源要比连续改变生长源的强度更方便, 且在生长超薄层材料方面具有优势, 因此可以生长出所需的梯度超晶格结构.



图 7.22 梯度超晶格结构 InGaAs MSM 光电探测器示意图

另外, 超晶格可作成极低功率的光双稳器件, 高电子迁移率晶体管等, 在这种新结构材料中, 人们可以在原子尺度上人工设计和改变材料的结构、参数和组分, 改变材料的能带结构和物理性能, 使半导体器件的设计和制造由原先的“杂质工程”发展到“能带工程”. 近年来又发展了化学束外延 (CBE) 和原子层外延 (ALE) 等技术, 以超晶格微结构材料为核心研制的具有新颖结构和优良性能的新型半导体器件大量出现, 开拓了新一代的半导体科学技术, 而超晶格微结构材料的新物理效应的研究则是当今凝聚态物理学中最重要的一个前沿研究领域.

习 题

- 7.1 说明类氢杂质能级以及电离能的物理意义, 为什么受主能级, 施主能级分别位于价带之上或导带之下.
- 7.2 在半导体中, 空穴往往比电子重, 其迁移率也比电子小, 为什么?
- 7.3 设晶格常数为 a 的一维晶格, 导带底及价带顶附近的能量分别为

$$E_c(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{3m_0} + \frac{\hbar^2 (k - k_1)^2}{m_0}$$

$$E_v(k) = \frac{\hbar^2 k_1^2}{6m_0} - \frac{3\hbar^2 k^2}{m_0}$$

其中 m_0 为电子质量, $k_1 = 2\pi/a$, $a = 3.14 \text{ \AA}$. 试求

- (1) 禁带宽度;
- (2) 导带底及价带顶电子有效质量;
- (3) 价带顶电子跃迁到导带底时准动量的变化.

7.4 设有两个价带, 带顶在 $k=0$ 且能量相等, 带顶空穴有效质量有以下关系: $m_h = 3m_e$, 试定性画出两者的 $E-k$ 关系图.

7.5 在 300 K 时, 锗的本征电阻率为 $0.47 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$, 如果电子和空穴的迁移率分别为 $0.36 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $0.17 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$. 试求本征样品中电子的浓度.

7.6 InSb 的电子有效质量 $m_e = 0.015 m_0$, 介电常数 $\epsilon = 18$, 晶格常数 $a = 6.479 \text{ \AA}$. 试计算

- (1) 施主电离能;
- (2) 基态的轨道半径;
- (3) 若施主均匀分布, 相邻杂质的轨道之间发生交叠时, 掺有的施主杂质浓度应高于多少?

7.7 证明半导体的霍尔系数为

$$R = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}$$

式中, n , p 分别为电子与空穴的浓度, μ_e , μ_h 为电子与空穴的迁移率.

7.8 测量 Si 的电导率表明, 在本征范围内电导率随温度变化关系为 $\sigma = \sigma_0 \exp(-6493/T)$. 试计算 Si 的禁带宽度.

7.9 设一个 n 型半导体导带电子的有效质量 $m_e^* = m_0$, 求 300 K 时, 使费米能级 $E_F = \frac{1}{2}(E_c + E_v)$ 的施主浓度. 设此时施主的电离很弱.

7.10 在室温下, 对某一 pn 结二极管加 0.15 V 的反向偏压时, 流过 pn 结的电流为 $5 \mu\text{A}$, 试计算加同样大小正向偏压时的电流.

第 8 章 固体的磁性

磁性质是固体的重要性质之一，人类社会对固体磁性质的认识和应用有悠久的历史，如中国古代发明的“司南”（指南针），以及在此基础上加以改进，被广泛用于航海事业上的罗盘等。

对固体磁性的研究作为一门科学，到 19 世纪前半期得以发展。如奥斯特（Oersted）在 1820 年发现的电流的磁效应，揭示了电与磁的联系。1820 年末，安培（Ampère）在环形电流磁效应的实验基础上，提出了著名的“分子电流”假说，预言了原子和物质的磁性的现代电子理论，奠定了现代磁学的理论基础。1831 年，法拉第（Faraday）发现了电磁感应定律，揭示了电与磁的内在联系。麦克斯韦（Maxwell）进一步发展了法拉第的思想，用数学的形式建立起描述电磁联系的严密的电磁场理论，即麦克斯韦方程组。法拉第通过实验确定了固体的抗磁性和顺磁性，居里（Curie）进一步研究了抗磁性和顺磁性与温度的关系，朗之万（Langevin）利用拉莫尔（Larmor）进动和洛伦兹电子理论，对上述两种磁学现象作出了解释。

对固体磁性的认识直接涉及物质结构的基本研究。在原子物理学和量子力学的基础上，对“分子电流”有了深刻的认识，同时确立了电子的自旋磁矩，为固体磁性的新理论奠定了基础。现代科学技术的高速发展，实验物理技术提供的新的条件，推动了铁磁性、亚铁磁性、反铁磁性等基本理论研究。

固体磁性涉及十分广泛的领域，本章着重介绍有关的基本知识。

8.1 原子的磁矩

原子的磁矩是固体磁性的基础，按照原子理论，孤立原子的磁矩来源于电子绕原子核运动的轨道磁矩、电子的自旋运动的自旋磁矩以及原子核的磁矩。

8.1.1 原子的磁矩

1. 电子轨道运动的磁矩

为简单起见，讨论一个电子绕原子核作轨道运动的情形，如图 8.1 所示。设电子以角速度 ω 绕原子核作轨道运动，形成半径是 r 的一个圆周轨道，轨道的面积 $A = \pi r^2$ ，因为电子具有电荷 $-e$ ，电子的轨道运动相当于一个环形电流

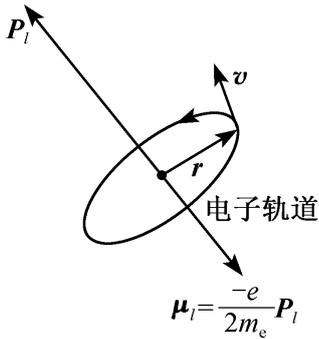


图 8.1 电子的轨道运动

$$i = -\frac{e}{T} = -\frac{e\omega}{2\pi} \quad (8.1)$$

其中， T 是电子轨道运动的周期， $T = \frac{2\pi}{\omega}$ 。

根据磁矩的定义，环形电流 i 产生的电子轨道磁矩大小为

$$\mu_l = iA = -\frac{e\omega}{2\pi}(\pi r^2) = -\frac{1}{2}e\omega r^2 \quad (8.2)$$

电子的质量是 m_e ，则电子轨道运动具有的轨道角动量

$P_l = r \times m_e v$ ，其大小为

$$P_l = m_e r v = m_e r(\omega r) = m_e \omega r^2 \quad (8.3)$$

式中， r 为矢径， v 为切线速度。由于电子轨道磁矩的方向与轨道角动量的方向相反，由式 (8.2) 和式 (8.3) 可得

$$\mu_l = -\frac{e}{2m_e} P_l \quad (8.4)$$

令

$$\gamma_l = \frac{e}{2m_e} \quad (8.5)$$

称为轨道的旋磁比，式 (8.4) 改写为

$$\mu_l = -\gamma_l P_l \quad (8.6)$$

上式表明，电子轨道运动的轨道磁矩数值上正比于轨道角动量，但方向相反。

下面引入量子理论的结论。根据量子理论，原子内电子的运动状态由量子数 (n, l, m_l, s) 描写，其中轨道角动量由量子数 l 给出

$$P_l = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (8.7)$$

l 的可能值为 $l=0, 1, 2, \dots, n-1$ 。

将式 (8.7) 代入式 (8.6)，可得量子理论描述的电子轨道运动的磁矩

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (8.8)$$

令

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.273 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \quad (8.9)$$

称为玻尔磁子 (Bohr magneton)，可以作为磁矩的单位。式 (8.8) 可改写为

$$\mu_l = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (8.10)$$

轨道角动量是空间量子化的，因此，轨道运动的磁矩在外磁场方向的投影是不连续的，只能取一组确定的离散值，由磁量子数 m_l 确定

$$(\mu_l)_H = m_l \mu_B \quad (8.11)$$

由于 l 可取 $l=0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，所以 m_l 的许可值为 $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ，即 $(2l+1)$ 个可能值。图 8.2 给出了 $l=1, 2, 3$ 的 P_l 空间量子

化示意图.

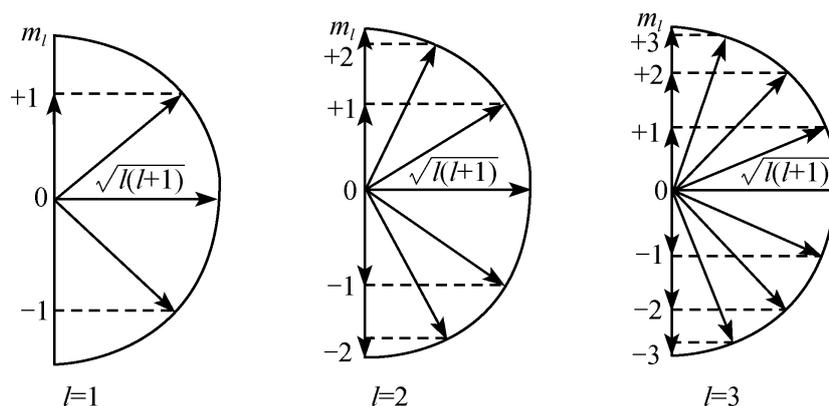


图 8.2 电子的 P_l 空间量子化

2. 电子自旋磁矩

施特恩-格拉赫 (Stern-Gerlach) 实验证实了电子的自旋. 电子自旋角动量的绝对值由下式决定

$$P_s = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (8.12)$$

其中 s 是自旋量子数, $s = \frac{1}{2}$, P_s 的本征值为 $\sqrt{3}/2 \hbar$. 自旋角动量在外磁场方向上的分量取决于自旋量子数 m_s , m_s 的可能值为 $\pm \frac{1}{2}$, 即

$$(P_s)_H = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar \quad (8.13)$$

实验证明, 和电子自旋运动关联的电子自旋磁矩 μ_s 在外磁场方向的投影, 等于 $\pm \mu_B$, 即

$$(\mu_s)_H = \pm \mu_B \quad (8.14)$$

这表明电子自旋磁矩在空间只有两个可能的量子化方向, 如图 8.3 所示.

由式 (8.13) 和式 (8.14), 考虑到 μ_s 和 P_s 方向相反的事实, 可得

$$(\mu_s)_H = -\frac{e}{m_e} (P_s)_H \quad (8.15)$$

由此

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} P_s \quad (8.16)$$

令

$$\gamma_s = \frac{e}{m_e} \quad (8.17)$$

γ_s 称为电子自旋的旋磁比. 于是

$$\mu_s = -\gamma_s P_s \quad (8.18)$$

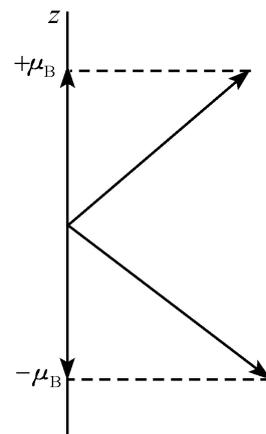


图 8.3 自旋磁矩的空间量子化

由式 (8.5) 和式 (8.17) 知, γ_s 是 γ_l 的两倍.

将式 (8.12) 和式 (8.17) 代入式 (8.18) 得自旋磁矩的绝对值为

$$\mu_s = 2 \sqrt{s(s+1)} \mu_B \quad (8.19)$$

将 $s=1/2$ 代入上式, 可得电子自旋磁矩的绝对值为 $\sqrt{3} \mu_B$. 从式 (8.6) 和式 (8.18) 知, μ_l 和 μ_s 分别与 P_l 和 P_s 成正比. 一般地, 电子的总磁矩写成

$$\mu = -g \left[\frac{e}{2m_e} \right] \mathbf{P} = \gamma \mathbf{P} \quad (8.20)$$

式中, g 称朗德因子 (Landé factor). 当 μ 完全源于轨道运动时, $g=1$; 完全源于自旋时, $g=2$; 两者同时对 μ 有贡献时, $1 < g < 2$. γ 称为旋磁比.

3. 核磁矩

原子核里的中子和质子与电子一样, 也具有自旋角动量, 因而形成总的核自旋 I , 仿电子自旋类推, 原子核的磁矩为

$$\mu_{核} = g_{核} \frac{e}{2M} \mathbf{I} \quad (8.21)$$

其中, $g_{核}$ 是原子核的朗德因子, M 是核的质量. 由于核的质量约是电子质量的 1000 倍, 因此, 核磁矩比电子磁矩约小 3 个数量级. 因此在解释固体的宏观磁学性质时, 核磁矩的贡献可忽略不计. 核磁矩可由核磁共振 (NMR) 实验精确测量.

4. 原子的磁矩

原子中一个电子的状态, 由 n , l , m_l 和 m_s 4 个量子数确定. 根据泡利不相容原理, 原子中的每一个状态只能容纳一个电子. 当电子填满电子壳层时, 各电子的轨道运动和自旋取向将占据所有可能方向, 呈球形对称分布. 这时, 电子自身的磁矩互相抵消. 因此, 填满电子的壳层的总磁矩为零, 只有未填满电子的壳层上的、未成对电子的磁矩对原子的总磁矩作出贡献. 这种未填满电子壳层上的未成对电子因其对原子的磁矩有贡献而被称为磁性电子.

原子的角动量由电子的角动量耦合而成, 耦合有两种方式: ①轨道-自旋耦合, 简称 L - S 耦合; ② j - j 耦合.

L - S 耦合发生在原子序数较小的原子中. 在这类原子中, 由于各个电子的轨道角动量之间耦合强, 因而首先耦合成总的轨道角动量 $\mathbf{P}_L = \sum_i \mathbf{P}_l^i$ 和自旋角动量 $\mathbf{P}_S = \sum_i \mathbf{P}_s^i$, 然后再由 \mathbf{P}_L 和 \mathbf{P}_S 合成原子的总角动量 \mathbf{P}_J . 对于原子序数 $Z \leq 32$ 的原子, 多为 L - S 耦合. 对原子序数 $32 < Z < 82$ 的原子, 耦合方式逐渐从 L - S 耦合过渡到 j - j 耦合.

j - j 耦合首先是电子的 \mathbf{P}_l 和 \mathbf{P}_s 合成 \mathbf{P}_j , 再由各电子的 \mathbf{P}_j 合成原子的总角动量. L - S 耦合的图解说明如下:

$$\left. \begin{array}{l} l_1, l_2, l_3, \dots, l_i \xrightarrow{\sum l_i} L \\ s_1, s_2, s_3, \dots, s_i \xrightarrow{\sum s_i} S \end{array} \right\} \xrightarrow{L-S} J$$

原子的总角动量 \mathbf{P}_J 是轨道角动量 \mathbf{P}_L 和自旋角动量 \mathbf{P}_S 的矢量和

$$\mathbf{P}_J = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_S \quad (8.22)$$

式中, \mathbf{P}_J 的绝对值为

$$P_J = \sqrt{J(J+1)} \hbar$$

P_L 和 P_S 见式 (8.7) 和式 (8.12), 总量子数 J 可取 $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ 个可能值, 即当 $L > S$ 时, J 取从 $(L + S)$ 到 $(L - S)$ 共 $(2S + 1)$ 个可能值; 当 $L < S$ 时, J 取从 $(S + L)$ 到 $(S - L)$ 共 $(2L + 1)$ 个可能值.

\mathbf{P}_L 和 \mathbf{P}_S 合成 \mathbf{P}_J , 或由 μ_L 和 μ_S 合成 μ_{L-S} 进而得原子总磁矩 μ_J 见图 8.4. 一般地,

$$\mu_J = g \frac{e}{2m_e} J \quad (8.23)$$

其中

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (8.24)$$

此即为朗德因子.

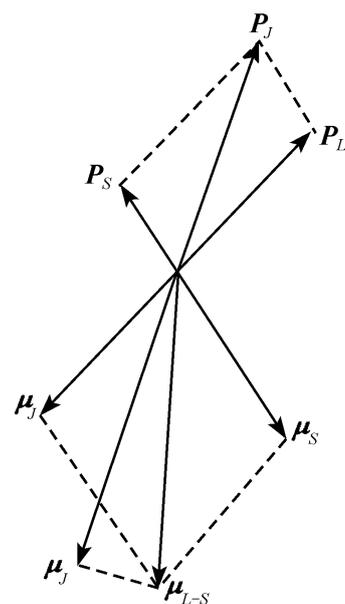


图 8.4 原子的 \mathbf{P}_J 和 μ_J

8.1.2 洪德 (Hund) 规则

原子 (或离子) 的磁矩来自未满的电子壳层, 含有未满电子壳层的原子 (或离子), 其基态、量子数 J, L 和 S 如何确定呢? 洪德根据光谱实验的结果, 提出了确定原子基态 $L-S$ 耦合的 J, L 和 S 的一般规则:

(1) 在满足泡利不相容原理的条件下, 总自旋量子数 S 取最大值, 而总轨道量子数 L 也取这一条件下的最大值.

(2) 当次壳层上的电子数不够半满时, $J = |L - S|$; 当次壳层上的电子数正好半满或超过半满时, $J = L + S$.

以铁原子为例, 计算其原子磁矩. 铁磁性电子壳层是 $3d^6$, 铁原子的 L, S 和 J 分别是

$$S = 5 \times \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 2$$

$$L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 + (-1) + (-2) + 2 = 2$$

$$J = L + S = 4$$

由式 (8.23) 得铁原子的磁矩 $\mu_{Fe} = 6.7\mu_B$ ，由式 (8.24) 得 $g_{Fe} = 1.5$ 。

8.2 抗磁性与顺磁性

将物质置于外磁场 H 中，其磁化状态的变化由磁化强度矢量 M 表示， M 与外磁场 H 的大小关系由式

$$M = \chi H \quad (8.25)$$

给出，其中 χ 称为磁化率。 $\chi < 0$ 的物质称为抗磁性物质。 $\chi > 0$ 的物质称为顺磁性物质。

8.2.1 抗磁性

原子受到磁场的作用，将产生一个与磁场方向相反的感应磁矩，这种性质称为原子的抗磁性。下面以电子的轨道运动与外磁场的相互作用，来解释抗磁性产生的原因。

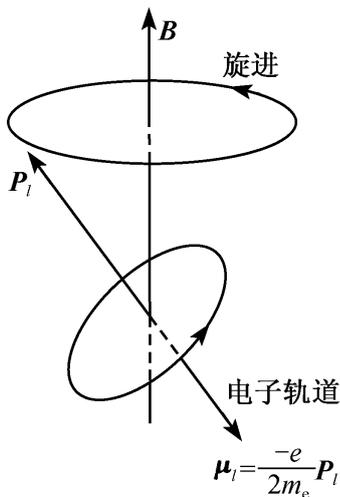


图 8.5 电子轨道在磁场中的拉莫尔旋进

根据安培的“分子电流”学说，轨道运动的电子等效于一个分子电流，该电流的等效磁矩 μ_l 在磁场 B 的作用下作拉莫尔进动，如图 8.5。磁场 B 产生的力矩是 $\mu_l \times B$ ，它引起轨道角动量的变化为

$$\frac{d}{dt} P_l = \mu_l \times B \quad (8.26)$$

这里 B 是磁场的磁感应强度。由式 (8.6) 有

$$\frac{d\mu_l}{dt} = \frac{e}{2m_e} B \times \mu_l \quad (8.27)$$

根据经典物理学的运动方程

$$\frac{d\mu_l}{dt} = \omega_l \times \mu_l \quad (8.28)$$

式 (8.28) 说明，在磁场 B 的作用下，磁矩 μ_l 将沿 B 的方向作角速度大小为

$$\omega_l = \frac{e}{2m_e} B \quad (8.29)$$

的拉莫尔进动。

拉莫尔进动是在电子轨道运动上附加的运动，将引起一附加电流

$$i_l = -e \frac{\omega_l}{2\pi} = -\frac{e^2 B}{4\pi m_e} \quad (8.30)$$

该电流产生的附加磁矩的大小为

$$\delta\mu_l = i_l A \quad (8.31)$$

式中， A 是拉莫尔进动的轨道面积

$$A = \pi(\overline{x^2} + \overline{y^2}) \quad (8.32)$$

因为拉莫尔进动的角速度 ω_L 平行于磁场 \mathbf{B} ，而电子具有负电荷，所以由拉莫尔进动产生的附加磁矩 $\delta\mu_L$ 正好与磁场 \mathbf{B} 的方向相反。

将式 (8.30)、(8.32) 代入 (8.31) 式，有

$$\delta\mu_L = -\frac{e^2 \mathbf{B}}{4 m_e} (\overline{x^2} + \overline{y^2}) \quad (8.33)$$

上式中负号表示电子的轨道运动对外磁场产生了抗磁性。

如果物质中原子数的密度为 n ，每个原子有 Z 个电子，则总的磁化强度为

$$\mathbf{M}_L = n \sum_{i=1}^Z \delta\mu_i = -\frac{ne^2 \mathbf{B}}{4 m_e} \sum_{i=1}^Z (\overline{x_i^2} + \overline{y_i^2}) \quad (8.34)$$

由式 (8.25) 知，磁化率为

$$\chi = -\frac{ne^2 \mu_B}{4 m_e} \sum_{i=1}^Z (\overline{x_i^2} + \overline{y_i^2}) \quad (8.35)$$

由于任何原子都存在电子的轨道运动，所以物质的抗磁性是普遍存在的。但由此产生的感应磁矩非常小，仅当原子不存在固有磁矩时才能显示出来。惰性气体、具有惰性气体结构的离子晶体以及靠共用电子对结合的共价键晶体，都形成饱和的电子壳层结构，没有固有磁矩，因此是抗磁性的。表 8.1 是一些简单离子的摩尔磁化率。

表 8.1 一些简单离子的摩尔磁化率

		实验值 /($10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$)	理论值 /($10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$)
离子	F^-	-9.4	-8.1
	Cl^-	-24.2	-25.2
	Br^-	34.2	-39.2
	I^-	-50.6	-58.5
	Na^+	-6.1	-4.1
	K^{+1}	-14.6	-14.1
	Rb^+	-22.0	-25.1
	Cs^+	-35.1	-38.1
	键	C-C	-3.7
C-H		-3.85	—
N-H		-5.00	—
O-H		-4.65	—

8.2.2 顺磁性

如果原子具有未被抵消的固有磁矩，则在外磁场中，呈现顺磁性。通常，具有未填满的内壳层电子能级的元素形成的盐类是典型的顺磁性物质，这类物质包

括 d 壳层不满的过渡族元素、f 壳层不满的稀土元素或镧系元素。这些金属离子在结合成固体时，能保持其固有磁矩，表现出较强的顺磁性。如果固有磁矩通过交换作用而相互作用，形成磁矩取向有序化、则可以表现出亚铁磁性、铁磁性或反铁磁性。

顺磁性物质的磁化率和温度的关系由下式给出：

$$\chi = \mu_0 \frac{C}{T} \quad (8.36)$$

C 称为居里常数，上式称为居里定律。下面结合经典理论加以讨论。

一般地认为，顺磁性物质中，固有磁矩不为零的原子或离子，在无外加磁场时，其磁矩取向是紊乱的，因而不表现出宏观磁性。考虑单位体积内有 n 个原子，固有磁矩为 μ_J 的体系，在外加磁场中，每个原子的取向能为

$$E = -\mu_J \cdot \mathbf{B} = m_J g \mu_B B \quad (8.37)$$

其中

$$m_J = J, (J-1), \dots, -J$$

由经典统计理论，原子的平均磁矩为

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{m_J=-J}^J (-m_J g \mu_B) \exp\left[-\frac{m_J g \mu_B}{k_B T}\right]}{\sum_{m_J=-J}^J \exp\left[-\frac{m_J g \mu_B}{k_B T}\right]} \quad (8.38)$$

令

$$x = \frac{J g \mu_B B}{k_B T}$$

则式 (8.38) 可以表示成

$$\bar{\mu} = J g \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \left[\ln \sum_{m_J=-J}^J \exp\left[-\frac{m_J x}{J}\right] \right] \quad (8.39)$$

上式中，几何级数的首项是 e^x ，公比是 $e^{-x/J}$ 。因此有

$$\sum_{m_J=-J}^J \exp\left[-\frac{m_J x}{J}\right] = \frac{e^x (1 - e^{-\frac{2J+1}{J}x})}{1 - e^{-x}} = \frac{e^{\frac{2J+1}{2J}x} - e^{-\frac{2J+1}{2J}x}}{e^{\frac{x}{2J}} - e^{-\frac{x}{2J}}} = \frac{\sinh\left[\frac{2J+1}{2J}x\right]}{\sinh\frac{x}{2J}} \quad (8.40)$$

结合式 (8.39) 和式 (8.40) 可得磁化强度的表达式

$$\mu = n g J \mu_B \frac{\partial}{\partial x} \left[\ln \frac{\sinh\left[\frac{2J+1}{2J}x\right]}{\sinh\left[\frac{x}{2J}\right]} \right] = n g J \mu_B B_J(x) \quad (8.41)$$

式中 $B_J(x)$ 为布里渊 (Brillouin) 函数。

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (8.42)$$

若 $x \ll 1$, 利用展式

$$\coth x = \frac{1}{x} \left[1 + \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{45} + \dots \right]$$

可将布里渊函数展开, 并略去高次项

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x$$

代入式 (8.25), 于是

$$\chi = \mu_0 \frac{nJ(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \mu_0 \frac{C}{T} \quad (8.43)$$

这就是居里定律, 相应的居里常数 C 为

$$C = \frac{nJ(J+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B} = \frac{nP^2 \mu_B^2}{3k_B} \quad (8.44)$$

其中 $P = g \sqrt{J(J+1)}$ 为原子的有效玻尔磁子数.

在常温和弱磁场情况下, 通常是可以满足 $x \ll 1$ 的条件: 利用 $x \ll 1$ 可得 $\mu_B B \ll k_B T$, 取 $B=1$ T, 则 $\mu_B B \sim 10^{-22}$ J, 而室温下, $k_B T \sim 10^{-21}$ J.

在上面的讨论中, 只考虑了外磁场与原子或离子固有磁矩的相互作用, 而没有考虑原子或离子固有磁矩间的相互作用, 这一理论适用于具有固有磁矩的原子或分子组成的气体, 以及含有过渡金属离子和稀土金属离子的顺磁性盐类. 表 8.2 列出了稀土金属离子的 p 的计算值和实验值. 可以发现, 大多数情况下, 理论计算值与实验结果相符合. 表 8.3 中列出了根据第一过渡族离子磁化率的实验

表 8.2 稀土金属离子的基态及有效玻尔磁子数

离子	电子组态	基态能级	$g \sqrt{J(J+1)}$	p 的实验值
Ce ³⁺	4f ¹	² F _{3/2}	2.54	-2.4
Pr ³⁺	4f ²	³ H ₄	3.58	3.5
Nd ³⁺	4f ³	⁴ I _{9/2}	3.62	3.5
Pm ³⁺	4f ⁴	⁵ I ₄	2.68	—
Sm ³⁺	4f ⁵	⁴ H _{5/2}	0.84	1.5
Eu ³⁺	4f ⁶	⁷ F ₆	0	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷	⁹ S _{1/2}	7.94	8.0
Tb ³⁺	4f ⁸	⁷ F ₆	9.72	9.5
Dy ³⁺	4f ⁹	⁶ H _{15/2}	10.68	10.6
Ho ³⁺	4f ¹⁰	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	4f ¹²	³ H ₆	7.57	7.3
Yb ³⁺	4f ¹³	² F _{7/2}	4.54	4.5

表 8.3 第一过渡族离子的基态及有效玻尔磁子数

离子	电子组态	基态能级	$g \sqrt{J(J+1)}$	$g \sqrt{S(S+1)}$	p 的实验值
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8
V ³⁺	3d ²	² F ₂	1.63	2.83	2.8
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₆	0	4.90	4.9
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{9/2}	6.63	3.87	4.8
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9

结果所确定的 p 值. 可以发现, 实验确定的结果与根据洪德规则计算的 $g \sqrt{J(J+1)}$ 有较大的偏差. 如果只计入自旋所产生的磁矩, 则大多数情况与实验确定的 p 相符, 即过渡族的原子或离子失去了全部轨道角动量. 这一现象称为轨道角动量冻结.

8.3 金属传导电子的磁化率

金属的内层电子组态具有饱和电子壳层结构, 因此是抗磁性的, 此外还必须考虑传导电子对磁化率的贡献. 金属中传导电子的行为近似于自由电子, 它们对磁性的贡献由两部分组成: ①自由电子的固有磁矩——自旋磁矩, 具有顺磁性, 称为泡利顺磁性; ②电子轨道运动在磁场作用下产生的磁矩, 具有抗磁性, 称为朗道 (Landau) 抗磁性.

8.3.1 泡利自旋顺磁性

表 8.4 给出了部分金属的离子和原子的摩尔磁化率, 由表可见, 金属原子的抗磁性比离子的要低, 合理的解释显然是由于传导电子具有顺磁性, 它们部分地抵消了内层电子的抗磁性.

表 8.4 金、银和铜的离子和金属元素的摩尔磁化率

	离子 / ($\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	金属 / ($\times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Cu	-18.0	-5.4
Ag	-31.0	-21.25
Au	-45.8	-29.51

传导电子的顺磁性, 是由于传导电子的自旋磁矩在磁场中的取向所引起. 为简单起见, 讨论 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时的低温极限情况. 图 8.6 (a) 给出没有外磁场时, 两种自旋取向的电子的能量分布, 阴影部分表示 E_F 以下的能级完全被电子占有, 同

时, 阴影部分的面积代表电子的数目. 如图, 在没有外磁场时, 两种自旋取向的电子数相等. 施加外磁场 \mathbf{B} , 则自旋平行和反行于 \mathbf{B} 的电子的附加取向能分别为 $-\mu_{\text{B}} B$ 和 $\mu_{\text{B}} B$, 此时, 两种自旋取向的电子的能量分布将发生变化. 如图 8.6 (b) 所示, 相应费米能级的差为 $2\mu_{\text{B}} B$. 为达到平衡, 电子的填充情况将发生调整, 达到平衡时, 两种自旋取向的电子将填充到同一费米能级 E_{F} 处, 如图 8.6 (c) 所示. 即原来 E_{F} 以上的电子的自旋磁矩将反转, 从而使金属表现出顺磁性. 这部分电子的数目为

$$n \approx \frac{1}{2} (\mu_{\text{B}} B) g(E_{\text{F}}) \quad (8.45)$$

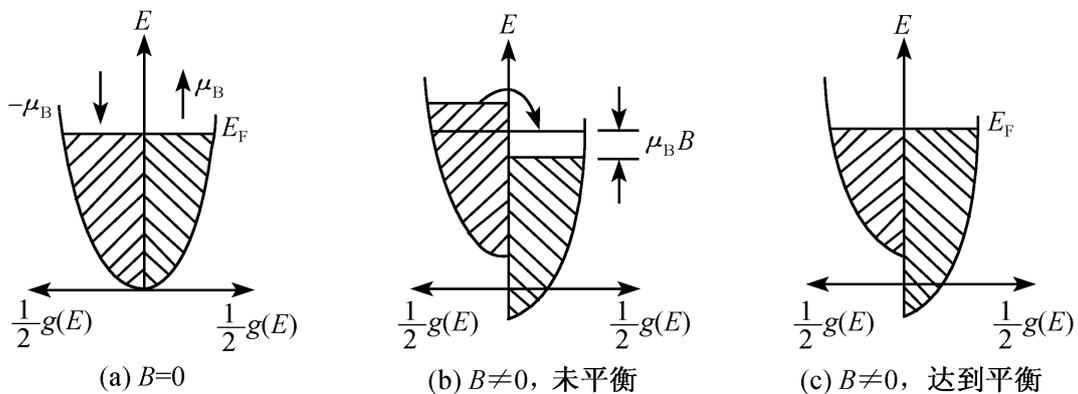


图 8.6 金属的泡利顺磁性的物理机制示意图

每个反转的电子对磁矩的贡献是 $2\mu_{\text{B}}$, 因此产生的总磁矩是

$$\mathbf{M} = \mu_{\text{B}}^2 g(E_{\text{F}}) \mathbf{B} \quad (8.46)$$

\mathbf{M} 与外磁场方向一致, 表现为顺磁性. 这种顺磁性称为泡利自旋顺磁性. 其磁化率是

$$\chi = g(E_{\text{F}}) \mu_{\text{B}}^2 \quad (8.47)$$

对于具有恒定有效质量 m^* 的近自由电子的情况, 由第 5 章知

$$g(E_{\text{F}}) = \frac{3}{2} \frac{N_0}{E_{\text{F}}}$$

因此式 (8.47) 可以改写为

$$\chi = \frac{3}{2} N \mu_0 \frac{\mu_{\text{B}}^2}{E_{\text{F}}} \quad (8.48)$$

其中, N 为总电子数, E_{F} 为 $T \rightarrow 0$ K 时的费米能级.

$T \neq 0$ K 时, 金属中电子的泡利顺磁性可以通过费米积分计算, 总磁矩

$$\mu = \mu_{\text{B}} \left[\int f(E - \mu_{\text{B}} B) \frac{1}{2} g(E) dE - \int f(E + \mu_{\text{B}} B) \frac{1}{2} g(E) dE \right] \quad (8.49)$$

仿照第 5 章电子比热的计算, 可得

$$\mathbf{M} = \mu_{\text{B}}^2 g(E_{\text{F}}) \mathbf{B} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_{\text{B}} T}{E_{\text{F}}} \right)^2 \right] \quad (8.50)$$

$T \neq 0$ 时泡利顺磁磁化率为

$$\chi(T) = \frac{3}{2} N \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (8.51)$$

磁化率随温度的变化是很小的，原因在于电子自旋取向变化只能发生在费米面附近。

8.3.2 朗道抗磁性

在磁场作用下，金属中电子的轨道运动可以产生抗磁性。当施加的外磁场在 z 方向时， $\mathbf{B} = B\hat{z}$ ，电子的轨道运动取一系列量子化能级

$$E = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + \left[n + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_c \quad (8.52)$$

其中 $\omega_c = eB/m^*$ 为回旋频率。上式表明，电子在磁场方向仍保持自由运动，能量为 $\hbar^2 k_z^2/2m^*$ ，在 xy 平面内，电子的运动是量子化的，形成一系列分立的能级，称为朗道能级。能量的量子化将导致磁化率随磁场变化而振荡，此现象即是德哈斯-范阿尔芬 (de Hass-van Alphen) 效应。

量子化效应要求 $\hbar \omega_c \gg k_B T$ ，即

$$\hbar \frac{eB}{m^*} = 2 \mu_B \frac{m_e}{m^*} B \gg k_B T \quad (8.53)$$

将 μ_B 和 k_B 的值代入上式得

$$B \gg \frac{m^*}{m_e} T \quad (8.54)$$

同时还要求

$$\omega_c \tau = \frac{eB}{m^*} \tau \gg 1 \quad (8.55)$$

其中 τ 为电子的平均自由时间。因此 χ 随磁场变化而振荡的现象，只能在低温、强磁场以及高纯度的样品中才能观察到。不具备这些条件，德哈斯-范阿尔芬效应虽不能观察到，但仍能观察到与磁场反方向的磁化强度，称为朗道抗磁性。在自由电子近似下，朗道抗磁性的磁化率为

$$\chi = \frac{1}{3} g(E_F) \mu_0 \mu_B^2 \left(\frac{m_e}{m^*} \right)^2 \quad (8.56)$$

联系泡利自旋顺磁性的结论，电子的总磁化率

$$\chi = \text{顺磁磁化率} \times \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m_e}{m^*} \right)^2 \right] \quad (8.57)$$

上式表明，在 $m^* = m_e$ 时，电子呈顺磁性；当 $m^* \ll m_e$ 时，电子呈抗磁性，后者通常称反常抗磁性。这一结论也适用于载流子浓度相对较低的非简并情况。例如，许多半导体材料导带电子的有效质量 $m^* \ll m_e$ 在这种情况下，掺杂半导

体中电子磁化率的贡献，主要是朗道抗磁性。

8.4 铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性

当固有磁矩不等于零的原子、离子或分子聚集形成固体时，由于在固体内部，存在使磁矩互相平行或反平行的相互作用，因而在临界温度以下，磁矩的取向呈现某种类型的长程有序分布，其中，铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性是 3 种典型的有序分布。利用中子衍射可以直接显示磁矩有序排列的特征。

8.4.1 铁磁性

在临界温度以下，固体内原子或离子的固有磁矩因相互作用而自发地平行排列，使固体处于磁化状态，磁化强度不为零，称为自发磁化。磁矩的自发平行分布的特征称为铁磁性，如图 8.7 (a) 所示。

铁磁性与顺磁性和抗磁性相比较是一种极强的磁性，铁磁性材料在极低的磁场下即可处于饱和磁化状态。如硅钢软磁体在 10^{-6} T 的磁场下，就可以达到接近饱和的磁化强度。与此同时，其顺磁磁化强度仅为饱和磁化强度的 10^{-9} 。

铁磁性材料的另一个特点，是存在铁磁—顺磁转变的临界温度，称为居里温度或居里点。铁磁性材料仅在居里温度以下，才具有铁磁性。随着温度的增加，热扰动增强，使磁矩的定向排列遭到破坏，当温度达到居里点时，磁矩定向排列的自发磁化消失，磁性质转变为顺磁性，但其顺磁磁化率与温度的关系与普通顺磁体不同，不满足居里定律，而是满足居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.58)$$

式中， C 为居里常数，表 8.5 列出了一些典型铁磁性物质的居里温度 T_c 和饱和磁化强度 M_s 。

表 8.5 一些铁磁性物质的 T_c 和 M_s

物 质	T_c / K	M_s / T	物 质	T_c / K	M_s / T
Fe	1 040	1.707×10^6	CrBr ₂	37	270×10^{-4}
Co	1 388	1.43×10^6	EuO	77	1.910×10^{-4}
Ni	627	0.485×10^6	EuS	16.5	1.184×10^{-4}
Gd	293	1.090×10^6	MnBi	670	675×10^{-4}
Dy	85	—	GdCl ₃	2.2	550×10^{-4}

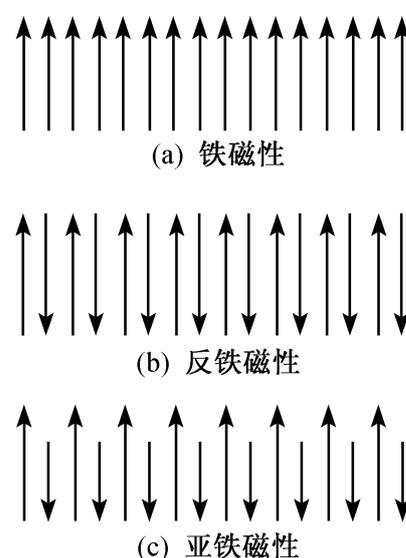


图 8.7 磁有序类型

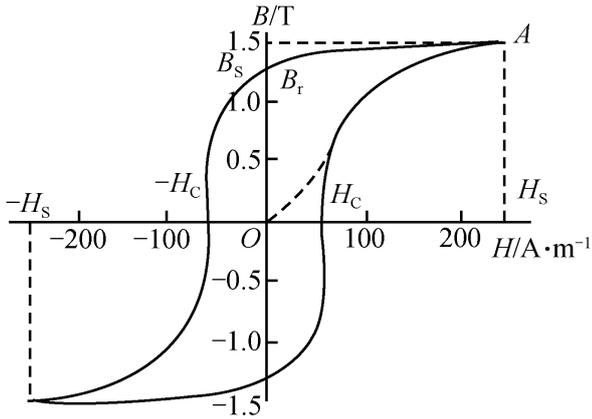


图 8.8 反铁磁体 MnO 的磁化率和温度的关系

外磁场中，铁磁性物质的磁化过程是不可逆的。图 8.8 是一个典型铁磁体的磁化曲线，给出了磁化过程中铁磁性物质的磁化强度 M 随外磁场的变化关系。对于未磁化的样品施加磁场 H ，随着 H 的增加，磁化强度不断增加，当 H 达到 H_s 时，磁化强度沿 OA 段达到饱和磁化强度 M_s 。此后再减小外磁场，磁化强度并不是可逆地沿初始磁化曲线 AO 下降，而是沿图中 AB 变化，在 B 点，外磁场减小到零时，铁磁性物质的磁化强度并未消失。

只有沿反方向继续施加反向磁场至 $-H_c$ 时，铁磁性物质的磁化强度才变为零。 H_c 称为矫顽力。继续施加反向磁场至 $-H_s$ ，可以使铁磁性物质的磁化强度达到反向饱和。这时再由 $-H_s$ 到 H_s ，则可以使磁化强度的变化完成图示回线，称磁滞回线，铁磁性物质的这一不可逆磁化过程称为磁滞现象。不同的铁磁性材料具有形状不同的磁化曲线。

8.4.2 反铁磁性

如果物质由两种或两种以上的亚晶格套构而成，在某一临界温度以下，每个亚晶格的磁矩平行排列，两个亚晶格的磁矩是反平行的。如果两个亚晶格的磁矩相等，则总的自发磁化强度为零，如图 8.7 (b) 所示。这个临界温度又称奈尔 (Né el) 温度。

反平行的磁矩排列，不能产生有效的自发磁化，磁化特征表现为顺磁性，如图 8.9 所示。由图 8.9 可知，磁化率-温度曲线具有一个尖峰，在峰值低温一侧，磁化率随温度上升而增加。这是由于反平行的磁矩抵制磁化发生，随着温度上升，反平行磁矩的作用逐渐减弱，磁化率则不断增加。磁化率峰值位于自发的反平行排列磁矩消失的温度，就是奈尔温度，在奈尔温度以上，磁化率随温度增加而下降，服从居里-外斯定律，即

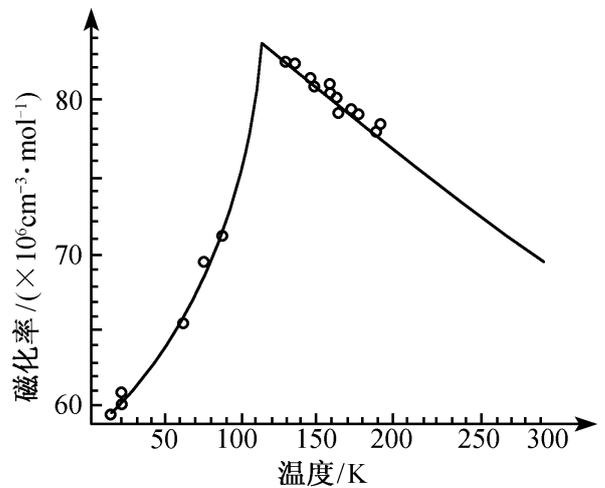


图 8.9 反铁磁体 MnO 的磁化率和温度的关系

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \tag{8.59}$$

很多金属都是反铁磁性的，如 Cr, α -Mn 等，个别稀土元素如 Ce 和 Nd，以及一些氧化物、氟化物还有过渡金属的氯化物等多是反铁磁性的。表 8.6 列出部分反铁磁物质及其奈尔温度。

表 8.6 一些反铁磁物质的奈尔温度

物 质	T_N / K	物 质	T_N / K
MnO	122	MnF ₂	67.3
FeO	198	FeF ₂	78.4
CoO	291	CoF ₂	37.7
NiO	600	VS	1040
Cr	311		

8.4.3 亚铁磁性

如果上节中提到的磁矩反平行的两种亚晶格的磁矩大小不等，便可在物质体内产生不等于零的自发磁化强度，这种类型的磁矩有序排列磁学特性称为亚铁磁性，可以认为亚铁磁性是未完全抵消的反铁磁性，如图 8.7 (c) 所示。亚铁磁性物质具有与铁磁性相似的宏观磁性质，同样具有以自发磁化为基础的强磁性和磁滞现象等特征，但两者在微观的磁矩有序排列类型上有区别。

铁氧体磁性材料是一类技术上有实际应用价值的亚铁磁性物质。所谓铁氧体是指由铁及其他一种或多种金属氧化物组成的复合氧化物。根据其结构，可分为尖晶石型、石榴石型和磁铅石型铁氧体。它们具有电导率低 ($10^{-2} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的特点，可用于高频范围。铁氧体磁性材料特别适合于制作微波元件中的低损耗变压器芯、或用作记忆元件。表 8.7 列出了几种铁氧体的居里点和饱和磁化强度。

表 8.7 一些铁氧体的 T_c 和 M_s

物 质	T_c / K	M_s / T
Fe ₃ O ₄	858	510×10^{-4}
CoFe ₂ O ₄	793	575×10^{-4}
NiFe ₂ O ₄	858	300×10^{-4}
CuFe ₂ O ₄	728	160×10^{-4}
MnFe ₂ O ₄	573	560×10^{-4}
Y ₂ Fe ₂ O ₄	560	195×10^{-4}

8.5 铁磁性的分子场理论

1907 年，外斯提出的分子场理论，使人们对铁磁性现象有了基本的了解。

分子场理论的基本出发点是：

(1) 顺磁性是在外磁场作用下，顺磁体内原子或离子的固有磁矩平行于外磁场排列，从而发生磁化。外斯假设，铁磁体的强磁性首先是由铁磁体内部存在的某种相互作用，使原子或离子磁矩“自发地”平行排列起来，产生“自发磁化”。

(2) 宏观磁性体内部，包含许多磁矩取向不同的自发磁化区域，无外磁场时，磁性体的宏观磁化强度为零。铁磁体存在的这种自发磁化区域被称为“磁畴”。外磁场的作用是促使不同取向的磁畴内的磁矩，取得相对一致的方向，使铁磁体表现出宏观磁化强度。

外斯关于铁磁性的分子场理论在量子力学的基础得到适当的说明，磁畴的存在也为比特 (Bitter) 的粉纹磁畴实验所证实。

8.5.1 铁磁体的自发磁化

外斯假设，铁磁体内的元磁矩除去受到外磁场 B 的作用，还受到一个内部的“分子场” γM 的作用， M 表示铁磁体的磁化强度， γ 是一个常数。分子场假设唯象的从形式上概括了驱使不同元磁矩平行排列的内部相互作用。按照外斯的假设，作用于铁磁体内元磁矩的有效场为

$$B_{\text{eff}} = B + \gamma M \quad (8.60)$$

设铁磁体的原子数密度为 n ，原子总角动量的量子数为 J 。在有效场作用下，引用顺磁理论，铁磁体的磁化强度的大小 (式 (8.41)) 为

$$M = ng J \mu_B B_J(x) \quad (8.61)$$

式中

$$x = \frac{Jg\mu_B}{k_B T} (B + \gamma M) \quad (8.62)$$

将式 (8.62) 代入式 (8.61) 可得在外磁场 B 作用下铁磁体内产生的磁化强度。令 $B=0$ ，可得在分子场作用下自发磁化产生的磁化强度，此时

$$M = ng J \mu_B B_J(x) \quad (8.63)$$

或

$$M = \frac{k_B T}{\gamma g J \mu_B} x \quad (8.64)$$

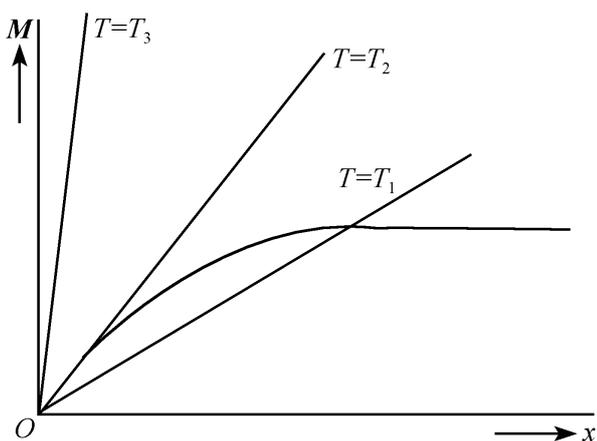


图 8.10 自发磁化图解

利用图解法求解方程组式 (8.63) 和式 (8.64)，如图 8.10 所示。曲线 $M = ng J \mu_B B_J(x)$ 和直线 $M-x$ 的交点即是不同温度下的自发磁化强度。图中表示了不同温度下， $T_3 > T_2 > T_1$ ，自发磁化强度随温度的变化情形。当 $T \rightarrow 0$ K 时， x 的

值趋于 ∞ ，得 $T=0$ K 时饱和磁化强度 $M_s = ngJ\mu_B$ ，此时，所有磁矩平行排列。随着 T 升高， x 值不断减小，相应的磁化强度随 $B_J(x)$ 曲线下降。当温度达到 T_2 时，直线与曲线在原点相切，即 T_2 对应于临界温度 T_c ，表明自发磁化强度 M 此时恰好降为 0。对于更高的温度， T_3 ，直线与曲线在原点相交，此时不存在自发磁化。

以上分析表明，分子场理论自然地说明了铁磁体内的自发磁化现象，温度 T_2 对应铁磁体的居里温度 T_c ，为了确定 T_c ，在原点附近， $x \ll 1$ ，布里渊函数的近似形式为

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x \quad (8.65)$$

代入式 (8.63)

$$M = ngJ\mu_B \left[\frac{J+1}{3J} \right] x \quad (8.66)$$

以 $T = T_c$ 代入式 (8.64)，并从式 (8.66) 消去 x ，得铁磁体的居里温度为

$$T_c = \frac{ng^2 \mu_B^2 J(J+1)\gamma}{3k_B} = \frac{n\mu_J^2 \gamma}{3k_B} \quad (8.67)$$

其中， $\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ ，为原子磁矩值。进一步改写式 (8.67) 得

$$k_B T_c = \frac{1}{3} \gamma n \mu_J^2 \quad (8.68)$$

上式左方表示居里温度时的热运动能量，右方表示分子场作用磁矩的取向能。式 (8.68) 说明，当热运动可与分子场作用相比拟时，自发磁化将被破坏。

为了和实验结果相比较，将 $M_s(T)/M_s(0)$ 作为 T/T_c 的函数，以不同的 J 值为参数作图 8.11，图中给出了 Fe、Co、Ni 的实验值。由图可见，实验值较好地与 $J=1/2$ 的理论曲线符合，这一结果说明，在这些铁磁体中，原子磁矩主要来自电子的自旋，轨道角动量的贡献被“冻结”。

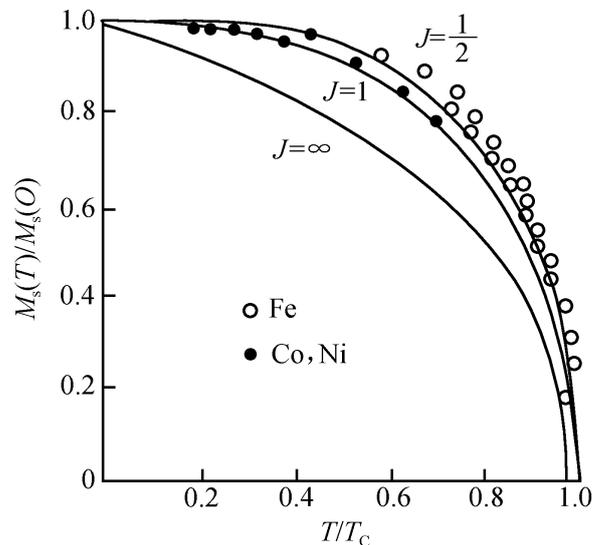


图 8.11 自发磁化强度和温度的关系

8.5.2 居里-外斯定律

实验表明，在居里温度以上，铁磁体将失去铁磁性而转变为顺磁性。分子场理论对铁磁体的高温顺磁性作出了适当的解释。

在较高温度下， $x \ll 1$ ，将式 (8.62) 代入式 (8.66) 可得

$$\mathbf{M} = \frac{ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} (\mathbf{B} + \gamma \mathbf{M}) \quad (8.69)$$

上式即为普通的居里顺磁定律，这里外磁场 \mathbf{B} 被有效磁场 $(\mathbf{B} + \gamma \mathbf{M})$ 代替。利用式 (8.68)，将式 (8.69) 改写为

$$\mathbf{M} = \frac{n\mu_J^2}{3k_B T} \mathbf{B} + \frac{T_c}{T} \mathbf{M}$$

由磁化率的定义求出磁化率

$$\chi = \frac{n\mu_0 \mu_J^2 / 3k_B T}{1 - T_c / T} = \frac{n\mu_0 \mu_J / 3k_B}{T - T_c}$$

令 $C = n\mu_0 \mu_J^2 / 3k_B$ ，可得描写铁磁体高温顺磁性的居里-外斯定律

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.70)$$

8.6 磁畴和技术磁化

外斯铁磁性理论的基本假设之一，即认为铁磁体中存在磁矩定向排列的磁畴。比特的粉纹磁畴实验不仅直接证实了外斯的假设，并且对磁畴的深入研究起了重要的作用。

8.6.1 磁畴结构

铁磁系统的能量主要有静磁能、各向异性能和交换作用能。促使铁磁体自发磁化分割成若干磁畴的根本原因，可用能量最小原理给予说明。

1. 静磁能的影响

铁磁体的静磁能由

$$E_0 = \frac{\mu_0}{2} \int H^2 dv \quad (8.71)$$

给出，积分是对磁场的整个空间体积 v 进行的。

图 8.12 (a) 示意地表示整个铁磁体均匀磁化而不分磁畴的情形。此时，正

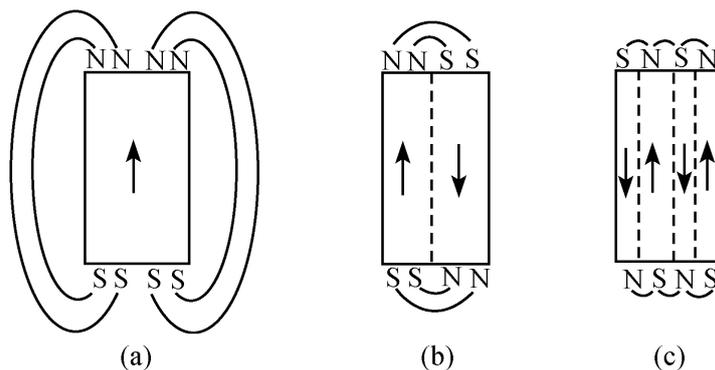


图 8.12 磁畴结构示意图

负磁极分别位于磁体两端，所产生的磁场分布在整個铁磁体附近的空間，因而具有较高的静磁能。图 8.12 (b) 表示铁磁体分割成两个磁化方向相反的磁畴的情形，这时磁场主要分布在铁磁体两端附近。图 8.12 (c) 表示磁场的范围因磁畴的继续分割而不断缩小，使静磁能不断降低。因此，为了降低静磁能，自发磁化趋向于将铁磁体分割成磁化方向不同的磁畴。而且分割愈细，静磁能愈低。

2. 各向异性能和交换能的影响

实验表明，铁磁体具有易磁化和难磁化方向。例如，铁沿 $[100]$ 方向比 $[111]$ 方向较易磁化。因此，和磁化过程相联系的能量便与方向有关。这种沿某方向磁化所需的能量与沿易磁化方向磁化所需能量之差通常定义为各向异性能。各向异性能的存在，意味着晶体结构对自旋磁矩取向的影响。因为晶体的电场影响电子的轨道运动，经过轨道-自旋耦合，使自旋磁矩的取向与晶格的对称性有关。

在铁磁体中，从一个磁畴到另一个磁畴，磁矩的取向不是突然改变的。磁矩取向改变的过渡层称为畴壁。畴壁破坏两边磁矩的平行排列，使交换作用能增加，所以畴壁本身具有一定的能量。磁畴的分割，导致铁磁体中引入更多的畴壁，增加畴壁能。因此，磁畴的分割，不会无限地进行下去。

如果相邻磁畴的磁矩取向夹角为 φ 。那么畴壁增加的交换能是

$$\Delta E_{\text{交换}} = NJ_0 S^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\varphi_0}{N} \right)^2 = \frac{J_0 S^2 \varphi_0^2}{2N} \quad (8.72)$$

其中 J_0 是交换积分，与相邻原子的电荷分布重叠有关， S 为自旋量子数， N 是畴壁所含原子数。由式 (8.72)，为减小 $\Delta E_{\text{交换}}$ ，应使畴壁更厚，即 N 越大越有利。但各向异性能限制了畴壁的厚度。 N 越大，沿非易磁化方向排列的磁矩数目越多，使各向异性能增加，为减小各向异性能，畴壁越薄越有利。图 8.13 为畴壁结构示意图。

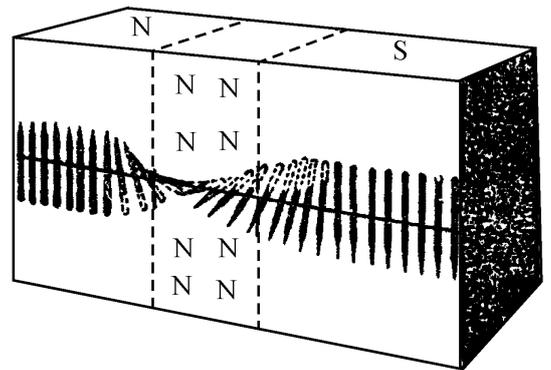


图 8.13 磁畴壁结构示意图

8.6.2 技术磁化

将宏观铁磁体在外磁场作用下的磁化称为技术磁化。技术磁化的过程就是在外磁场作用下，使愈来愈多的磁矩沿外磁场方向取向，因而是使其宏观磁化强度随外磁场增强而增大。对技术磁化过程的解释有两种机制：畴壁的移动和磁矩的转动。图 8.14 给出了两种磁化机制的示意图。图

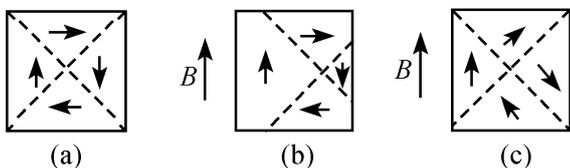


图 8.14 技术磁化机构

图 8.14 给出了两种磁化机制的示意图。图

8.14 (a) 表示未加外磁场时，由 4 个畴的磁化方向不同，总的磁矩为零。图 8.14 (b) 表示畴壁移动机制，在外磁场作用下，畴壁发生移动，磁化方向与外场一致的畴扩大，同时磁化方向相反的畴缩小，产生沿外磁场方向的总磁矩。图 8.14 (c) 表示磁矩转动的机制，外磁场的作用，使磁矩偏离原来的磁化方向转向外磁场方向，产生沿外磁场的宏观磁化。

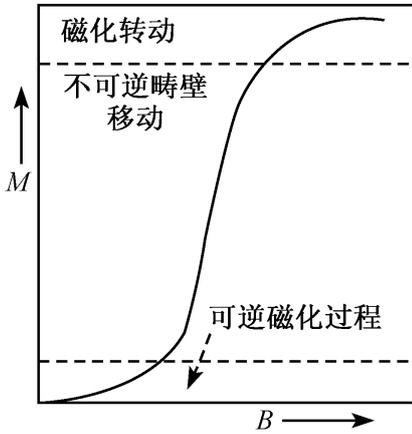


图 8.15 磁化过程

磁化曲线通常表示铁磁体的磁化强度随外磁场的变化过程，如图 8.15 所示。磁化过程可以划分为三个阶段。在弱场范围内，磁化过程是可逆的，此时，磁化往往主要是依靠畴壁的移动和磁矩的转向。随着磁场的增强，磁化曲线迅速上升，在这一范围内磁化基本上是不可逆的。这个范围内的磁化主要是由于磁化过程中，含有不可逆过程，因而铁磁体的磁化强度与磁场的关系呈磁滞回线的形式。

8.7 铁磁性的量子理论简介

通过引入分子场理论，外斯成功地说明了铁磁体自发磁化现象，但未能从微观的角度说明分子场的本质。随着量子理论的发展，人们得以成功地探讨这种强相互作用的微观机制，并成功的发展了几种量子理论模型，本节对此作一简单介绍。

8.7.1 海森伯 (Heisenberg) 铁磁交换作用模型

为了解释分子场的本质，说明过渡金属的铁磁性，海森伯在 1928 年首先提出了铁磁性的交换作用模型。他认为过渡金属的 3d 电子是局域的，束缚于单个原子，电子自旋磁矩的有序排列是由于局域化的 d 电子之间存在直接交换作用，因此这一模型也称局域电子模型。

交换作用的实质，可以通过氢分子系统加以说明。图 8.16 是两个氢原子构成的氢分子系统。虚线表示它们的 1s 轨道，分别用 φ_a 和 φ_b 表示电子的波函数。若暂不考虑电子的自旋，由于原子间的相互作用，系统具有下列两个能量不同的状态：

$$\begin{aligned} \varphi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \\ \varphi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \end{aligned} \quad (8.73)$$

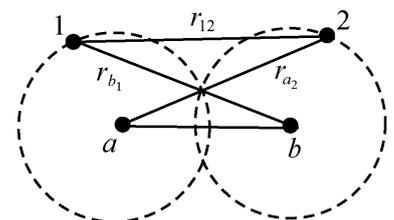


图 8.16 氢分子

计入电子自旋，若以 S_+ 和 S_- 分别表示正、负自旋

波函数，则氢分子的自旋波函数分别为

$$X_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [S_+(1)S_-(2) - S_+(2)S_-(1)]$$

$$X_S = \begin{cases} S_+(1)S_+(2) \\ \frac{1}{2} [S_+(1)S_-(2) + S_+(2)S_-(1)] \\ S_-(1)S_-(2) \end{cases} \quad (8.74)$$

氢分子系统的波函数由轨道波函数和自旋波函数的乘积构成，是反对称的。

$$\begin{aligned} \psi_s &= \varphi_s X_A \\ \psi_A &= \varphi_A X_S \end{aligned} \quad (8.75)$$

其中， X_A 中的两个电子的自旋是反对称的，常称为单重态， X_S 中两个电子的自旋是对称的，是三重简并态。相应的能量为

$$\begin{aligned} E_s &= 2E_0 + K + J \\ E_A &= 2E_0 + K - J \end{aligned} \quad (8.76)$$

式中 E_0 是氢原子 1s 电子的基态能量， K 和 J 是原子间的相互作用能

$$K = \int \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) H_{12} \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8.77)$$

为库仑积分，表示两个氢原子间的库仑相互作用能，式中

$$H_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (8.78)$$

为两个氢原子间的库仑相互作用势。而

$$J = \int \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (8.79)$$

称为交换积分，是出于满足泡利不相容原理使波函数具有反对称性的需要，表示电子间库仑作用的量子效应。这种作用方式称为交换作用，相应的能量为交换作用能。

由式 (8.76) 知，氢分子系统的能量，依赖于两个电子的自旋取向：自旋反平行时为 $K+J$ ，自旋平行时为 $K-J$ 。由于氢分子的交换能 $J < 0$ ，所以氢分子的基态是 ψ_s 。可以设想：如果交换能 $J > 0$ ，则自旋平行时系统的能量更低。海森伯据此提出了交换作用模型。

为便于讨论，将式 (8.76) 改写为

$$E = E_0 - 2J \langle X | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | X \rangle \quad (8.80)$$

式中

$$E_0 = 2E_0 + K - \frac{J}{2} \quad (8.81)$$

而

$$2J\langle X | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | X \rangle = \begin{cases} -\frac{3}{2}, & x = x_S \\ \frac{1}{2}, & x = x_A \end{cases} \quad (8.82)$$

引入自旋哈密顿量 (Hamiltonian)

$$H_{ex} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (8.83)$$

H_{ex} 对系统状态的平均, 表示电子自旋相互作用的交换能.

对于更一般的情况, 若晶体中每个原子只有一个局域电子, 其自旋为 \mathbf{S} , 则晶体的自旋哈密顿量为

$$H_{ex} = - \sum_{i \neq j} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (8.84)$$

式中, J_{ij} 是第 i 个和第 j 个电子的 d 电子间的交换积分. 当交换积分大于零时, 系统能量最低, 此时电子自旋平行排列, 晶体表现为铁磁性.

晶体中, 可以只考虑近邻原子间的交换作用, 对某一原子的电子自旋 \mathbf{S} , 它与其他 Z 个近邻原子的交换作用可以写成

$$-2J\mathbf{S} \cdot \sum_{i=1}^Z \mathbf{S}_i \quad (8.85)$$

由于 \mathbf{S} , \mathbf{S}_i 与 $g\mu_B$ 的乘积分别等于 μ_0 和 μ_i , 式 (8.85) 可改写为

$$-\left[\frac{2J}{g^2 \mu_B^2} \sum_{i=1}^Z \mu_i \right] \cdot \mu_0 \quad (8.86)$$

上式相当于磁矩 μ_0 在外场中的取向能, 因此括号部分可以看成作用于磁矩 μ_0 上的分子场, 由 μ_0 的各近邻磁矩 μ_i ($i=1, 2, \dots, Z$) 决定. 磁化强度为 \mathbf{M} 时, 铁磁体内各原子磁矩可取不同的值, 引入平均磁矩

$$\bar{\mu} = \frac{\mathbf{M}}{n} \quad (8.87)$$

式中, n 为原子数密度. 以 $\bar{\mu}$ 代替式 (8.86) 中的 μ_i , 则外斯分子场具有如下形式

$$\gamma \mathbf{M} = \frac{2JZ}{ng^2 \mu_B^2} \mathbf{M} \quad (8.88)$$

分子场常数 γ 为

$$\gamma = \frac{2JZ}{ng^2 \mu_B^2} \quad (8.89)$$

海森伯交换作用模型给出了外斯铁磁性理论的微观解释, 同时, 给出分子场常数 γ 的估计值. 局域电子模型在解释稀土金属及其合金的磁性时取得了成功.

8.7.2 巡游电子模型

实验表明, 铁磁性材料中原子磁矩不是玻尔磁子的整数倍, 且与自由原子的

磁矩大小相差很远，如 Fe、Co、Ni 分别为 $2.21 \mu_B$ 、 $1.70 \mu_B$ 和 $0.6 \mu_B$ 。利用局域电子交换作用模型不能说明 3d 过渡金属的磁性，因此人们对 d 电子的局域模型提出质疑，认为 d 电子是非局域的，它的波函数扩展于整个晶格，是一种巡游电子，这一模型称为巡游电子模型。

图 8.17 给出过渡金属的 3d 和 4s 能带的示意图，图中数字 1, 2, 3, ... 表示原子中的平均电子数及相应的费米能级位置。自发磁化的巡游电子模型认为，3d 电子的能带结构，因交换作用而发生分裂，如图 8.18 所示，其中图 8.18 (a) 是没有计入电子间交换作用的情形， $N_+(E)$ 和 $N_-(E)$ 分别是自旋正和自旋负的能态密度函数，由于正负自旋简并， $N_+(E) =$

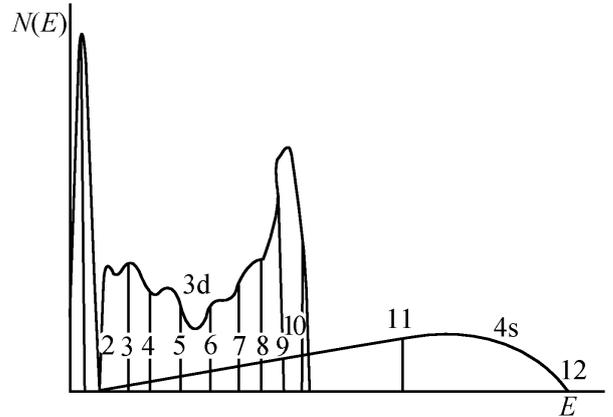


图 8.17 过渡金属中的 3d 和 4s 的能带

$N_-(E) = \frac{1}{2} N(E)$ ，电子自旋磁矩相互抵消，而不显磁性。图 8.18 (b) 是计入交换作用后，因能带分裂而不对称，致使自旋正的电子数多于自旋负的电子数，在 3d 电子能带中形成未被抵消的磁矩，因而可能发生自发磁化。对于发生自发磁化的条件，斯托纳 (Stoner) 有一个简单的讨论。

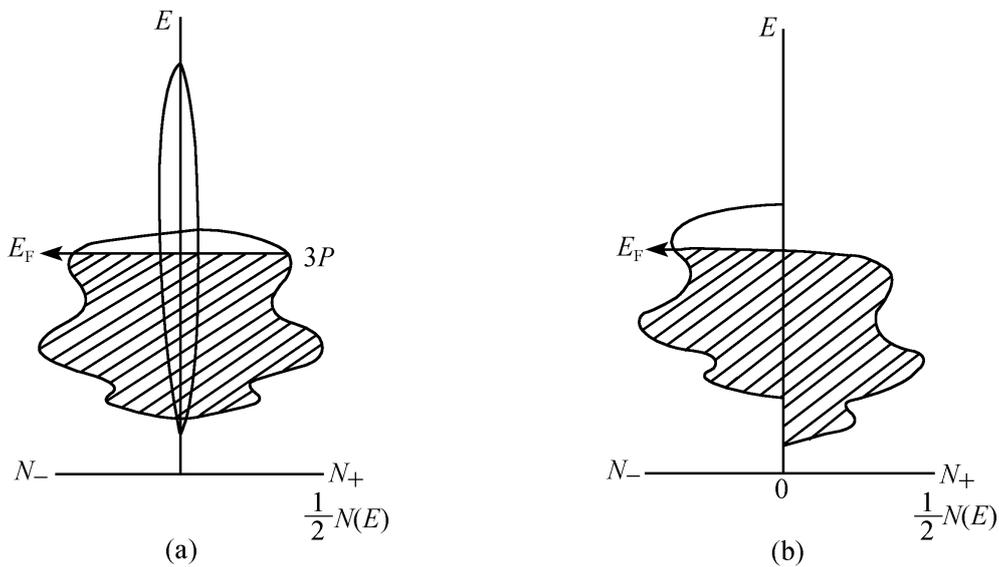


图 8.18 交换作用使自旋简并电子能带分裂

不计入磁相互作用时，电子的能量本征值 E_k 与自旋无关。在计入磁相互作用后，电子的能量本征值要引入附加的交换作用能 Un_σ 。

$$E_{k\sigma} = E_k + Un_\sigma \tag{8.90}$$

其中, σ 表示电子的自旋取向, 有正、负两种状态. n_σ 表示自旋 σ 的电子的平均数

$$n_\sigma = \frac{1}{N} \sum_k \bar{n}_{k\sigma} \quad (8.91)$$

$\bar{n}_{k\sigma}$ 为波矢 k , 自旋 σ 的状态的电子数. 每个原子的平均电子数 n 和相对磁矩 m (以 μ_B 为单位) 分别为

$$n = n_+ + n_-, \quad m = n_+ - n_- \quad (8.92)$$

式 (8.90) 中的 U 表示自旋 $+$ σ 与自旋 $-$ σ 电子间的相互作用. 因此电子的平均能量为

$$E = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} \bar{n}_{k\sigma} = \frac{1}{N} \sum_{k\sigma} E_{k\sigma} \bar{n}_{k\sigma} + U n_+ n_- \quad (8.93)$$

在 $T=0$ K 时, 在不计入磁相互作用时, 由费米-狄拉克统计

$$\begin{aligned} E_{k\sigma} < E_F, & \quad \bar{n}_{k\sigma} = 1 \\ E_{k\sigma} > E_F, & \quad \bar{n}_{k\sigma} = 0 \end{aligned}$$

在计入磁相互作用后, 由于磁相互作用, 费米面下方、自旋为负的子能带中 δE 宽度内的电子数 $1/2 N(E_F) \delta E$, 将发生自旋倒向, 进入自旋正的子能带, 如图 8.19, 这个变化带来的 E_k 的变化为

$$\Delta E_1 = \frac{1}{2} N(E_F) (\delta E)^2 \quad (8.94)$$

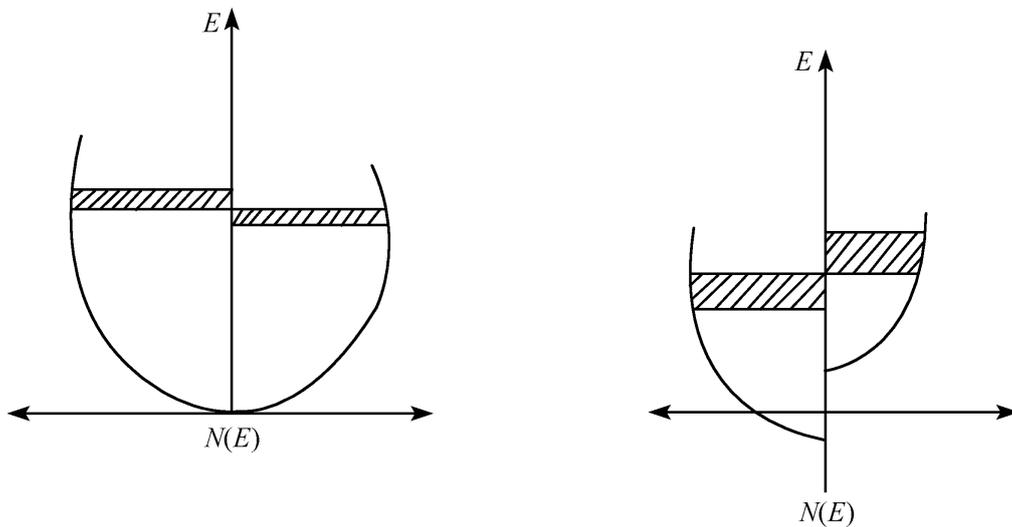


图 8.19 斯托纳模型

同时使磁相互作用能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta E_2 &= U \left[\frac{n}{2} + \frac{1}{2} N(E_F) \delta E \right] \left[\frac{n}{2} - \frac{1}{2} N(E_F) \delta E \right] - U \frac{n^2}{4} \\ &= -U \frac{1}{4} N^2(E_F) (\delta E)^2 \end{aligned} \quad (8.95)$$

对系统能量的改变为

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \frac{1}{2} N(E_F) \left[1 - \frac{UN(E_F)}{2} \right] (\delta E)^2 \quad (8.96)$$

由此可知，在费米面附近 δE 范围的电子由自旋负子能带移入自旋正子能带，引起的系统能量的变化与 $(\delta E)^2$ 有关，符号由 $\left[1 - \frac{UN(E_F)}{2} \right]$ 决定，因此可得自发磁化的斯托纳判据

$$1 - \frac{UN(E_F)}{2} \begin{cases} > 0, & \text{非磁性状态} \\ = 0, & \text{非稳定磁状态} \\ < 0, & \text{稳定自发磁化} \end{cases} \quad (8.97)$$

其中， $\frac{UN(E_F)}{2} = 1$ 称为斯托纳条件。

由以上的讨论，通过能带计算，求出金属的磁矩。根据巡游电子模型，过渡金属具有非整数是很自然的。一般认为 s 带电子对铁磁性没有贡献，d 带电子的贡献与能带结构有关。以镍为例，镍有 10 个价电子，饱和磁化强度测量表明每个原子只有 $0.58 \mu_B$ 。巡游电子模型对其能带的计算表明，它有 0.58 个电子处于 s 带，8.42 个电子处于 d 带，其中 5 个电子自旋为正，4.42 个电子自旋为负，因此原子的磁矩为 $0.58 \mu_B$ 。

8.7.3 自旋波

为了讨论自发磁化强度与温度的关系，布洛赫在海森伯模型的基础上，提出了自旋波的概念，得到 $M(T)$ 随 $T^{3/2}$ 变化的规律，即布洛赫 $T^{3/2}$ 定律。

根据局域电子模型，铁磁体的基态是所有自旋磁矩沿相同方向排列。在低温下，由于热扰动，电子自旋将有一定概率偏离原来的排列方向，使铁磁体处于激发态。例如，一个自旋反转可以得到最低的激发态，由于相邻原子间，具有较强的自旋相互作用，这种自旋反转将在晶格中传播。

为简单起见，仅讨论一维原子链的情况，并且只计入相邻原子间的自旋交换作用，第 n 个自旋受到的作用为

$$- 2JS_n \cdot (\mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{S}_{n+1}) \quad (8.98)$$

利用磁矩与自旋角动量的关系

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B \mathbf{S}$$

则式 (8.98) 改写为

$$- \mu_n \cdot [(2J/g\mu_B)(\mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{S}_{n+1})] \quad (8.99)$$

将上式中方括号内的部分视为作用在 μ_n 上的有效场，利用经典的角动量运动方程有

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{S}_n}{dt} &= \mu_n \times [(-2J/g\mu_B)(\mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{S}_{n+1})] \\ &= 2J(\mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n-1} + \mathbf{S}_n \times \mathbf{S}_{n+1}) \end{aligned} \quad (8.100)$$

在 x 方向,

$$\frac{dS_n^x}{dt} = 2J[S_n^y(S_{n-1}^z + S_{n+1}^z) - S_n^z(S_{n-1}^y + S_{n+1}^y)] \quad (8.101)$$

y 和 z 方向由矢量运算规律, 可得相应的表示式.

考虑低温下的激发幅度很小, 在求解非线性方程 (8.101) 时, 近似认为

$$S_n^z \approx S$$

同时略去 S^x 和 S^y 的二次项, 得到线性方程组

$$\begin{cases} \frac{dS_n^x}{dt} = (2JS)(2S_n^y - S_{n-1}^y - S_{n+1}^y) \\ \frac{dS_n^y}{dt} = (2JS)(2S_n^x - S_{n-1}^x - S_{n+1}^x) \\ \frac{dS_n^z}{dt} = 0 \end{cases} \quad (8.102)$$

与晶格振动类似的讨论, 方程组 (8.102) 具有如下形式的尝试解:

$$\begin{aligned} S_n^x &= u \exp[i(nka - \omega t)] \\ S_n^y &= v \exp[i(nka - \omega t)] \end{aligned} \quad (8.103)$$

式中, u, v 为常数, a 是晶格常数, n 是格点位置的指标, 将式 (8.103) 代入式 (8.102) 有

$$\begin{aligned} -i\omega u &= (4JS)(1 - \cos ka)v \\ -i\omega v &= -(4JS)(1 - \cos ka)u \end{aligned} \quad (8.104)$$

u, v 有非零解的条件是

$$\begin{vmatrix} i\omega & 4JS(1 - \cos ka) \\ -4JS \cos ka & i\omega \end{vmatrix} = 0$$

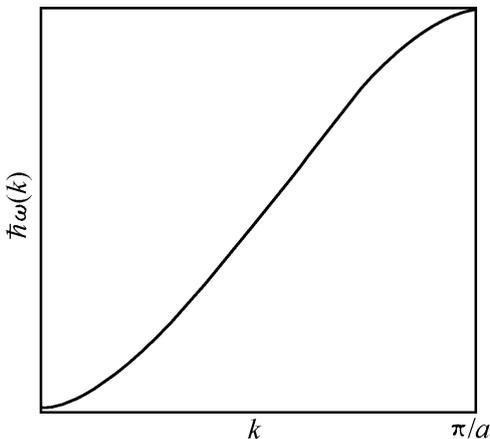


图 8.20 一维自旋波的色散关系

则

$$\omega = 4JS(1 - \cos ka) \quad (8.105)$$

上式即为一维单原子链中自旋波的色散关系, 如图 8.20 所示. 独立的波矢 k 位于第一布里渊区. 应用周期性边条件有

$$k = \frac{2\pi l}{Na}, \quad l = 0, 1, \dots, N-1 \quad (8.106)$$

式中, N 为单原子链的原子数.

将式 (8.105) 代入式 (8.106) 有 $v = -iu$, 相应于自旋绕有序化方向即 z 轴的进动,

这种进动在晶格中的传播就是自旋波。

图 8.21 是自旋波的示意图。它表示某个特定的自旋反转对能量最低并不有利，如果让若干自旋共同分担这一反向，就可以构成能量更低的激发态。基于量子力学的观点，反转的自旋分散在各个不同的格点，它们是能量简并的 N 个量子态，相互作用的微扰有可能使它们组合成能量更低的量子态。

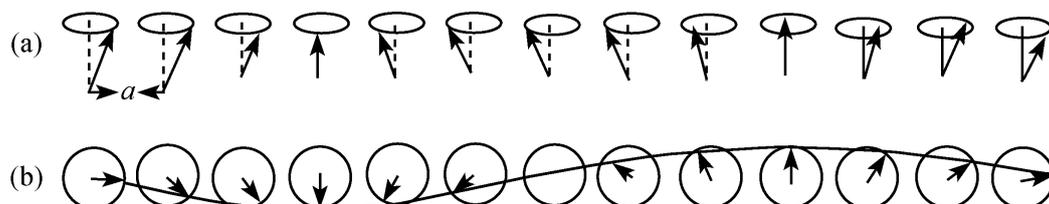


图 8.21 一维自旋体系中的自旋波

与晶格振动的格波相似，自旋波代表一种集体运动，实质是存在交换作用的自旋体系的一种集体激发。根据量子理论，其能量是量子化的，即

$$E_k = \left[n_k + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_k \quad (8.107)$$

常把自旋波的量子称作磁振子，激发一个磁振子，相当于一个自旋的反转。

根据以上结论，可以讨论低温下自发磁化强度的大小 $M(T)$ 与温度的关系。温度为 T 时，波矢 \mathbf{k} 的自旋波的平均磁振子数为

$$\bar{n}(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar \omega_k / k_B T} - 1} \quad (8.108)$$

因为每激发一个磁振子相当于一个自旋反转，有

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \sum_{\mathbf{k}} \bar{n}(\mathbf{k}) \right] \quad (8.109)$$

利用声子系统的密度表达式，上式改写为

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{1}{NS} \int \frac{k^2 dk}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\hbar \omega_k / k_B T} - 1} \right] \quad (8.110)$$

引入状态密度函数 $N(\omega)$ ，将上式对 k 的积分，换成对 ω 的积分。低温下，自旋波的色散关系以下式表示：

$$\hbar \omega = Dk^2 \quad (8.111)$$

则有

$$N(\omega) d\omega = \pi \left[\frac{\hbar}{D} \right]^{3/2} \omega^{1/2} d\omega \quad (8.112)$$

于是

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{N} \frac{\pi}{S} \left[\frac{\hbar}{D} \right]^{3/2} \int \frac{1}{e^{\hbar \omega_k / k_B T} - 1} \omega^{1/2} d\omega \right] \quad (8.113)$$

引入变量 $\zeta = \hbar \omega / k_B T$ ，在低温下，积分上限可延伸至 ∞ 。

$$M(T) = M(0) \left[1 - \frac{V}{N} \frac{\pi}{S} \left(\frac{\hbar}{D} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{1}{e^\zeta - 1} \zeta^{1/2} d\zeta \right] \quad (8.114)$$

完成上式积分

$$\frac{\Delta M(T)}{M(0)} = \frac{M(0) - M(T)}{M(0)} = aT^{3/2} \quad (8.115)$$

系数 a 与材料有关. 上式即为关于磁化强度的布洛赫 $T^{3/2}$ 定律.

利用自旋波模型, 得到了布洛赫 $T^{3/2}$ 定律, 说明了低温下, $M(T)$ 的变化规律. 20 世纪 50 年代, 利用中子非弹性散射技术和自旋波共振的方法, 在实验上验证了自旋波的存在, 并对自旋波的特性有所了解.

8.8 磁性材料的应用

8.8.1 磁性材料的分类

将材料按其磁化特征随外磁场的变化规律分类, 可以分为五类, 即抗磁性、顺磁性、反铁磁性、铁磁性和亚铁磁性. 其中有广泛技术应用前景的是铁磁性材料和亚铁磁性材料, 即所谓的强磁性材料, 它们的共同特点是具有很大的磁化率. 如在电子技术中大量使用的、具有亚铁磁性的铁氧体磁性材料, 其磁化率 $\chi = 10^3 \sim 10^4$; 在电工技术中用来制作铁芯的硅钢片, 其磁化率 $\chi \approx 10^4$, 属于铁磁性材料.

表征磁性材料性质的基本参量是: 初始磁导率 μ_i 、最大磁导率 μ_{\max} 、饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 、剩余磁感应强度 B_r 和最大磁能积 $(BH)_{\max}$.

不同的应用对材料的磁性质有不同的要求, 对强磁性材料 (铁磁体和亚铁磁体) 又分为如下 5 类:

1. 软磁材料

软磁材料的特点是: 初始磁导率 μ_i 或最大磁导率 μ_{\max} 较大, 而矫顽力 H_c 较小, 多用于制造变压器的铁芯, 电动机、发电机的定子和转子, 继电器、电感器铁芯等. 常见的软磁材料有纯铁、硅钢片、铁镍合金、铁氧体等.

2. 硬磁材料

硬磁材料的特点是具有较大的矫顽力 H_c , 常用于制造各种永磁体、产生恒静磁场. 如用于磁电式仪表、电度表、电动式扬声器等. 对硬磁材料磁性质的要求, 除具有较大的矫顽力以外, 还应有较大的剩余磁感应强度 B_r 和较高的最大磁能积 $(BH)_{\max}$, 以及较好的温度稳定性. 常见的硬磁材料有 Al-Ni 系合金和 Al-Ni-Co 系三元合金以及磁铅矿型结构的 M 型钡铁氧体、锶铁氧体.

3. 矩磁材料

矩磁材料一般具有近似矩形的磁滞回线和较小的矫顽力. 矩磁材料多用于计

计算机存储器的记忆元件和自动控制设备的控制元件,也可用于脉冲变压器的磁芯.

4. 压磁材料

压磁材料一般具有较明显的磁致伸缩特性,即在磁化过程中,其形状和尺寸要发生弹性形变.利用这一特点,压磁材料可以用来制造电声换能器件、如超声波发生器等.

5. 旋磁材料

旋磁材料属铁氧体类、在微波中,铁氧体产生特殊的旋磁效应、利用这种效应,可以制成许多微波器件,在雷达技术中有广泛应用.

8.8.2 磁性薄膜

磁性薄膜在电子设备的微型化和高可靠性等方面发挥了重要作用.坡莫合金薄膜用作磁记录介质能充分满足高速存储元件的要求.随着计算机技术的发展,对薄膜磁记录介质提出了新的要求,促进了磁性薄膜的制备工艺和新材料开发,基础和应用研究的进一步发展.

1. 磁性薄膜的磁特性

自发磁化现象普遍存在于磁性材料,甚至单原子层的超薄磁性薄膜也会有自发磁化.磁性薄膜的居里温度一般低于块体材料的居里温度,且随薄厚的减小而降低,与块体磁性材料相似,磁性薄膜也会表现出因磁化方向不同而导致内部能量发生变化的磁各向异性.即由晶体结构及微细组织的各向异性决定的晶体磁各向异性;由形状决定的形状各向异性;以及由各种成膜工艺诱生的诱导磁各向异性.一般情况下,薄膜的自发磁化难以沿膜厚的方向,而是与膜面成一定的倾斜角,在膜面上下出现的“自由磁荷”产生退磁场,削弱薄膜自发磁化的垂直分量,导致膜的易磁化方向位于膜面内,不利于薄膜的应用,如能在特定工艺条件下,使易磁化轴平行于膜厚方向,可使磁记录介质的记录密度明显提高.

在磁性薄膜内,同样存在因自发磁化取向不同的区域即磁畴,以及磁畴的分界即畴壁.薄膜因膜厚不同,畴壁的结构随层厚由薄变厚,畴壁依次按奈尔畴壁、枕木畴壁、布洛赫畴壁的顺序变化.

2. 金属超晶格与巨磁阻效应

用厚度为 10 nm 左右的异种半导体晶体薄膜相互周期积层,将显示与原来晶体不同的性质,物质的这种组态,称为超晶格.金属超晶格,即为异种金属薄层原子量级的积层结构.金属超晶格的磁性研究表明,磁性金属超晶格在外磁场中表现出巨磁阻效应(giant magnetoresistance, GMR),在类钙钛矿结构的稀土锰氧化物中观察到超巨磁阻效应(colossal magnetoresistance, CMR),最近又发现了隧道型磁阻效应(tunneling magnetoresistance, TMR),非磁性金属可以通

过超晶格实现铁磁性化。

(1) 巨磁阻效应. 载流金属或半导体在外磁场中除了产生霍尔效应外, 还会发生电阻的变化 (5.6 节), 这种现象称为磁致电阻效应, 若磁场与电流平行, 称为纵磁致电阻效应, 若磁场与电流垂直, 称为横磁致电阻效应. 表征磁阻效应大小的物理参量为磁阻系数 η , $\eta = (R_H - R_0) / R_0 = (\rho_H - \rho_0) / \rho_0$ 其中 R_H (ρ_H) 为磁场为 H 时的电阻 (率), R_0 (ρ_0) 为磁场为零时的电阻 (率), 如 NiCo 合金电阻率的变化高达 6%, 常用的坡莫合金也达到 4%, 采用磁性金属/非磁性金属结构, 金属超晶格结构能有效的提高磁致电阻变化率, 1988 年, Baibich 等人发现在 Fe/Cr 的 60 层超晶格中, 磁致电阻率变化达 50%, Co/Cu 的变化率甚至更高, 常常将这种磁性金属/非磁性金属超晶格的磁致电阻率异常变化效应称为巨磁阻效应. 巨磁阻效应的产生机制与超晶格积层界面间的磁耦合密切相关. 利用 GMR、CMR, 可以研制和开发高灵敏度的小型化和微型化磁头和磁传感器.

(2) 超巨磁阻效应. 1993 年, Helmolt 等人在类钙钛矿结构的 $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ 薄膜中观察巨磁阻效应, 其磁阻系数可达 $10^3 \sim 10^6$. 深入的研究表明, 在掺杂稀土锰氧化物中观察到的这种磁场下的反常输运特征, 有别于金属超晶格或多层膜样品中的巨磁阻效应, 其机制可简述为基于磁场诱发的晶体结构相变, 即在磁场作用下, 体系发生从反铁磁性绝缘体相经铁磁性绝缘体相向铁磁性金属相的转变.

(3) 隧道型磁阻效应. 在铁磁性金属 A/非铁磁性绝缘层/铁磁性金属 B 的多层膜结构中, 给两个金属层之间施加低电压, 由于隧道贯穿效应, AB 之间发生电荷交换, 因为两层铁磁性层自发磁化的作用, 自旋不同的电子的隧穿概率是不同的, 并由此产生巨磁阻效应. 利用 Fe/ Al_2O_3 /Fe 的多层膜结构, 室温下的 TMR 达到 18%.

(4) 非铁磁性金属超晶格的铁磁性转化. 通过制备 Mn 和 Al 等非铁磁性金属的超晶格可以实现铁磁性化. 对其机理的研究表明 Mn/Al 铁磁性合金层的铁磁性起源来自于其多层积层结构, 同时其磁各向异性还随积层数的奇偶性发生变化.

8.8.3 磁记录材料

磁记录就是利用磁的办法, 将信息转化为磁性介质的磁化状态记录下来的技术, 主要用于录音、录像等方面. 在磁印刷、磁信息记录、磁记录复制等方面也有应用.

磁记录的原理是将输入信息转变为电信号输入到磁头的线圈中, 在磁头的空隙产生相应的变化磁场. 当磁带以一定速度从磁头空隙间通过时, 磁带上的磁介

质感受到磁场的变化而磁化，把相应输入信息的磁迹保留下来。磁重放是磁记录的逆过程，即将已进行磁记录处理的磁带以同样速度通过重放磁头的气隙，让重放磁头的线圈感应到磁带磁迹的变化而产生感应信号，该信号经放大，可还原为输入信息。

磁记录设备主要由两部分组成：实现输入、输出的磁头和可将信息存储的磁介质，如磁带和磁盘。

1. 磁头材料

用于制作磁头的材料属于高磁导率材料，主要有金属磁头材料和铁氧体磁头材料两大类。金属磁头材料的优点是 μ 和 B_s 高，但硬度差、耐磨性差、电阻率低、高频特性差。铁氧体磁头具有耐磨和高频特性好的特征，可以实现高速录放。铁氧体磁头材料主要有单晶和热压多晶两大类，通过真空高温烧结可得到高密度铁氧体磁头材料。

为进一步提高记录密度，利用集成电路的工艺技术在单晶硅、玻璃、铁氧体等基片上制作坡莫合金薄膜磁芯和金、铜、铝导线，坡莫合金薄膜的厚度约几个微米，可以提高磁导率和改善频率特性。

2. 磁带材料和磁盘材料

将磁介质牢固均匀地涂在带基上，可形成记录用磁带，为了保证记录和长期保留信息，磁介质应具有一定的矫顽力（约 $300 \sim 800 \text{ Oe}$ ），尽可能高的矩形比 M_r/M_s ，较好的热稳定性。常用的磁介质有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CrO_2 等，为了提高矫顽力，常在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中掺入 $5\% \sim 10\%$ 的钴离子。 CrO_2 是另一类常用的具有较高矫顽力和矩形比的磁记录用磁介质，常用于高密度数据记录磁带。

将针状微晶 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粉均匀涂在圆形基片上，可制作磁盘存储器，为了提高存储密度，可以采取减小磁性膜厚度、磁性粒子的取向排列以提高剩余磁化强度，改进表面光洁度，减少磁头起伏等措施。在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中掺 Co 或 CrO_2 微粉亦有助于提高分辨率。

8.8.4 磁泡材料

当铁氧体磁性薄膜具有垂直于膜面的单易磁化轴时，在外加磁场作用下，在膜内可产生圆柱状的磁畴，被称为磁泡畴。实验表明，给磁性膜加一小小的磁场，磁泡可以容易地从一个位置转移到另一个位置，因此人们设想在二进制计算机中用磁泡的存在与否代表数码“1”或“0”，通过控制外磁场实现磁泡在磁性薄膜中产生、传输和消失，开发出具有储存、逻辑运算、开关特性和计算功能的磁泡存储器。这样的磁泡存储器具有容量大、体积小、功耗小、可靠性高的特点。

制作磁泡器件的材料可采单晶尖晶石型正铁氧体沿垂直于 C 轴切片，切片

厚度约 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ ，就具备产生磁泡的条件，或将石榴石型铁氧体沿特定方向切割亦可产生磁泡。实用的磁泡器件多为在单晶基片上外延磁性薄膜来得到。

习 题

8.1 根据洪德规则计算 Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Eu^{3+} 离子的基态有效玻尔磁子数。

8.2 试计算在磁场 $B=1 \text{ Wb/m}^2$ 中电子轨道磁矩的拉莫尔频率。

8.3 金属铜离子实的抗磁磁化率为 -0.20×10^{-6} ，若已知铜的密度为 8.99 g/cm^3 ，原子量为 63.5，试求铜离子的平均半径。

8.4 锗的磁化率为 -0.8×10^{-5} ，密度为 5.38 g/cm^3 ，原子量为 72.6，其离子实的半径为 0.44 \AA 。

(1) 试估算其共价键对磁化率贡献的百分数；

(2) 已知外场 $H=5 \times 10^4 \text{ A/m}$ ，试计算其磁化强度和磁感强度。

8.5 硫酸铜的顺磁性来自铜离子，它具有自旋 $S=1/2$ ，且认为它们是无相互作用的，设单位体积离子数为 N ，求证在磁场中的磁化强度 $M=N\mu_B \tanh(\mu_B B/k_B T)$ 。

8.6 $T=0 \text{ K}$ 时，传导电子的自旋磁化率 $\chi_p = \mu_0 \mu_B^2 N(E_F)$ ，式中 $N(E_F)$ 为费米能级处的态密度，试用标准形式的能带中传导电子的浓度来表达这个结果。

8.7 设反铁磁体可以分为两个磁子晶格 A 和 B，在其中的有效场分别为

$$B_A = B - \alpha M_B - \beta M_A$$

$$B_B = B - \alpha M_A - \beta M_B$$

其中， B 为外磁场， M_A , M_B 分别为 A, B 两子晶格的磁化强度， α , β 为分子场系数。试证明

(1) 当 $T > T_N$ 时，磁化率为

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

(2) θ 和 T_N 的关系为

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta}$$

8.8 证明 $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ 。

第 9 章 超 导 电 性

1911 年，荷兰物理学家昂内斯（H. R. Onnes）在研究水银在低温下的电阻时，发现当温度降低至 4.2 K 以下后，水银的电阻突然消失，呈现零电阻状态。昂内斯便把这种低温下物质具有零电阻的性能称为超导电性。1933 年，迈斯纳（W. Meissner）和奥克森菲尔德（R. Ochsenfeld）发现，不仅是外加磁场不能进入超导体的内部，而且原来处在外磁场中的正常态样品，当温度下降使它变成超导体时，也会把原来在体内的磁场完全排出去。到 1986 年，人们已发现了常压下有 28 种元素、近 5 000 种合金和化合物具有超导电性。常压下，Nb 的超导临界温度 $T_c = 9.26$ K 是元素中最高的。合金和化合物中，临界温度最高的是 Nb_3Ge ， $T_c = 23.2$ K。此外，人们还发现了氧化物超导材料和有机超导材料。

1987 年 2 月，美国的朱经武等宣布发现了 $T_c \sim 93$ K 的氧化物超导材料，同月 21 日和 23 日，中国科学院物理所的赵忠贤、陈立泉等人 and 日本的 S. Hikami 等人也都独立地发现 Y-Ba-Cu-O 化合物的 $T_c \sim 90$ K。中国学者率先公布了材料的化学成分。液氮温区超导材料的出现激起了全世界范围的对高临界温度超导材料研究的热潮。

发现超导电性是 20 世纪物理学特别是固体物理学的重要成就之一。在超导电性领域的研究工作中，先后有 9 位科学家 4 次荣获诺贝尔物理学奖。

9.1 超导电性的基本性质

物质由常态转变为超导态的温度称其为超导临界温度，用 T_c 表示。超导临界温度以绝对温度来度量。超导体与温度、磁场、电流密度的大小密切相关。这些条件的上限分别称为临界温度（critical temperature, T_c ）、临界磁场（critical magnetic field, H_c ）和临界电流密度（critical electric current density, J_c ）。超导电性有两个最基本的特性：完全导电性和完全抗磁性。

9.1.1 完全导电性

对于超导体来说，在低温下某一温度 T_c 时，电阻会突然降为零，显示出完全导电性。图 9.1 表示汞在液氮温度附近电阻的变化行为。在 4.2 K 下对铅环做的实验证明，超导铅的电阻率小于 $3.6 \times 10^{-25} \Omega \cdot \text{cm}$ ，比室温下铜的电阻率的 $(1/4.4) \times 10^{-16}$ 还小。实验发现，超导电性可以被外加磁场所破坏，对于温度为

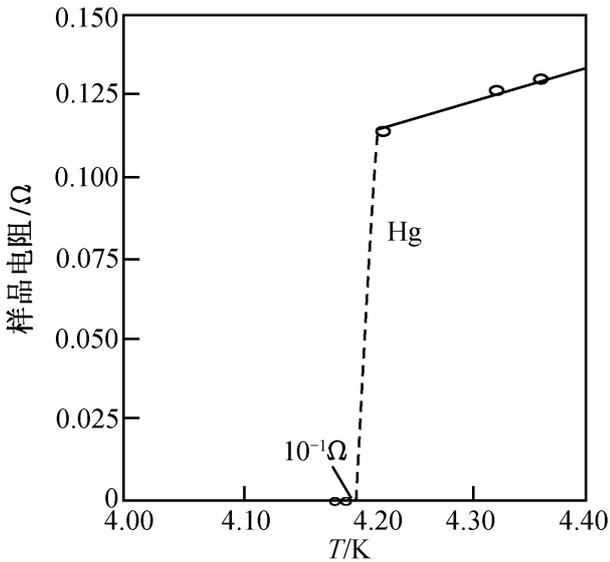


图 9.1 汞在液氮温度附近电阻的变化行

$T (T < T_c)$ 的超导体，当外磁场超过某一数值 $H_c (T)$ 的时候，超导电性就被破坏了， $H_c (T)$ 称为临界磁场。在临界温度 T_c ，临界磁场为零。其大小 $H_c (T)$ 随温度的变化一般可以近似地表示为抛物线关系

$$H_c (T) = H_{c_0} \left[1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right] \quad (9.1)$$

式中 H_{c_0} 是绝对零度时的临界磁场大小。

实验还表明，在不加磁场的情况下，超导体中通过足够强的电流也会破坏超导电性，导致破坏超导电性所需要的电流称作临界电流 $I_c (T)$ 。在临界温度 T_c ，

临界电流为零，这个现象可以从磁场破坏超导电性来说明，当通过样品的电流在样品表面产生的磁场达到 H_c 时，超导电性就被破坏，这个电流的大小就是样品的临界电流。与式 (9.1) 类似，临界电流随温度变化的关系有

$$I_c (T) = I_{c_0} \left[1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right] \quad (9.2)$$

式中， I_{c_0} 是绝对零度时的临界电流。

9.1.2 完全抗磁性

在超导状态，外加磁场不能进入超导体的内部。原来处在外磁场中的正常态样品，变成超导体后，也会把原来在体内的磁场完全排出去，保持体内磁感应强度 B 等于零，超导体的这一性质被称为迈斯纳效应，如图 9.2 所示。超导体内磁感应强度 B 总是等于零，即金属在超导电状态的磁化率为

$$\chi = M/H = -1, \quad \mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} = 0 \quad (9.3)$$

超导体内的磁化率为 -1 (M 为磁化强度， $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$)。超导体在静磁场中的行为可以近似地用“完全抗磁体”来描述。超导体的迈斯纳效应说明超导态是一个热力学平衡的状态，与怎样进入超导态的途径无关。仅从超导体的零电阻现象出发得不到迈斯纳效应，同样用迈斯纳效应也不能描述零电阻现象，因此，迈斯纳效应和零电阻性质是超导态的两个独立的基本属性，衡量一种材料是否具有超导电性必须看是否同时具有零电阻和迈斯纳效应。

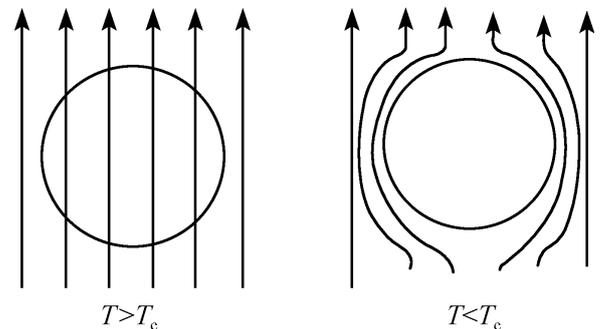


图 9.2 迈斯纳效应：当 $T < T_c$ 时，磁通被完全排斥出超导体

迈斯纳效应通常又称为完全抗磁性。实际上磁场还是能穿透到超导样品表面一个薄层内的。薄层的厚度叫做穿透深度 λ ，它与材料和温度有关，典型的大小是几十个纳米。当外磁场超过某一临界值 H_c 时，材料的超导电性会被破坏。

9.2 超导电性的基本理论

为了解释超导电性的物理本质，许多科学家进行了不懈的努力，建立了一系列的理论模型，并成功解释了许多超导现象。

9.2.1 唯象理论

1. 二流体模型

1934年，戈特 (C. J. Gorter) 和卡西米尔 (H. B. G. Casimir) 提出了超导电性的二流体模型：

(1) 金属处于超导态时，共有化的自由电子（总数为 N ）分为两部分：一部分叫正常电子 N_n ，另一部分叫超流电子 N_s ，超流电子在晶格中无阻地流动，它占电子总数的 N_s/N 。两部分电子占据同一体积，在空间上相互渗透，彼此独立地运动，两种电子相对的数目是温度的函数。

(2) 正常电子的性质与正常金属自由电子气体相同，受到振动晶格的散射而产生电阻，所以对熵有贡献。

(3) 超流电子处在一种凝聚状态，即凝聚到某一低能态，所以超导态是比正常态更加有序的状态。超导态的电子不受晶格散射，又因为超导态是低能量状态，所以超流电子对熵没有贡献。

二流体模型对超导体零电阻特性的解释是：当 $T < T_c$ 时，出现超流电子，它们的运动是无阻的，超导体内部的电流完全来自超流电子的贡献，它们对正常电子起到短路作用，所以样品内部不能存在电场，也就没有电阻效应。从这个模型出发可以解释许多超导实验现象，如超导转变时电子比热的“ λ ”型跃变等。

2. 伦敦方程

1935年，伦敦兄弟 (F. London, H. London) 在二流体模型的基础上，提出两个描述超导电流与电磁场关系方程，与麦克斯韦方程一起构成了超导体的电动力学基础。

伦敦第一方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{J}_s) = \frac{n_s e^2}{m^*} \mathbf{E} \quad (9.4)$$

式中， m^* 是电子的有效质量， \mathbf{J}_s 是超导电流密度， n_s 是超导电子密度。由上式

可见：在稳态下，即超导体中的电流为常值时， $\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_s = 0$ ，则 $\mathbf{E} = 0$ 。表明在稳态下，超导体内的电场强度等于零，它说明了超导体的零电阻性质。

将伦敦第一方程代入麦克斯韦方程

$$\Delta \times \mathbf{E} = \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (9.5)$$

可以得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta \times \mathbf{J}_s = - \frac{n_s e^2}{m^*} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (9.6)$$

伦敦兄弟从式 (9.6) 中选择出与初始条件无关的特殊形式

$$\Delta \times \mathbf{J}_s = - \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \quad (9.7)$$

称为伦敦第二方程。

考虑一维情形，设超导体占据 $x \geq 0$ 的空间， $x < 0$ 的区域为真空（如图 9.3 所示）。由式 (9.7) 结合麦克斯韦方程，可以求得在超导体内，表面的磁感应强度 \mathbf{B} 以指数形式迅速衰减为零。两个伦敦方程可以概括零电阻效应和迈斯纳效应，并预言了超导体表面上的磁场穿透深度 λ_L 为

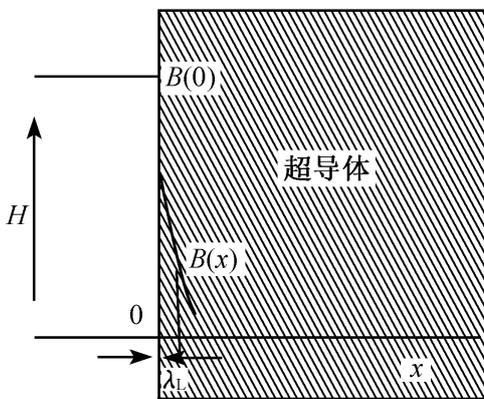


图 9.3 磁场在超导体中的磁感应强度分布和穿透深度

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (9.8)$$

3. 金兹堡-朗道理论

1950 年，金兹堡 (V. L. Ginzburg) 和朗道 (L. D. Landau) 将朗道的二级相变理论应用于超导体，对于在一个恒定磁场中的超导体行为给予了更为适当的描述，建立了金兹堡-朗道理论。该理论也能预言迈斯纳效应，并且还可以反映超导体宏观量子效应的一系列特征。1957 年，阿布里科索夫 (A. A. Abrikosov) 对金兹堡-朗道方程进行了详细求解，提出超导体按照其磁特性可以分为两类。元素金属超导体主要是第一类超导体，Nb 等少数元素金属、多数合金及氧化物超导体为第二类超导体，它有上、下两个临界磁场。1959 年，戈科夫 (L. P. Gorkov) 从超导性的微观理论证明了金兹堡-朗道理论的正确性。

9.2.2 超导体的微观机制

二流体模型、伦敦方程和金兹堡-朗道理论作为唯象理论在解释超导电性的宏观性质方面取得了很大成功，然而这些理论无法给出超导电性的微观图像。20 世纪 50 年代初同位素效应、超导能隙等关键性的发现为揭开超导电性之谜奠定

了基础.

1. 同位素效应

1950年, 麦克斯韦 (E. Maxwell) 和雷诺 (C. A. Reynold) 各自独立地测量了水银同位素的临界转变温度, 发现随着水银同位素质量的增高, 临界温度降低. 对实验数据处理后得到原子质量 M 和临界温度 T_c 有以下简单关系:

$$M^\alpha T_c = \text{常数} \quad (9.9)$$

其中, $\alpha = 0.50 \pm 0.03$. 这种临界温度 T_c 依赖于同位素质量 M 的现象称为同位素效应. 式中离子质量 M 反映了晶格的性质, 临界温度 T_c 反映了电子性质, 同位素效应把晶格与电子联系起来, 说明了电子-声子的相互作用与超导电性有密切关系.

人们发现导电性良好的碱金属和贵金属都不是超导体, 其电子-晶格相互作用很微弱. 而常温下导电性不好的材料, 在低温却有可能成为超导体, 此外临界温度比较高的金属, 常温下导电性较差. 这些材料的电子-声子相互作用强. 因此弗洛里希 (H. Frolich) 提出电子-声子相互作用是高温下引起电阻, 而在低温下导致超导电性的原因之一.

2. 超导能隙

实验表明, 当金属处于超导态时, 超导态的电子能谱与正常金属不同, 图 9.4 是 T 为 0 K 的电子能谱示意图. 它的显著特点是: 在费米能 E_F 附近出现了一个半宽度为 Δ 的能量间隔, 在这个能量内不能有电子存在, 人们把这个 Δ 叫做超导能隙, 能隙大约是 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ eV 数量级. 在绝对零度, 能量处于能隙下边缘以下的各态全被占据, 而能隙以上的各态则全空着, 这就是超导基态. 超导能隙的出现反映了电子结构在从正常态向超导态转变过程中发生了深刻变化, 这种变化就是伦敦 (F. London) 指出的“电子平均动量分布的固化或凝聚”.

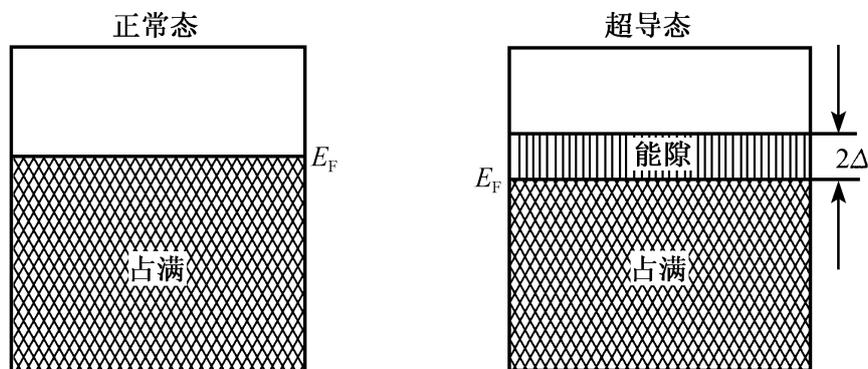


图 9.4 $T=0$ K 下的正常态和超导态电子能谱

3. 库珀电子对

1956年, 库珀 (L. N. Cooper) 发现如果带电粒子的正则动量 (机械动量与场动量之和) 等于零, 则可以从超导电流密度的基本关系 $J_s = -n_s e^* V$ 得到

伦敦方程。由此可见，超导态是由正则动量为零的超导电子组成的，它是动量空间的凝聚现象。要发生凝聚现象，必须有吸引的作用存在。库珀证明：当电子间存在这种净的吸引作用时，费米面附近存在一个以动量大小相等而方向相反且自旋相反的两电子束缚态，记为 $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ ；它的能量比两个独立的电子的总能量低，这种束缚态电子对称为库珀对。库珀对是现代超导理论的基础。

4. 相干长度

皮帕德 (A. B. Pippard) 证明，当一个电子从金属的正常区移动到超导区时，其波函数不能从它的正常态值突然转变为超导态的值，这种转变只能发生在一个距离 ξ 上。库珀电子对并非局限在非常小的空间里，而是扩展在 $\xi \sim 10^{-6}$ m 的空间宽度上， ξ 称为超导态的相干长度，它描述了配对电子间的距离。相干长度 ξ 和穿透深度 λ 一样，也是超导体的特征参量。表 9.1 列举了一些有代表性的超导体的相干长度。

表 9.1 几种物质在 0 K 下的超导相干长度 ξ

物 质	相干长度 ξ/nm	物 质	相干长度 ξ/nm
Al	1 600	Nb	38
Sn	210	Nb-Ti	30
Tl	270		

5. BCS 理论

巴丁 (J. Bardeen)、库珀 (L. N. Cooper) 和施瑞弗 (J. R. Schrieffer) 在 1957 年发表的经典性的论文中提出了超导电性量子理论，被称为 BCS 超导微观理论。

他们的基本概念是超导发生的凝结是在动量空间的配对凝结，配对的状态是 $(\mathbf{k}, \uparrow; -\mathbf{k}, \downarrow)$ 。由于牵涉到的粒子数目很大，他们认为可以用平均场近似，每个 $(\mathbf{k}, \uparrow; -\mathbf{k}, \downarrow)$ 对态的占有状况只和其他 $(\mathbf{k}, \uparrow; -\mathbf{k}, \downarrow)$ 对态的占有率的平均值有关，所以他们在一个粒子数可变的巨正则系统中来处理这个问题。在对电子间的吸引作用作一定的简化以及假定费米面是各向同性后，他们得到弱耦合条件下的超导临界温度是

$$k_B T_c \approx 1.13 \hbar \omega_D \exp\left[-\frac{1}{g(E_F) V}\right] \quad (9.10)$$

式中， ω_D 为德拜频率； $-V$ 为库珀对之间的相互作用参量； $g(E_F)$ 为正常态时金属费米能 E_F 的状态密度； k_B 为玻尔兹曼常量。

式 (9.10) 说明了超导临界温度 T_c 与 ω_D 、 V 和 $g(E_F)$ 有关。 ω_D 高的材料，其 T_c 必然较高。因此，金属氢可能是高 T_c 的材料。由于 ω_D 与原子的质量 M 的平方根成反比，所以 BCS 理论能够解释同位素效应。电子间的有效吸引能为 $-V$ ，因此电子间的吸引作用越大，其 T_c 越高。这与弗洛里希的结论——在正

常态下导电性差的材料，其 T_c 可能较高比较吻合。在 E_F 处的状态密度 $g(E_F)$ 高的材料，其 T_c 也越高。这就解释了马蒂亚斯 (B. T. Matthias) 经验法则：每个原子的平均价电子数为 4.7 或 6.5 的材料，其 T_c 较高。

由 BCS 理论可以推证出基态和激发态之间的能隙 Δ 是 T/T_c 的函数。在 T_c 附近，能隙 Δ 可近似表达为

$$\Delta\left[\frac{T}{T_c}\right] \approx 1.74\Delta(0)\left[1 - \left[\frac{T}{T_c}\right]\right]^{1/2}$$

$$\Delta(0) \approx 1.76 k_B T_c \quad (9.11)$$

图 9.5 给出了 $\Delta\left[\frac{T}{T_c}\right]$ 的计算结果。严格说来，图中的普适曲线只有在弱耦合的极限下才成立，但在大多数情况下，它仍是一个很好的近似。这个体系的能谱，或者说激发的准粒子的状态密度也有很大变化，在能隙的近旁它可以近似为

$$g(E_F) = \begin{cases} 0, & E < \Delta \\ g(0) \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}}, & E > 0 \end{cases} \quad (9.12)$$

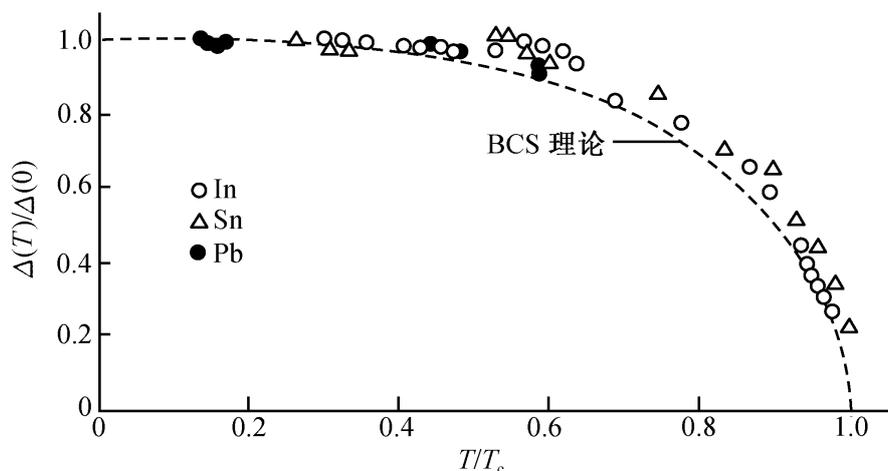


图 9.5 能隙对温度的依赖关系

在有不太强的外磁场情况下，以 BCS 理论可以推导出唯象理论给出的 J , $\lambda(T)$, ξ 等的具体近似表达式。

BCS 理论虽然是对电子能态和电子间相互作用都做了很简化的模型假设推导出来的结果，但却和多数实验事实符合得很好。有许多实验可以直接或间接的推算出能隙的值甚至于激发态的状态密度的具体形式，对多种元素来说甚至连定量上都符合得相当好。说明 BCS 理论的基本概念图像的确抓住了超导电性的本质：超导体中存在着多粒子的凝聚态波函数——它是某些多粒子状态的相位相干的叠加，具有振幅和相位，而且在宏观的距离内可以保持相位相干。库珀电子对扮演着类似于单个玻色子的角色。超导态是长程有序的状态，而能隙起着序参量

的作用。

由于 BCS 理论能够解释许多超导现象并与已有的超导理论共洽，因此 BCS 理论是第一个成功地解释了超导现象的微观理论，也是目前唯一成功的超导微观理论。后来又有了一些形式上的发展和完善，但基本思想和物理图像则没有更大的改变。直到 1986 年之后，出现了新的高温超导材料，BCS 理论才遇到了真正的挑战。

9.3 第 I 类超导体和第 II 类超导体

9.3.1 两类超导体

超导体按其磁化特性可分为两类。第 I 类超导体只有一个临界磁场 H_c ，其磁化曲线如图 9.6 所示。很明显在超导态，磁化行为满足 $M/H = -1$ ，具有迈斯纳效应。除钒、铌、钽外，其他超导元素都是第 I 类超导体。第 II 类超导体有两个临界磁场，即下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} ，如图 9.6 所示。当外磁场 H_0 小于 H_{c1} 时，同第 I 类超导体一样，磁通被完全排出体外，此时，第 II 类超导体处于迈斯纳状态，体内没有磁通线通过。当外场增加至 H_{c1} 和 H_{c2} 之间时，第 II 类超导体处于混合态，也称涡旋态。这时体内有部分磁通穿过，体内既有超导态部分，又有正常态部分，磁通只是部分地被排出。

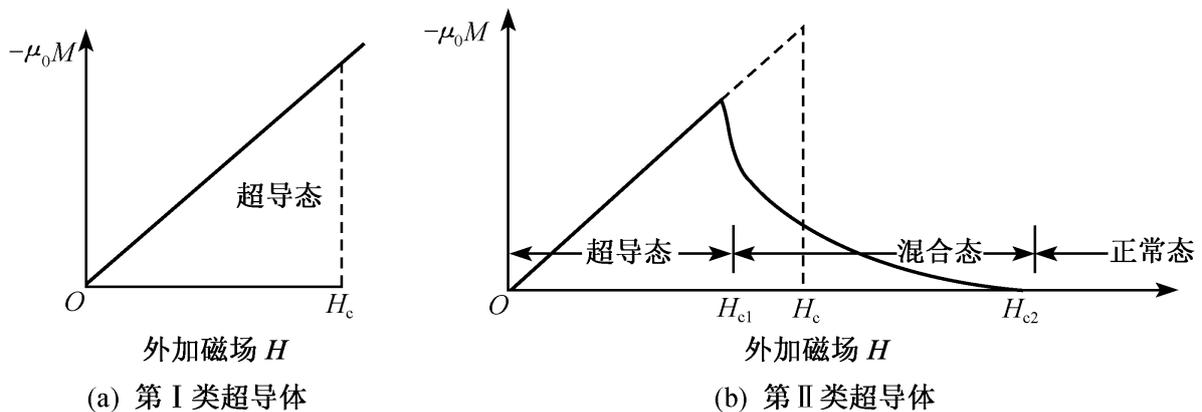


图 9.6 两类超导体的磁化曲线

9.3.2 混合态

1957 年，阿布里科索夫提出了混合态结构的物理模型。当超导体处于混合态时，在正常区中的磁通量是量子化的，其单位为磁通量子 $\Phi_0 = (h/2e) = 0.20678 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ 。在正常区的能量正比于 $\Phi^2 = n^2 \Phi_0^2$ ，因此一个磁通量为 $n\Phi_0$ 的多量子磁通线束分裂成 n 个单量子磁通线后，在能量上是有利的。第 II 类超导体的混合态中，单量子磁通线组成了一个二维的周期性的磁通格子，理论和实验都得到磁通点阵是

一个三角形排列.

孤立的量子磁通线结构如图 9.7 所示, 每个磁通线只有一个正常的芯, 芯的半径为相干长度 ξ , 磁通量子由环流的超导电流所维持, 这个超导电流在距芯为 λ 的半径上衰减. 如果在单位面积中有 N 个量子磁通线, 则超导体的磁感应强度为 $B = N\Phi_0$, 相邻两个磁通线之间的距离 d 为

$$d = \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\Phi_0}{B}} \quad (9.13)$$

随着外磁场 B 的增加, 磁通线间距 d 缩短. 第 II 类超导体在混合态时具有部分抗磁性. 当外磁场增加时, 每个圆柱形的正常区并不扩大, 而是增加正常区的数目. 达到上临界磁场 H_{c2} 时, 相邻的正常区圆柱体彼此接触, 超导区消失, 整个金属变成正常态. 金属钡、铌、锝以及大多数合金或化合物超导体都属于第 II 类超导体.

9.3.3 界面能

超导体分为第 I 类超导体和第 II 类超导体的关键是超导态和正常态之间存在界面能. 超导态与正常态界面能的起源来自界面上凝聚能与磁能的竞争. 当超导体的相干长度 ξ 大于磁场穿透深度 λ 时, 界面能为正值, 表明超导态-正常态界面的出现使体系的能量上升, 因此将不会出现超导态与正常态共存的混合态, 因此这类超导体从超导态向正常态过渡时不经过混合态, 被称作第 I 类超导体. 另一种超导体的 $\xi < \lambda$, 界面能为负值, 表明超导态-正常态界面的出现对降低体系的能量有利, 体系中将出现混合态, 这类超导体被称作第 II 类超导体. 在 T_c 附近, 由金兹堡-朗道理论可以得到

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} = \frac{\sqrt{2}}{h} \lambda_L^2 (T) e H_c (T) \quad (9.14)$$

利用金兹堡-朗道方程计算界面能可以得到

$$\begin{cases} \kappa < 1/\sqrt{2} \text{ 时, 界面能 } \sigma_{ns} > 0, \text{ 为第 I 类超导体} \\ \kappa > 1/\sqrt{2} \text{ 时, } \sigma_{ns} < 0, \text{ 为第 II 类超导体} \end{cases}$$

只有当临界温度、临界磁场和临界电流三者都高时, 超导体才有实用价值. 第 I 类超导体的临界磁场 ($\mu_0 H_c$) 较低, 一般在 0.1 T 量级, 因此第 I 类超导体的应用十分有限. 目前有实用价值的超导体都是第 II 类超导体, 因为第 II 类超导体的上临界磁场很高, 如 Nb_3Sn 的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}$ 超过 20 T, 明显地高于

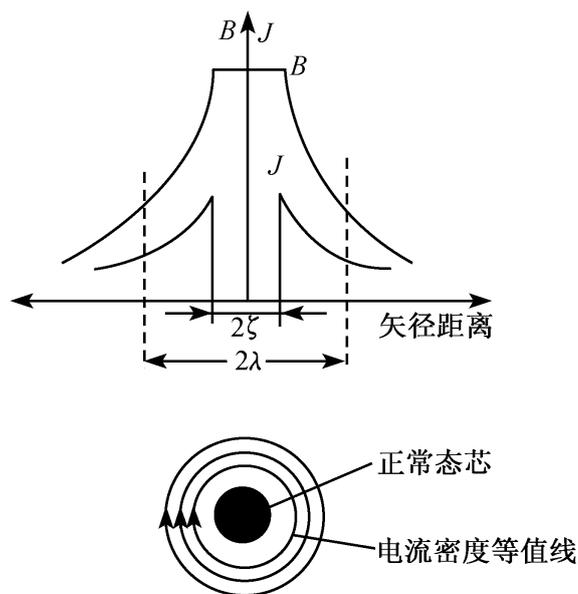


图 9.7 孤立的量子磁通线结构

第 I 类超导体. 在第 II 类超导体中引入各种尺寸与相干长度 ξ 接近的缺陷, 如第二相的沉淀、化学杂质、大量空位、位错群等, 对磁通线有钉扎作用, 能够有效地提高临界电流, 这些缺陷被称作钉扎中心. 引入具有强钉扎作用的缺陷可以大幅度提高超导体的临界电流密度.

9.4 超导隧道效应

考虑被绝缘体隔开的两个金属, 如图 9.8 所示. 绝缘体通常对于从一种金属

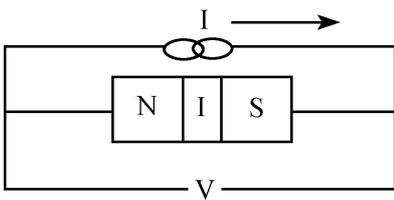


图 9.8 正常金属 N、绝缘层 I 和超导体 S 组成的结

流向另一种金属的传导电子起阻挡层的作用. 如果阻挡层足够薄, 则由隧道效应, 电子具有相当大的概率穿越绝缘层. 当两个金属都处于正常态, 夹层结构 (或隧道结) 的电流-电压曲线在低电压下是欧姆型的, 即电流正比于电压, 如图 9.9 所示. 1960 年贾埃弗 (I. Giaever) 首先发现如果金属隧道结中的一个金属变为超导体时, 即形成正常金属 (normal metal) - 绝缘体 (insulator) - 超导体 (superconductor) (NIS) 结时, 电流-电压的特性曲线由图 9.9 (a) 的直线变为图 9.9 (b) 的曲线.

约瑟夫森 (B. D. Josephson) 1962 年提出, 由于库珀电子对的隧道效应, 超导体-绝缘体-超导体 (SIS) 结在电压为零时也会有超导电流; 如在结上加上电压 V , 会出现频率为 $2eV/h$ 的交流超导电流. 不久, 实验便证实了他的预言.

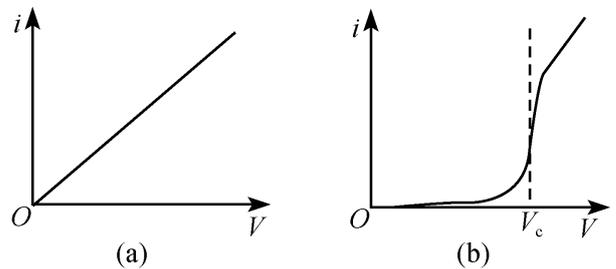


图 9.9 不同情形下的电流-电压曲线
(a) 被氧化层隔开的正常金属结构的电流-电压曲线;
(b) 被氧化层隔开的正常金属与金属超导体结构的电流-电压曲线

9.4.1 直流约瑟夫森效应

如图 9.10 所示, 设超薄绝缘层两侧的超导体的波函数分别为

$$\psi_1 = \sqrt{n_1} \exp(i\varphi_1), \quad \psi_2 = \sqrt{n_2} \exp(i\varphi_2) \quad (9.15)$$

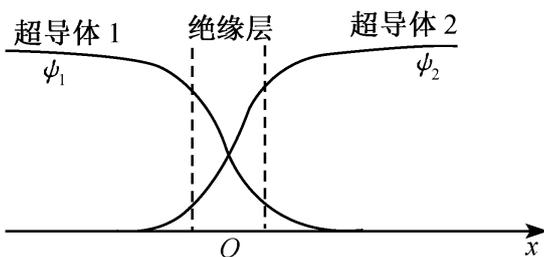


图 9.10 在约瑟夫森结两边超导态波函数的耦合

其中, n_1, n_2 为超导体 S_1, S_2 中的电子密度; φ_1, φ_2 为超导体 S_1, S_2 中波函数的相位.

当两块超导体分得很开, 每块都可以有自己独立的相位, 当两块超导体接近, 中间有一定的弱连接时, 它们的电子对波函数可

穿过弱连接而耦合，系统将由于这个耦合而降低能量。则有

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E_1 \psi + K\psi \\ i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E_2 \psi + K\psi \end{cases} \quad (9.16)$$

其中， K 为超导态之间的耦合系数。如两边的超导体都处于零电势，即 $E_1 = E_2$ 。将式 (9.15) 代入式 (9.16)，再分别取实、虚部，有以下等式

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial n_2}{\partial t} = \frac{2K}{\hbar} \sqrt{n_1 n_2} \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (9.17)$$

$$\begin{cases} \hbar \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -K \sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) & \text{(a)} \\ \hbar \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -K \sqrt{\frac{n_1}{n_2}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) & \text{(b)} \end{cases} \quad (9.18)$$

式 (9.18) 是系统电荷守恒定律的表示式。说明超导体 S_1 中库珀对的增加是由于超导体 S_2 中的库珀对减少的缘故。式 (9.19) 是超导体中相位变化的关系。

当 $n = n_2 = n_s$ ， $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ 时，通过约瑟夫森结的超导电流密度为

$$J_s = 2e \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{4eK}{\hbar} \sqrt{n_1 n_2} \sin \varphi = \frac{4en_s K}{\hbar} \sin \varphi = J_0 \sin \varphi \quad (9.19)$$

相位方程为

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (9.20)$$

这表明结两边的超导态的相位不能各自独立变化，必须维持相位差不随时间变化。

依照约瑟夫森的预言，处于超导体 S_1 和 S_2 之间的极薄的绝缘体可以让超导电流通过而不出现电阻，其允许通过的最大电流密度为 J_0 。在他预言几个月后，P. W. Anderson 和 J. M. Rowell 便在研究 Sn-SnO_x-Sn 隧道结电流-电压特性的实验中验证了约瑟夫森的预言。

9.4.2 交流约瑟夫森效应

如果在超导隧道结两端加上直流电压 V ，两边波函数与时间有关的项会有所不同，相互干涉就会产生交变的电流。如令

$$E_2 - E_1 = 2eV \quad (9.21)$$

此时，式 (9.17) 依然有效，而式 (9.18) 变为

$$\begin{cases} \hbar \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -E_1 - K \sqrt{\frac{n_2}{n_1}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) & \text{(a)} \\ \hbar \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} = -E_2 - K \sqrt{\frac{n_1}{n_2}} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) & \text{(b)} \end{cases} \quad (9.22)$$

当 $n = n_2 = n_1$ 时，相位差 $\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$ 满足方程

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (9.23)$$

因此，在超导隧道结两端加上直流电压 V 后，隧道结两端超导态波函数的相位差为

$$\varphi = \frac{2eV}{\hbar} t + \varphi_0 \quad (9.24)$$

将此式代入式 (9.19)，有

$$J_s = J_0 \sin\left[\frac{2eV}{\hbar} t + \varphi_0\right] \quad (9.25)$$

交变电流的频率 ν 为

$$\nu = \frac{2eV}{h} = K_I V \quad (9.26)$$

式中， K_I 为约瑟夫森常量。如外加电压为 $1 \mu\text{V}$ ，则在隧道结上产生的电流的振荡频率为 483.6 MHz 。式 (9.26) 说明当库珀电子对穿过隧道结时，会放出能量为 $h\nu = 2eV$ 的光子。这个效应可以被用来进行 h/e 的精确测量，也可以用来进行电压的精确测量。1988 年国际计量组织建议从 1990 年 1 月 1 日起在世界范围内使用约瑟夫森电压标准，取代用标准电池维持的实物标准。

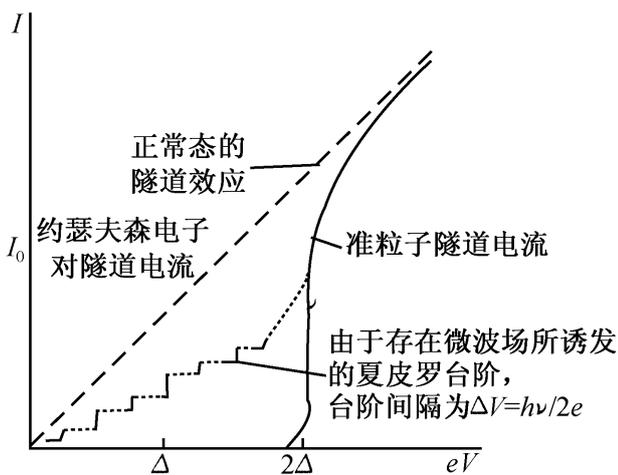


图 9.11 夏皮罗台阶

如果在超导隧道结两端在加有直流电压的同时施加一个射频电压，则在结两端能产生一个直流电流。图 9.11 给出了在直流和交流电压下 SIS 结的零电压下最大约瑟夫森电流与准粒子隧道电流，结两侧的导体都处于正常态时的隧道电流的比较。虚线表示在微波场下诱发的台阶。台阶的大小是 $\Delta V = h\nu/2e$ 。微波诱发的电压台阶是上述直流电压产生交变超导电流的效应的另一种表现。有时又叫夏皮罗 (Shapiro) 效应。

9.4.3 磁场对超导相位的调制作用

如果在超导隧道结上加一个外磁场，在结平面上的超导态波函数的相位便会

受到磁场的空间调制. 如图 9.12 (a) 所示, 超导隧道结平面在 xy 面, 绝缘层厚度为 $2a$, 磁场沿 x 方向. 在绝缘层及其两侧各厚度为 λ_L 的区间有磁场穿透. 由于

$$\mathbf{B} = B_0 \mathbf{i} = \mu_0 H \mathbf{i}, \quad \mathbf{A} = B_0 y \mathbf{k}$$

又由于存在磁场, 则超导体 1 和 2 两点之间的相位差增量为

$$\Delta\varphi = \frac{2e}{\hbar} \int_1^2 \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{2e}{\hbar} \int_1^2 A_z dz = \frac{2e}{\hbar} B_0 y (2a + 2\lambda_L) \quad (9.27)$$

流过结的超导电流密度为

$$\mathbf{J}_s = \mathbf{J}_0 \sin \left[\varphi_0 + \frac{2e}{\hbar} B_0 y (2a + 2\lambda_L) \right] \quad (9.28)$$

表明通过结的电流密度沿 y 轴方向, J_s 随 y 呈正弦变化. 通过结的超导电流密度为

$$\mathbf{I}_s = \int_{-d/2}^{d/2} \int_{-b/2}^{b/2} \mathbf{J}_s dx dy = \mathbf{I}_0 \frac{\sin(\pi\Phi_j/\Phi_0)}{(\pi\Phi_j/\Phi_0)} \sin \varphi \quad (9.29)$$

式中, $\mathbf{I}_0 = \mathbf{J}_0 bd$, $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ 为磁通量子, $\Phi_j = \mathbf{B}_0 (2a + 2\lambda_L)$ 为穿过结区的磁通量.

式 (9.29) 表明, 流过超导隧道结的超导电流受到结区的磁通量 Φ_j 的调制. 每当 Φ_j 是磁通量子 Φ_0 的整数倍时, 就不会有超导电流通过超导隧道结区. 如图 9.12 (b) 所示.

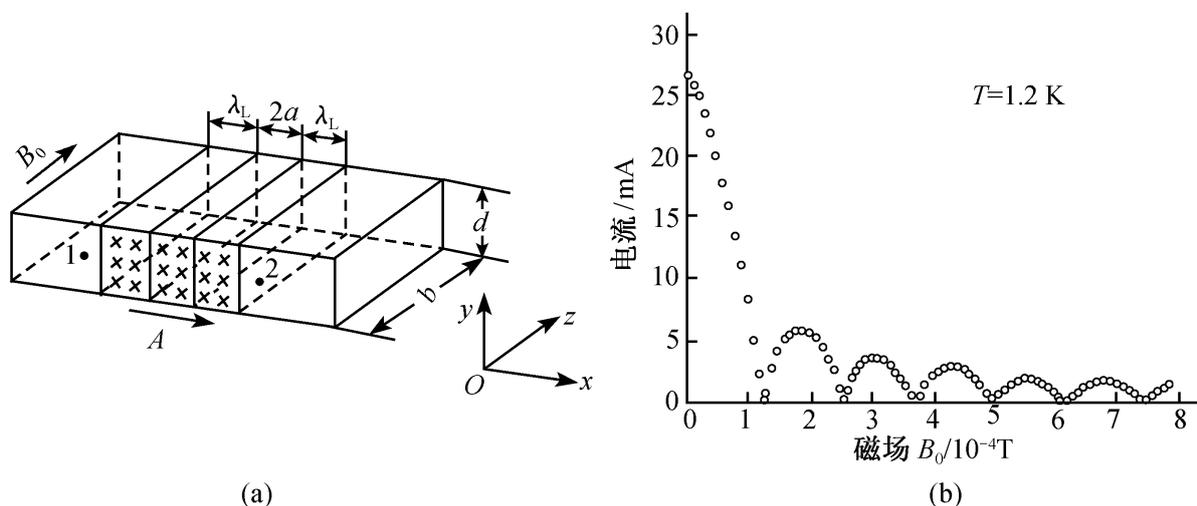


图 9.12 超导电流 I_s 受外磁场 B_0 调制

(a) 磁场沿结平面穿过约瑟夫森结; (b) Sn-I-Sn 结的极大超导电流作为磁场的函数

9.4.4 超导量子干涉

如果把两个超导隧道结并联成一个回路, 如图 9.13 (a) 所示. 在每一支路上有一个弱连接, 分别记作 a 和 b . a 和 b 是两个点接触弱连结, 回路的其余部

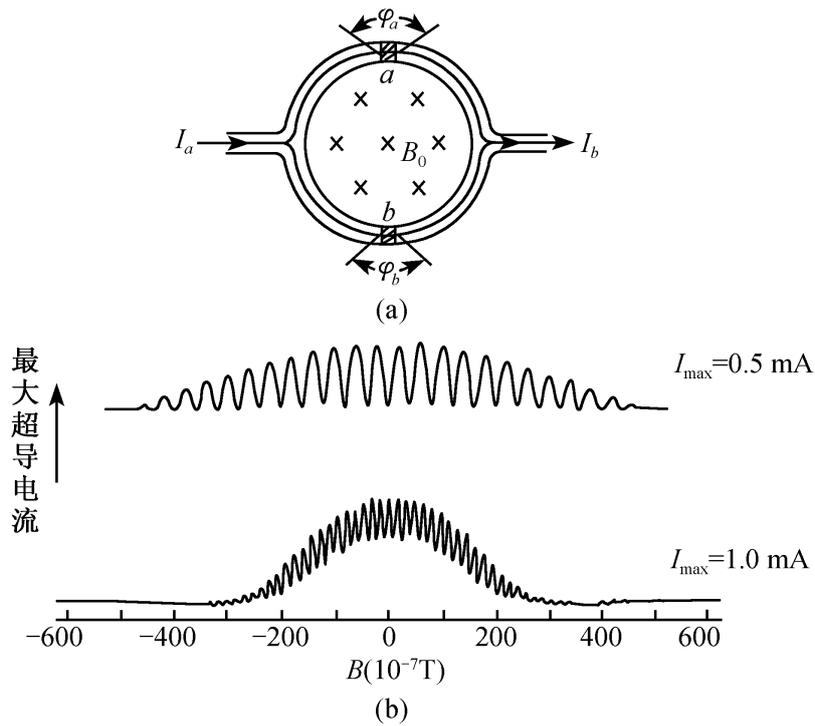


图 9.13 双结的量子干涉现象

(a) 两个并联的约瑟夫森结；

(b) 一对蒸发薄膜约瑟夫森结的最大电流，显示有干涉和衍射效应

分是超导体。通过这一并联双结回路的最大超导电流 I 是回路所包括的磁通量 Φ 的周期函数。

设磁场垂直于环的平面，绕环一周超导电流的相位差为

$$\Delta\varphi = \frac{2e}{\hbar} \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} + \varphi_b - \varphi_a = \frac{2e}{\hbar} \Phi + \varphi_b - \varphi_a = 2n\pi \quad (9.30)$$

式中， φ_a ， φ_b 分别是超导电流通过 a 和 b 结的相位差。 n 为任意整数。如令 $n=0$ ，则 a 和 b 结的相位差分别为

$$\varphi_a = \varphi_0 + \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}, \quad \varphi_b = \varphi_0 - \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (9.31)$$

故通过 a 和 b 结的超导电流分别为

$$\begin{cases} I_a = I_{a0} \sin\varphi_a = I_{a0} \sin\left[\varphi_0 + \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right] \\ I_b = I_{b0} \sin\varphi_b = I_{b0} \sin\left[\varphi_0 - \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right] \end{cases} \quad (9.32)$$

如令 $I_{a0} = I_{b0} = I_s(0)$ ，则通过结区的超导总电流为

$$I_s = I_a + I_b = 2I_s(0) \sin\varphi_0 \cos\left[\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right] \quad (9.33)$$

式 (9.33) 表明，通过并联双结的两路超导电流的相位受到环中的磁通量 Φ 的调制，并发生相位干涉，使总电流也受到环中的磁通 Φ 的调制。当 Φ 是 Φ_0 的

整数倍时，总电流达到最大值。图 9.13 (b) 是并联双结的实验结果。可以看到这里有两个周期，大的周期是由结中的磁通量 $\Phi_J = B_0(2a + 2\lambda)d$ 产生的，而小的周期是由环中的磁通量 $\Phi = B_0 S$ 产生的。显然， Φ_J 比 Φ 小许多，因此结区的磁通量的调制作用引起的振荡频率比超导环内的磁通量引起的振荡频率小得多。故结区磁通量的调制作用表现为曲线的包络。这是超导量子干涉仪 (superconducting quantum interference device, 简称为 SQUID)。图 9.13 中所示的量子干涉仪叫直流 SQUID。也可以做只有一个弱连接的回路，可在交流条件工作，称为射频 SQUID。双结 SQUID，可以探测 10^{-13} T 的弱磁场，而单结 SQUID，则可以探测 10^{-15} T 的弱磁场。约瑟夫森结的伏安特性在适当的偏压下可以用来做信号检波或混频、参数放大等。也可利用约瑟夫森效应来做计算元件和存储元件。

9.5 低温超导体

大多数元素、合金和化合物超导体的超导转变温度较低 ($T_c < 30$ K)，其超导机理基本上能在 BCS 理论的框架内进行解释，因而通常又被称为低温超导体或传统超导体。

9.5.1 元素超导体

已发现的元素超导体近 50 种，如图 9.14 所示。在常压下有 28 种元素具有超导电性，如表 9.2 所示。除一些元素在常压及高压下具有超导电性外，另一部分元素在经过特殊工艺处理（如制备成薄膜、电磁波辐照、离子注入等）后显示出超导电性。其中 Nb 的 T_c 最高 (9.2 K)，与一些合金超导体相接近，而制备

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	(No)	(Lr)	(Ku)
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		

 超导元素
  加压下的超导元素
  薄膜超导元素
  辐照后的超导元素

图 9.14 周期表中的超导元素

表 9.2 超导元素的临界温度和 0 K 时的临界磁场

元 素	T_c / K	H_c / Oe	元 素	T_c / K	H_c / Oe
Rh	0.000 2		Al	1.174	99
W	0.012		α -Th	1.37	162
Be	0.026		Pa	1.4	
Ir	0.14	19	Re	1.7	193
α -Hf	0.165		Tl	2.39	171
α -Ti	0.49	56	In	3.416	293
Ru	0.49	66	β -Sn	3.72	309
Cd	0.515	30	α -Hg	4.15	412
Os	0.65	65	Ta	4.43	830
α -U	0.68		V	5.3	1 020
α -Zr	0.73	47	β -La	5.98	1 600
Zn	0.844	52	Pb	7.201	803
Mo	0.92	98	Tc	8.22	1 410
Ga	1.1	59	Nb	9.26	1 950

工艺要简单得多. Nb 膜的 T_c 对氧杂质十分敏感, 因而在超高真空 (氧分压 $< 10^{-6}$ Pa) 条件下, 才能制备优良的 Nb 薄膜.

9.5.2 合金及化合物超导体

具有超导电性的合金及化合物多达几千种, 真正能够实际应用的并不多. 表 9.3 列出了一些典型合金及化合物的 T_c (最大值). 其中 A-15 超导体 $Nb_3 Sn$ 是

表 9.3 一些合金及化合物的临界温度

化合物	结构类型	对称性	T_c / K
$Nb_{0.75} Zr_{0.25}$	A-2	立方	11.0
$Nb_{0.75} Ti_{0.25}$	A-2	立方	10.0
$Nb_3 Ge$	A-15	立方	23.2
$Nb_3 Sn$	A-15	立方	18.0
$(Hf_{0.5} Zr_{0.5}) V_2$	C-15	立方	10.1
$Nb Tc_3$	A-12	立方	10.5
VRu	B-2	立方	5.0
$RhZr_2$	C-16	四角	11.1
$ZrRe_2$	C-14	六角	6.4
$Mo_{0.38} Re_{0.62}$	D-8b	四角	14.6
$NbRe_3$	L-12	立方	15-16
BiNi	B-8 ₁	六角	4.25
GeIr	B-31	斜方	4.70
$Ge_2 Y$	C _c	四角	3.8
$RhZr_3$	E-9 ₃	立方	11.0
$NbGe_2$	C-40	六角	15.0
$AuSn_4$	D-1 _c	斜方	2.38
NbN	B-1	立方	15
MoN	B-1	立方	29
NbC	B-1	立方	11.6

20世纪50年代马蒂亚斯首次发现的. 在1986年以前发现的超导体中, 这类化合物中的 T_c 居于领先地位, 它们之中临界温度最高的是 Nb_3Ge 薄膜, 为 23.2 K. 此外, C-15 超导体的临界温度约 10 K, 上临界场 H_{c2} (约 1.6×10^7 A/m) 高于超导合金 NbTi, 而在力学性质方面优于 Nb_3Sn , 易于加工成型, 中子辐照对它的超导电性影响较小, 因而是目前受控热核反应用高场超导磁体的理想材料. B1 型化合物超导体是碳(C)、氮(N)、氧(O)等元素与 III B、IV B、V B 和 VI B 族过渡元素结合成具有氯化钠(NaCl)结构的物质. 其中重要的有 NbN、 NbC_xN_{1-x} 及 MoN 等. NbN 有比较优异的热稳定性和较高机械强度, 而且能在低温下生长成薄膜, 具有抗中子辐照的优点, 已制成可靠性高的约瑟夫森器件. 同时, 这种晶轴取向一致的微晶薄膜 H_{c2} 高达 43 T, 可以与 A15 化合物超导材料的最大值媲美.

三元系化合物超导材料主要有硫系化合物超导材料和氧化物超导材料. 前者如 $PbMo_6S_8$, $CuMo_6S_8$, 后者如 $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 等. $PbMo_6S_8$ 是具有最高 H_{c2} (60 T, 0 K) 的超导材料, 可用溅射法在低温下制备 $PbMo_6S_8$ 超导薄膜; 用蒸发法或溅射法制备 $CuMo_6S_8$ 超导薄膜. $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 是 $BaPb_6O_3$ 和 $BaBiO_3$ 形成的固熔体, 具有钙钛矿晶体结构. x 在 0.05 和 0.3 之间出现超导性, 当 $x=0.3$ 时, T_c 的最大值为 13 K. 因为这种材料是氧化物, 所以在氧气氛中稳定性极好, 可制高稳定性的约瑟夫森器件.

9.5.3 其他类型的超导体

1. 金属间化合物超导体

早在 20 世纪 70 年代, 菲狄革 (Feitig) 等人就报道了稀土-过渡族元素-硼所组成的金属间化合物的超导电性, 如 $ErRh_4B_4$ ($T_c=8.7$ K)、 $TmRh_4B_4$ ($T_c=9.86$ K) 和 YRh_4B_4 ($T_c=11.34$ K). 这类金属间化合物超导体中以铅钼硫 ($PbMo_6S_8$) 的超导转变温度最高, T_c 达 14.7 K. 1993 年 2 月, 马扎丹 (C. Mazumdan) 等制备出 YNi_4B 超导体, 它的超导转变温度为 12 K, 具有 $CeCo_4B$ 型结构, 晶格参数为 $a=1.496$ nm 和 $c=0.695$ nm. 同年 9 月, 纳戈瑞金 (R. Nagarajan) 等人在 Y-Ni-B 体系中加入 C, 制备出了 $YNi_2B_3C_{0.2}$, 使超导转变温度提高到 13.5 K, 晶体属六角密排型结构, 晶格参数为 $a=0.4982$ nm 和 $c=0.6948$ nm. 1994 年 1 月, 贝尔实验室的卡瓦 (Cava) 等人制备出了 YNi_2B_3C 超导体, 其超导转变温度又提高到 16.6 K. 2001 年 4 月, 日本科学家制备的 MgB_2 金属间化合物, 超导转变温度提高到 39 K. 早期认为磁有序性和超导电性是两种对立的特性. 但 1977 年人们发现 $ErRh_4B_4$ 和 $HoMo_6S_6$ 在低温下可以从超导态转变到铁磁态. 随后又发现 La 系、Ac 系都存在超导电性和铁磁性的相互转变的现象. 这些材料称为磁性超导体. 如铁磁态转化温度为 T_m . 则当

$T_c > T_m$ ，超导态与铁磁态不能共存；而 $T_c < T_m$ ，超导态与铁磁态可以共存。

2. 有机超导体和碱金属掺杂的 C_{60} 超导体

第一个被发现的有机超导体是 $(TMTSF)_2PF_6$ ，尽管这种有机盐的超导转变温度只有 0.9 K，但是有机超导体的低维特性、低电子密度和电导的异常频率关系引起了人们的注意，有机超导体的发现预示了一个新的超导电性研究领域的出现。随后，新的有机超导体 $(BEDT-TTF)_2ReO_4$ 被合成，它的超导转变温度 T_c 为 2.5 K。此后又有一些新的有机超导体陆续被发现，如 $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ ，其超导转变温度 10.4 K； $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu[N(NC)_2]Br$ ，超导转变温度 12.4 K； $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu[N(NC)_2]Cl$ 在 300 MPa 压强下的超导转变温度 12.8 K。

C_{60} 的结构如图 1.17 所示。当在 C_{60} 中掺入碱金属（如 K、Na、Rb、Cs）时，人们发现只在一些特定的成分上才能形成有富勒烯结构，如 K_3C_{60} 和 K_6C_{60} 。 K_3C_{60} 是 $T_c \sim 20$ K 的超导体，而 K_6C_{60} 是绝缘体。通过与各种碱金属原子的结合， A_xC_{60} 的超导转变温度已从最初的 18 K 提高到 30 K 以上。目前在众多的 A_xC_{60} 化合物中，超导转变温度最高的是 $RbCs_2C_{60}$ ， $T_c = 33$ K。2000 年 11 月，美国贝尔实验室的希恩（J. H. Schon）等人在 C_{60} 中实现了空穴掺杂，并把超导温度 T_c 提高到 52 K。

3. 重费米子超导体

重费米子超导体 $CeCu_2Si_2$ 是斯泰格里希（Steglich）在 20 世纪 70 年代末首先发现的，它的超导转变温度只有 0.7 K。这类超导体的比热测量显示其低温电子比热系数 γ 非常大，是普通金属的几百甚至几千倍。由此可以推断这类超导体的电子有效质量 m^* 比自由电子（费米子）的质量重几百甚至几千倍，由此被称为重费米子超导体。目前有关重费米子超导体的超导机制尚不清楚。尽管目前发现的一些重费米子超导体如 UBi_3 、 UPt_3 、 UPu_2Si 等的转变温度都比较低，在 1 K 以下，但是对重费米子超导体的研究，对于超导电性机制研究有特别重要的意义。人们发现了一族新的重费米子超导体其中包括 UNi_2Al_3 和 UPd_2Al_3 ，前者的 T_c 是 1 K，而后者的 T_c 为 2 K。根据电子比热系数 $\gamma \sim 150 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 的结果，计算得到有效质量 $m^*/m_0 \approx 65 \sim 70$ 。

4. 其他系列超导体

人们还发现了一系列新结构的超导体，如超晶格超导体、非晶态超导体等。用人工方法控制晶态材料的结构周期而制成的超导体称为超晶格超导体，如 $NbGe$ 、 $NbCu$ 、 Vag 、 VNi 等。有趣的是， Au 不是超导体， Cr 是反铁磁体，但 $AuCrAu$ 超晶格薄膜却是超导体， T_c 为 1~3 K。将非超导体材料制成非晶态薄膜后有可能成为超导体，如 Bi 不是超导体，但 Bi 的非晶态薄膜却是超导体， T_c 为 6.1 K。

9.6 高温超导体

9.6.1 寻找高临界温度超导材料之路

1932年,发现 T_c 为 11 K 的 NbC, 1941年发现 T_c 为 15 K 的 NbN, 1953年发现 T_c 为 17 K 的 $\text{NbN}_{0.7}\text{C}_{0.3}$, 这些都是具有 NaCl 结构或 B-1 结构的材料,可以说是第一代高 T_c 超导材料. 1953年发现 T_c 为 17 K 的 V_3Si , 1954年发现 T_c 为 18 K 的 Nb_3Sn , 1973年发现 T_c 为 23.2 K 的 Nb_3Ge , 这些都是具有 β -钨结构或 A 15 结构的材料,可以说是第二代的高 T_c 超导材料. 从 1973年到 1986年, Nb_3Ge 一直是 T_c 最高的材料. 围绕寻找高 T_c 超导材料,对固体中电子-声子作用、低维固体的理论等方面进行了大量的研究工作.

1964年发现了氧化物超导材料 SrTiO_{3-x} ; 1965年发现了 Na_xWO_3 ; 1973年发现了 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$; 1975年发现了 $T_c \sim 13$ K 的 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. 1986年4月,柏诺兹和缪勒观察到在 La-Ba-Cu-O 化合物中,近于 35 K 时就出现超导转变的迹象,但零电阻是在 ~ 12 K 才得到的. 随后他们又实验证明了材料有迈斯纳效应. 这一发现不仅打破了当时具有 A15 结构的超导体的超导转变温度 23.2 K 的最高纪录,更重要的是在人们面前展现了一种具有新型结构的氧化物超导材料. 正是由于他们开创性的工作,在世界范围内掀起了一场超导热浪,并为这一领域中带来突破性进展. 美国、中国和日本的科学家随即都发现 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 有比 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 更高的 T_c .

1987年2月,美国休斯敦大学的朱经武教授宣布找到了 $T_c \sim 93$ K 的氧化物超导材料. 同月,中国科学院物理所赵忠贤、陈立泉和日本的 S. Hikami 等人也都独立地发现 Y-Ba-Cu-O 化合物的 $T_c \sim 90$ K.

1987年底,马依达 (H. Maeda) 等人发现 Bi-Sr-Ca-O 化合物系列有 ~ 115 K 的高 T_c 相. 随后证实了它的组成是 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. 同时,盛正直和赫曼 (Z. Z. Sheng, A. H. Hermann) 发现 Tl-Ba-Ca-Cu-O 化合物系列,后来,在 Tl 系中得到了 $T_c \sim 125$ K 的相,并证实其组成是 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$.

La-基、Y-基、Bi-基和 Tl-基这四种高 T_c 氧化物超导材料都是铜氧化物,而且导电类型都是空穴型的. 1988年发现了电子型导电的铜氧化物超导材料 $\text{Na}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nb}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$ 以及非铜氧化物材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$.

1993年5月司麒麟 (A. Schilling) 和普特林 (S. N. Putilin) 等人又成功地合成了 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) 超导体,其 T_c 达 134 K. 朱经武等将 Hg-1223 相加压至 45 GPa, 其 T_c 达到了 164 K.

图 9.15 列示了人类探索提高超导转变温度的历程.

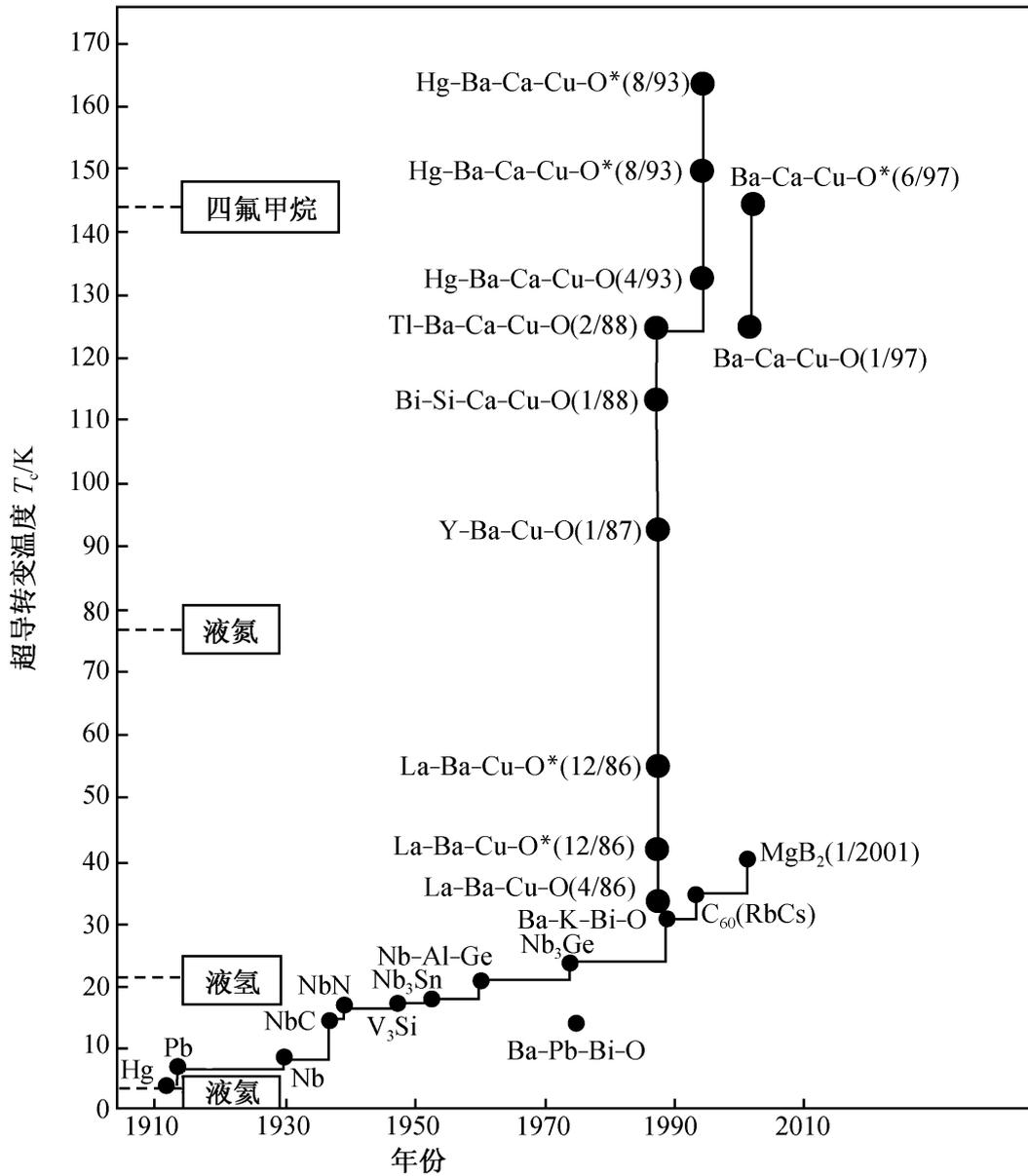


图 9.15 提高超导转变温度 (T_c) 的历史进程
 (图中标出了几种通用冷冻剂的沸点，“*”指高压下)

9.6.2 高温超导体的结构与性质

到目前为止，已经发现了三代高温超导材料，第一代为镧系高温超导材料，第二代为钇系高温超导材料，第三代为铋系、铊系及汞系高温超导材料。高温超导体的材料体系中的超导相如表 9.4 所示。

从高温超导体结构的公共特征来看，都具有层状的一类钙钛矿型结构组元，整体结构分别由导电层和载流子库层组成，导电层是指分别由 Cu-O_6 八面体、 Cu-O_5 四方锥和 Cu-O_4 平面四边形构成的铜氧层，这种结构组元是高温氧化物超导体所共有的，也是对超导电性至关重要的结构特征，它决定了氧化物超导体在

表 9.4 高温氧化物超导体的种类和结构

材料成分	简称	T_c / K	晶格结构	晶格常数/nm
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	214	~40	四方	$a=b=0.38, c=1.32$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	123	~90	正交	$a=0.382, b=0.388, c=1.169$
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	124	~80	正交	$a=0.384, b=0.387, c=2.724$
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$	247	~60	正交	$a=0.385, b=0.387, c=5.029$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Bi-2212	~85	赝四方	$a=b=0.38, c=3.08$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Bi-2223	~110	赝四方	$a=b=0.38, c=3.71$
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	Tl-2201	~80	四方	$a=b=0.39, c=2.32$
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	Tl-2212	~105	四方	$a=b=0.356, c=2.926$
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	Tl-2223	~125	四方	$a=b=0.350, c=3.580$
HgBa_2CuO	Hg-1201	~94	四方	$a=b=0.389, c=0.951$
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}$	Hg-1212	~120		
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$	Hg-1223	~136	正交	$a=0.545, b=0.543, c=1.583$

结构上和物理特性上的二维特点. 超导主要发生在导电层(铜氧层)上. 其他层状结构组元构成了高温超导体的载流子库层, 它的作用是调节铜氧层的载流子浓度或提供超导电性所必需的耦合机制. 导电层(CuO_2 面或 CuO_2 面群)中的载流子数由体系的整个化学性质以及导电层和载流子库层之间的电荷转移来确定, 而电荷转移量依赖于体系的晶体结构、金属原子的有效氧化态以及电荷转移和载流子库层的金属原子的氧化还原之间的竞争来实现.

高温超导体的点阵常数 a 和 b 都接近 0.38 nm , 这一数值是由结合较强的 Cu-O 键的键强所决定的. 而载流子库层的结构则根据来自 Cu-O 键长的限制作相应的调整, 这正是载流子库层往往具有更多的结构缺陷的原因.

1. 镧系高温超导体

具有 K_2NiF_4 结构的 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 是由 La_2CuO_4 掺杂得到的. 其特点是有准二维的结构特征. 图 9.16 给出了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 结构示意图. 晶体结构属四方晶系, 空间群为 $D_{4h}^{17}-I_4/mmm$, 每个单胞化合式单位为 2, 即每个单胞包含 4 个 (La, M)、2 个 Cu 和 8 个 O . 晶格常数 $a=0.38 \text{ nm}$ 和 $c=1.32 \text{ nm}$. 由于 Jahn-Teller 畸变, 二价铜离子是四方拉长的, 即铜离子周围在 $a-b$ 平面上有 4 个短的 Cu-O 键, 另外两个长的 Cu-O 键沿 c 轴方向. 纯的 La_2CuO_4 是不超导的, 有过量氧的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 却是超导体. 另外, 当部分 La^{3+} 被二价的 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 所替代时才显示出超导性质, 超导转变温度在 $20 \sim 40 \text{ K}$ 之间, 取决于掺杂元素 M 和掺杂浓度 x , $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的相图如图 9.17 所示.

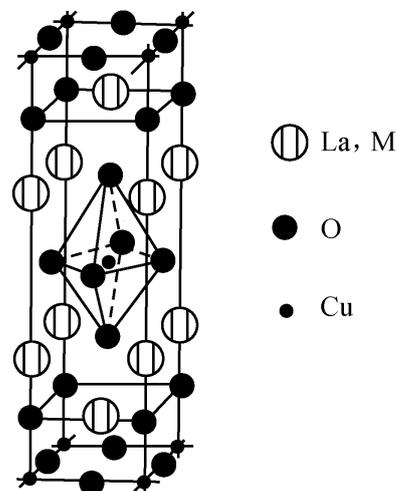


图 9.16 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 超导体的晶格结构

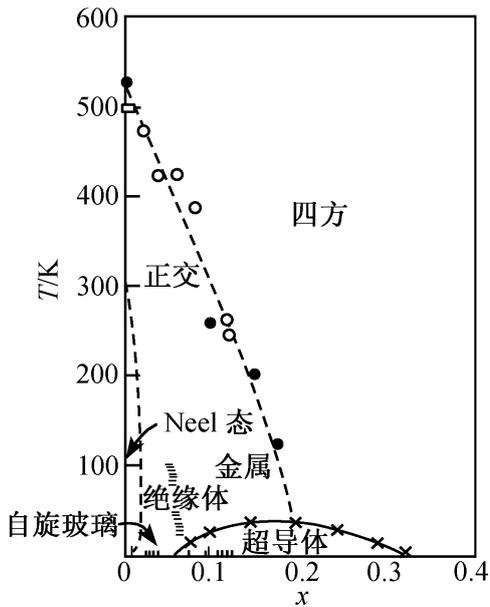


图 9.17 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 超导体的相图

当温度从室温降低时, $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ 发生位移型相变, 由四方相转变为正交相, 相变发生后使晶格常数 a 和 b 不再相等, 另外还使晶胞扩大, 结构转变的温度都高于超导转变温度, 并且随掺杂元素的种类和掺杂量而改变.

2. 钇系高温超导体

在 Y 系超导体中, 除最早发现的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y-123) 外, 还有 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (Y-124, $T_c = 80 \text{ K}$) 和 $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_7\text{O}_y$ (Y-247, $T_c = 40 \text{ K}$) 超导体. Y-124 与 Y-123 有类似的晶体结构, 不同之处在于 Y-123 的 Cu-O 单链被双层 Cu-O 链所替代. Y-124 的优点是它的氧成分比较稳定, 当对 Y-124 相的 Y 用部分 Ca 所替代时, 超导转变温度可增加到 90 K. Y-247 相的结构是 Y-123 和 Y-124 相的有序排列, 其转变温度对氧含量有强烈的依赖关系.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 是由 3 个类钙钛矿单元堆垛而成的, 图 9.18 描绘了正交相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 和四方相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 的结构示意图. 单胞中含量最多的氧原子分别占据四种不等价晶位, O(1)、O(2)、O(3) 和 O(4). Y 层两侧占结构 2/3 的铜离子与周围四个氧形成 CuO_2 的弯曲面, 在 Ba-O 层之间的其余 1/3 的铜与氧的配位情况与氧含量有密切的关系. 随着氧含量的降低其结构由正交相转变为四方相.

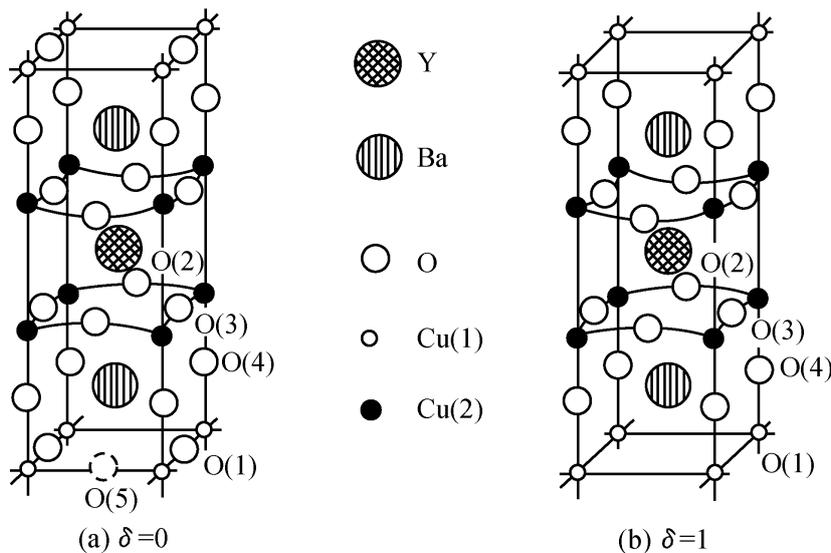


图 9.18 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 晶格结构

对于如图 9.18 所示的 $\delta=0$ 的正交相结构 Ba-O 层之间有沿 b 方向的一维 Cu(1)-O 原子链, 沿 a 方向两个 Cu(1) 之间的位置上没有氧离子占据, 这个位置

被称为 O(5)晶位 (如图 9.18 中的虚线球所示), 只有在 Cu(1) 被其他三价阳离子替代时, 才被氧所占据. 这样在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 晶体结构中便存在 Cu(2)-O 的五配位和 Cu(1)-O 的四配位; 而对于 $\delta=1$ 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 四方相结构 Cu-O 键完全消失. 氧只占据钙钛矿中 $2/3$ 的负离子位置, 并且完全有序, 从而使得 $1/3$ 的铜形成 Cu(1)-O 二配位, 而 $2/3$ 的铜形成 Cu(2)-O 五配位. 当氧含量 δ 在 0 与 1 之间时, 晶体结构处于从正交相至四方相的渐变过程, 如图 9.19 所示. 当氧含量 $\delta > 0.6$ 时晶体完全变成了四方结构. 从 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相图中看到, 当 $0 < \delta < 0.6$ 时, 正交相中有两个超导转变台阶, 一是在 $0 < \delta < 0.15$ 范围内, 超导转变温度 T_c 为 90 K; 另一是在 $0.25 < \delta < 0.45$ 区域内对应于 $T_c = 50 \sim 60\text{K}$. 随着 δ 值的增加, 结构由正交转变为四方, T_c 逐渐降低. 当 $0.6 < \delta < 1.0$ 时, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 是非超导的四方相, 显示出反铁磁性.

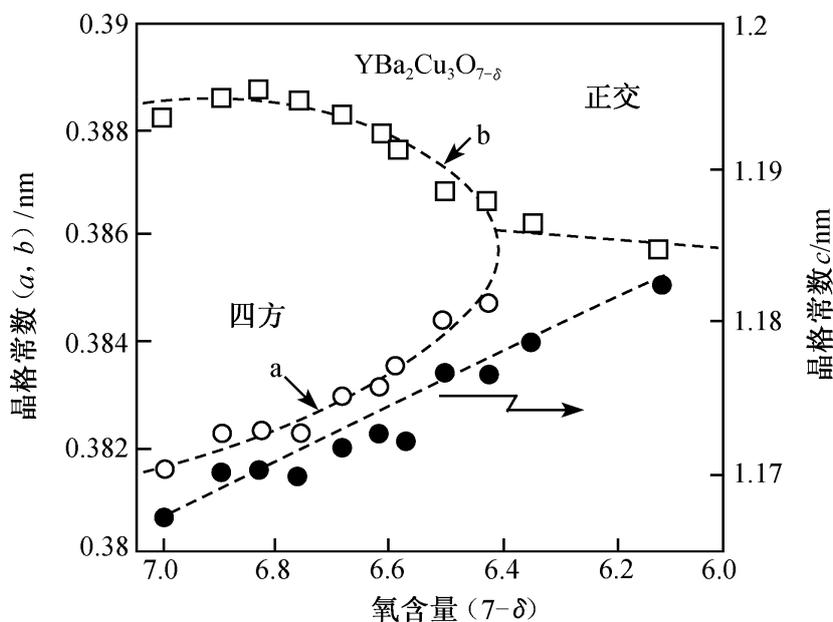


图 9.19 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 晶格参数与氧含量 $7-\delta$ 的关系

在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中, Y 一般用稀土元素来替换后, 仍保持 Y-123 结构, 而且对 T_c 影响不大. 但和 Ce 和 Pr 置换后, 由于导致了载流子的局域化, 使其丧失了超导电性. 在 Y-123 化合物中用过渡族元素 Fe、Ni、Co 和 Zn 以及 Ga、Al、Mg 等置换 Cu 后, 导致 T_c 有不同程度的下降.

3. 铋系高温超导体

米切尔 (Michel) 等人首先在 Bi-Sr-Cu-O 体系中发现了超导转变温度为 $7 \sim 22\text{K}$ 的超导相. 随后 Maeda 等研究的体系的基础上加入 CaO, 在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 的体系中发现了 T_c 为 110 K 和 85 K 的多晶样品. Bi 系高温超导体的超导相的化学通式为 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $n=1, 2, 3, 4$, 分别称为 2201 相、2212 相、2223 相和 2234 相. Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导相的晶体结构如图 9.20 所示.

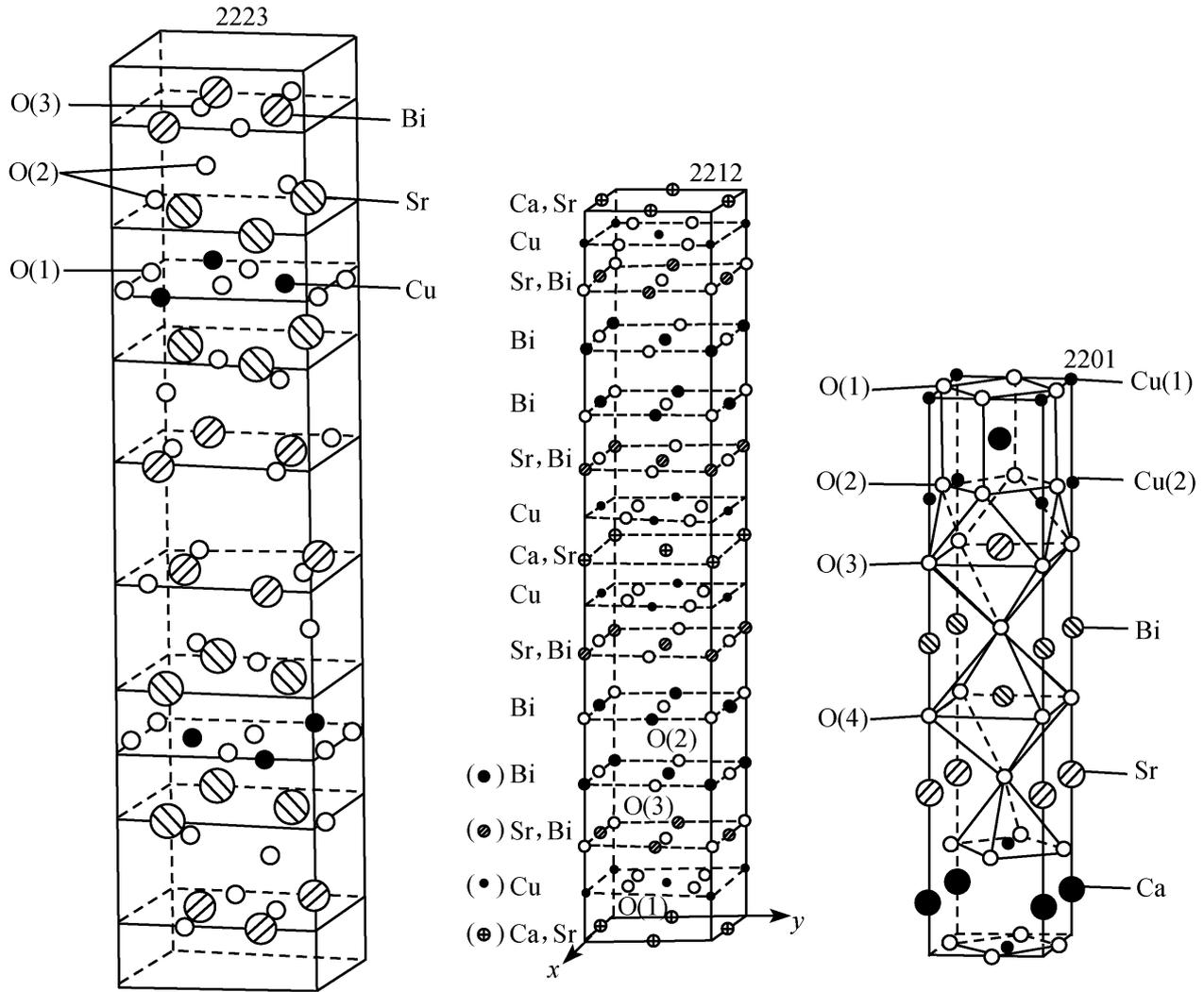


图 9.20 铋系各超导相晶体结构的示意图

Bi 系超导相的晶体中所有阳离子都是沿 z 轴的 $(00z)$ 和 $(1/2\ 1/2\ z)$ 交错排列，因此平均晶体结构可看成四方晶系，体心点阵。Bi 系四个超导相的晶胞参数 a , b 相近，只是 c 分别为 2.46 nm, 3.08 nm, 3.70 nm 和 4.40 nm。这类超导相的结构特点是一些 Cu-O 层被 Bi_2O_2 双层隔开，不同相的结构差异在于相互靠近的 Cu-O 层的数目和 Cu-O 层之间 Ca 层的数目。各超导相的超导转变温度如表 9.4 所示。由图 9.20 可见：2201 相中，铜只有一个八面体晶位，铜氧之间为六配位。在 2212 相中，在两个 Bi_2O_2 双层之间，有两个底心相对的 Cu-O 金字塔结构，从对称性考虑此结构只有一个 Cu-O 五配位晶位。2223 相的结构与 2212 相相似，所不同的是 2223 相多一个 Cu-O 平面晶位和一个 Ca 层。正是由于铋系各超导相在结构上的相似性，它们的形成能也较接近，因此在制备 2223 相样品时，不可避免地有多相共生的现象。用 Pb 部分替代 Bi 可以减弱 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系的调制结构，从而对铋系高温相有加固作用。

4. 铋系高温超导体

铋系高温超导体的超导相的化学式为 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ，分别称为 Tl-

2201 相、Tl-2212 相、Tl-2223 相和 Tl-2234 相。晶体结构可参见图 9.20，将图中 Bi 用 Tl 替换，Sr 用 Ba 替换即可。所不同的是 Tl 系中各超导相的一维调制结构比 Bi 系降低了很多，相应的超导转变温度比 Bi 系有不同程度的增加。

在 Tl 系中，除了如上所述的 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 体系之外，还发现了另一体系的超导相 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$)，这几个相的结构特点是 Cu-O 平面被 Tl-O 单层隔开。实际上相当于 2201、2212 和 2223 结构中以 Tl-O 平面之间所截得的中间部分，其晶体结构可参见图 9.21。

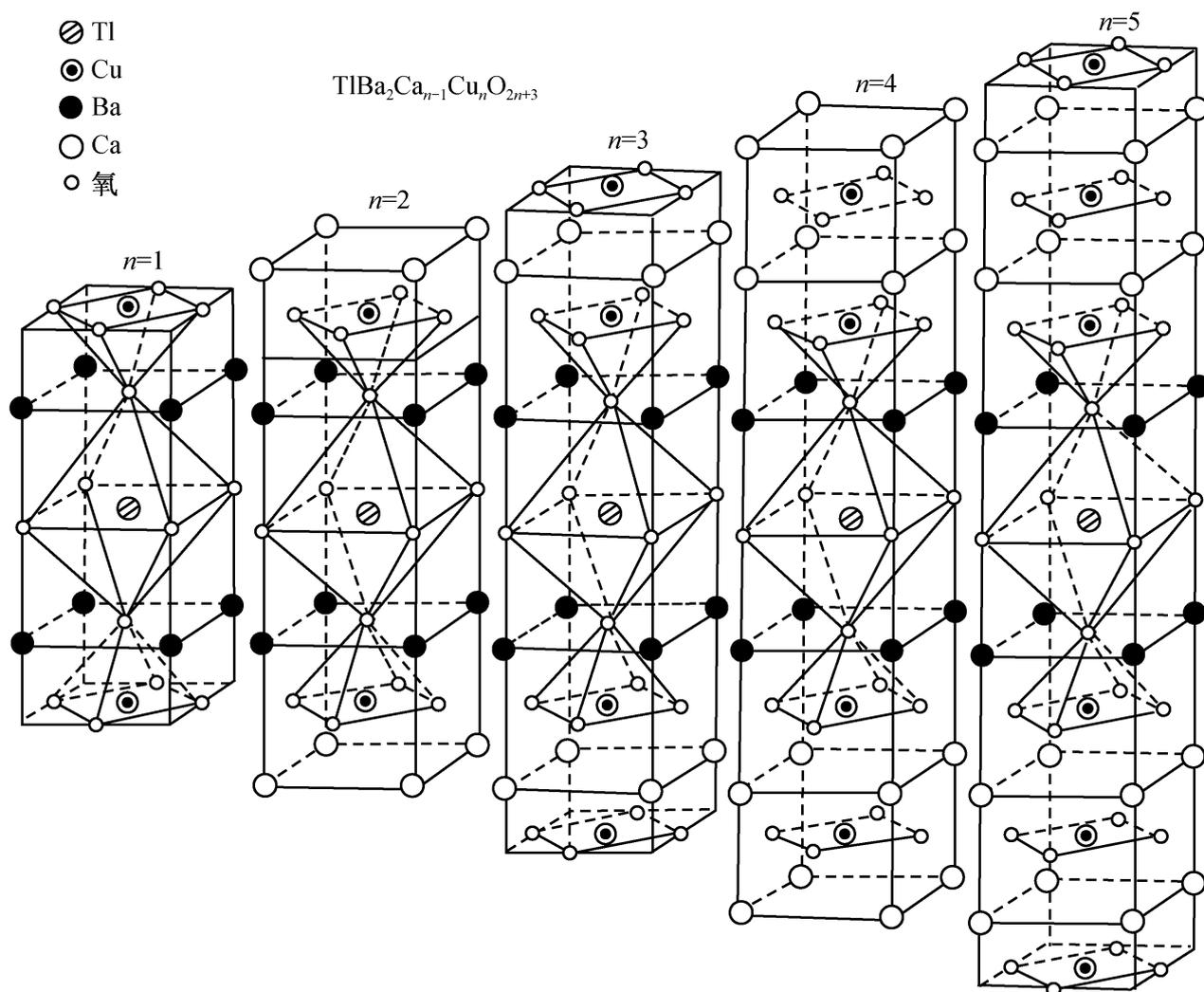


图 9.21 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ 的结构图

5. 汞系高温超导体

汞钡钙铜氧化物 (Hg-Ba-Ca-Cu-O) 超导体是目前所发现的超导转变温度最高的超导体，它们的晶体结构与上一节讨论的 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2.5}$ ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 超导体十分相似。Hg 系超导体的晶体结构为四方晶系，简单点阵，空间群为 $D_{4h}^1 - P_4/mmm$ 。

值得注意的是 La 系、Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系这五类含铜氧化物超导体结构中都存在 Cu-O 层，Y 系中除了 Cu-O 平面外，还有 Cu-O 链。许多实验表

明, Cu-O 层在高 T_c 超导电性中起了关键性的作用, 而其他的原子层只起了储备载流子所需的电荷的作用. 人们在认识到铜氧层对于超导电性的重要性的同时, 也曾想象通过合成铜氧层数 n 较多的超导体 $A_2 B_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+y}$ 和 $AB_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+y}$ ($A=Bi, Tl, Hg$; $B=Sr, Ba$), 可能达到更高的超导转变温度. 但事实并非 n 越大, T_c 就越高, 实验证明对于 $A_2 B_2 Ca_{n-1} Cu_n O_y$ 体系和 $AB_2 Ca_{n-1} Cu_n O_y$ 体系, $n=3, 4$ 时, T_c 达到最大. 其中的原因是, 尽管高 n 体系有足够多的导通层, 但是这些铜氧层远离载流子库层, 实验表明它们的载流子浓度较低, 不能满足超导电性的要求.

对于 Bi 系和 Tl 系超导体, 它们的成分组成可以用通式 $A_2 B_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+y}$ 和 $AB_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+y}$ ($A=Bi, Tl$; $B=Sr, Ba$) 所描述, 如果无限增加铜氧层的数目, 即令 $n \rightarrow \infty$, 这时在通式中的 A 和 B 将被忽略, 得到的 $Ca : Cu : O = 1 : 1 : 2$. 根据这样的思路, 人们通过探索合成工艺就有可能得到具有无限多铜氧层的超导体, 如 $CaCuO_2$, $SrCuO_2$, $BaCuO_2$ 等. $SrCuO_2$ 被称作“全铜氧层”或“无限铜氧层”结构. 这种氧化物的特征是由很多 Cu-O 层和 Sr 层堆垛而成的, 近阳离子层 Sr 层是最简单的电荷库, 超导所需的载流子是通过 Sr 层的调整来实现的. 这种材料的制备是在非常苛刻的高温和高氧压的条件下完成的. 依靠不同的制样方式能得到 p 型和 n 型超导体, 它们的超导转变温度 T_c 分别是 40 K 和 90 K.

利用近阳离子层中阳离子占位不完全来调整和增加载流子浓度, 是一种提高无限层超导体 T_c 的有效方法, 利用这种方法得到的 $Ca_{1-x}SrCuO_2$ 的超导转变温度已达 110 K.

9.6.3 高温超导电性的微观机理

与实验上已获得的相当丰富的结果相比, 高 T_c 超导电性的微观机理的理论研究还是很初步的. 目前大致有四类理论尝试.

第一类是基本上在原有 BCS 理论框架中的尝试. 例如, 认为铜氧呼吸模式对电子的相互作用很强; 认为有某些支的声子软化等等. 目前看来, 除了对 Bi 化合物 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 外, 对所有铜化合物高 T_c 氧化物的超导电性都需要非声子的机理才能得到理解. 第二类是强调载流子和铜离子的自旋相互作用的模型. 第三类是认为载流子配对所需的吸引作用是电荷涨落引起的. 第四类是所谓任意子 (Anyon) 模型. 由于掺杂使母系的反铁磁相有改变, 空穴在转移时是和元胞中铜离子的取向有关的, 矩阵元是一个复数, 可以等效于一个磁场下的实矩阵元的紧束缚能带. 可以认为这个等效磁场相当于一个“黏附”在载流子上的磁通量, 具有半个量子磁通. 于是, 载流子的统计性质就既非玻色子也不是费米子, 把它称做“半”子 (semion). 任意子的系统可以有迈斯纳效应与超流现象.

高 T_c 超导电性的微观机理的研究上还有待科学界进一步深入研究. 相信在不久的将来, 人们会认识到高 T_c 超导电性的本质, 建立符合客观规律的高 T_c 超导电性微观理论, 并为发现新型高 T_c 超导材料指明新的方向.

习 题

9.1 Sn 在零磁场时 T_c 为 3.7 K, 在绝对零度时的临界磁场 $H_c(0)$ 为 24×10^3 A/m. 求当 T 为 2 K 时的临界磁场 H_c . 如果 2 K 时半径为 0.1 cm 的 Sn 线通过电流, 问: 在超导线表面的磁场强度 H 等于 $H_c(2\text{ K})$ 时的临界电流为多少安培?

9.2 已知 Hg 和 Pb 的德拜温度 θ_D 分别为 70 K 和 96 K, 临界温度 T_c 分别为 4.16 K 和 7.22 K, 低温电子比热 $\gamma [= (\pi k_B)^2 g(E_F)/3]$ 分别为 1.79 和 2.98 [mJ/(mol · K²)], 求 Hg 和 Pb 的有效吸引能 $V_{\text{Pb}}/V_{\text{Hg}}$ 之值.

9.3 试推证穿透深度 λ_L 的表示式.

9.4 如何区分第一类超导体和第二类超导体?

9.5 用直径为 1 mm 的铅丝围成一个直径为 10 cm 的环. 该铅环处于超导态. 已经有 100 A 的电流在铅环内流动. 一年内没有观测到电流有任何变化. 设电流测试的精度可达 1 μ A. 试估计铅在超导态时的电阻率为多少?

9.6 设均匀磁场 H_0 沿 y 轴, 超导薄板与 z 轴垂直. 薄板的上下两个平面为 $z = \pm d$. 求证超导体内部的磁通密度为

$$B(z) = \mu_0 H_0 \frac{\cosh\left(\frac{z}{\lambda}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{\lambda}\right)}$$

第 10 章 非晶态固体

10.1 非晶态物质

金属、陶瓷、半导体多数都是晶态物质，它们的特征是其组成原子的排列具有周期性，这种性质称为长程有序。自然界还存在另外一类固体，其中的原子排列不具有长程序，这类物质称为非晶态固体。

周期表中容易形成非晶态的元素有 B、C、Si、Ge、P、As、Sb、S、Se、Te 等，容易形成化合物的是这些元素加上 H、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、Sn、N、Bi、F、I 等，其中研究和开发得最多的是 a-Si:H、a-SiO₂ 等。表 10.1 列举了部分非晶态物质。

表 10.1 非晶固体分类

原材料		物质例子	特 性	用 途
金属系	纯金属	Bi, Ga, Fe, Ni	在室温以下晶化	
	合 金	Co ₈₇ Nb ₅ Zr ₈ Co ₉₀ Fe ₂ Nb ₈ Pd ₈₀ Si ₂₀ , Fe ₈₀ B ₂₀ Cu ₅₀ Zr ₅₀ , La ₇₅ Au ₂₅	软磁性、高强度、腐蚀、 殷钢特性、超导特性等	电源变压器、磁头、高 强度材料、复合材料、 超导材料等
		Gd ₈₀ Co ₂₀ Sm ₃₀ Co ₇₀	垂直磁化（磁泡）	磁泡存储器
半导 体	四面体结构	a-Si, a-Ge, a-GaAs a-InP, a-GaP	光电导，结构敏感	太阳电池、电子拍照、 薄膜晶体管
	硫系氧化物	S, Se, As ₂ , S ₃ , GeSe ₂ As-Se-Te GeO ₂ , BaO, SiO ₂ , TiO ₂ SnO ₂	光电导光致结构变化	电子拍照、摄像管、光 盘、电阻、太阳电池、 复印鼓、摄像靶等
陶 瓷	氧化物玻璃， 氟化玻璃	SiO ₂ NaF-BeF ₂	光学特性	玻璃板、光纤
	陶瓷	SiC LiNbO ₃	高介电性	热敏电阻、传感器、高 温材料
碳 系	无定形碳 玻璃态碳	C	高硬度	碳膜 硅气相生长的加热器， 发射光谱分析用电极， 容器，火箭喷管等
有 机 系	高分子	$\left(\text{CH}_2\text{CH} \right)_n$ x	可加工性、耐腐蚀、 重量轻	有机玻璃、光学材料、 塑料

20 世纪 60 年代前后, 固体物理、材料物理的研究对象呈现从三维向低维、从有序向无序体系扩展的趋势. 其原因在于一是对三维体系、有序体系的认识已趋成熟, 亟待开拓新的领域; 二是由于当代技术的进步为人们提供了用于研究低维和无序体系的样品. 事实上, 低维、无序体系材料绝大部分是采用当代新技术人工制备的. 更为重要的是, 随着研究工作的不断深入, 发现这类新材料具有的独特性质可以成为许多新型器件的物理基础.

非晶态材料的研究和开发始于 1950 年前后, 在短短的几十年里发展十分迅速. 在非晶半导体领域, 从 1948 年开始对 a-Se 进行研究, 并用于静电复印技术, 1968 年将氧族元素化合物用作开关元件, 1973 年成功地将非晶 Se 用来作为摄像管的光电导膜, 1976 年制备成功了 a-Si 太阳电池, 1980 年成功地运用氧族材料制作光信息存贮盘片 (光盘), 1984 年制成 a-Si 感光鼓. 目前, 随着非晶态半导体在科学和技术上的飞速发展, 它已在高新技术中得到广泛应用, 并正在形成一类新型产业. 以非晶硅为例, 用高效、大面积非晶硅薄膜太阳电池制作的发电站已并网发电, 作为无任何污染的绿色能源发展非常迅速; 用 a-Si 薄膜晶体管制成的大屏幕液晶显示器和平面显像电视机已作为商品出售; 非晶硅复印机鼓早已使用; a-Si 传感器和摄像管、非晶硅电致发光器件和高记录速度大容量光盘等, 也正向实际化和商品化方向发展.

在非晶金属领域发展也十分迅速, 1954 年实现了低温蒸发制作 a-BiGa, 1960 年出现了熔体急冷法. 1969 年产生了旋转滚筒法, 1975 制备出了耐腐蚀的非晶态合金, 1980 年用非晶金属制作磁头. 目前, 非晶态合金发展迅速, 并广泛用于磁头、磁屏蔽、传感器、变压器铁芯等各领域.

玻璃是非晶态材料家族中的一大类, 是自然界赐与人类的“性格随和”的固体材料. 由于玻璃结构上不很严格、组成比较常见而且容限度宽, 制作成型工艺较为简单, 具有取材方便、成本低廉、形式多样, 性能可调性大的特点, 在许多高新技术中起着重要的作用. 非晶 SiO_2 是受到最广泛研究的玻璃.

随着非晶态材料的迅速发展, 在理论方面也取得重大进展, 1950 年, Weimer 发表了《无定型 Se 的光电导》的论文. 1958 年, 安德森提出了定域化, 1967 年莫特提出了迁移率边的概念. 1970 年他又提出了最小金属化电导率, 随后提出了非晶态能带的莫特模型, 1977 年, 发现了 a-Si:H 的光诱导效应 (S-W 效应). 安德森、莫特因对无序理论的重大贡献, 获得了 1977 年诺贝尔物理学奖.

随着科学技术的发展, 涌现了若干新型非晶态材料, 包括非晶金属、玻璃、非晶半导体、非晶超导体、非晶等离子体、有机高分子玻璃等, 这些材料目前已成为科技界和产业界重点研究和开发的对象, 凝聚态物理学的研究对象也逐渐从晶态材料扩展到非晶态材料.

本章首先介绍非晶态固体的结构、电子态、能带结构等基础理论，然后以非晶体半导体为主讨论非晶态固体的电学和光学性质。

10.2 非晶态结构

非晶态固体不具有长程有序结构、原子排列不具有周期性，因而不能够像晶态物质那样确定地描述其中原子的排列情况，然而，借助一些实验分析手段，仍然可以获得有关非晶体结构的重要信息。

10.2.1 结构分析方法

对构成原子进行鉴别、定量并了解其价态，这是结构分析的基本内容。就非晶合金而言，可决定制作时构成原子的种类和量。对于刚球近似，原子的填充状态与晶体不同。这种差异，宏观上可观察到密度不同，微观上可观察到径向分布不同。液体和非晶固体的密度通常比晶体约小百分之几。

为了研究非晶态固体的结构，我们引入原子径向分布函数 RDF- $J(R)$ ，定义为：在均匀和各向同性的非晶态材料中，设距任意原子 r 处的原子数密度统计平均值为 $\rho(r)$ ，则在半径为 r ，厚度为 dr 的球壳内所含原子数为 $4\pi r^2 \rho(r)$ ，

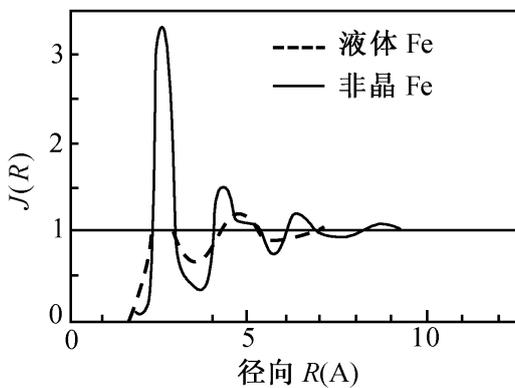


图 10.1 非晶铁与液体铁的径向分布函数

我们把 $4\pi r^2 \rho(r)$ 称为非晶态结构的原子径向分布函数 RDF，也可写为 $J(R)$ 。以适当波长的 X 射线、电子束或中子束为探针，分析它们的衍射图案即可求出 $J(R)$ 。另外，由 X 射线吸收端的精细结构 (EXAFS) 也可求出 $J(R)$ 。非晶铁的径向分布函数与液体铁的径向分布函数对比示于图 10.1。它说明非晶振动波及的距离远，原子间相关性强。而对于晶体，由于周期性， $J(R)$ 呈现为 δ 函数。就完全随机气体而言，除原点附近外，应该是

$$J(R) = 1.$$

可以利用穆斯堡尔谱、核磁共振、正电子湮没、红外、拉曼、电子自旋共振、X 射线荧光谱、电子显微镜、场离子显微镜，扫描隧道显微镜等获得有关局域结构的辅助信息。对网络由有方向性的共价键（共价结合）组合的非晶半导体，要求比原子级更详细的结构分析。表 10.2 所列的各种分析方法适用于由辉光放电制作的结构敏感的 a-Si:H。

表 10.2 非晶硅的结构分析法

组分、结构		测定法	
成分	悬挂键中止	H F	IR、核反应、SIMS、NMR、热脱附、RBS、IR、XPS、SIMS、NMR
	混入物 (C、N、O) 等		IR、SIMS、XPS、AES、EPMA
	能带	P B	EPMA、XPS、AES、SIMS
原子排列	非晶或晶体 分布状态 各向异性		X 射线衍射分析、拉曼 TEM、NMR X 射线散射、中子束散射
	悬挂键 (自旋密度)		ESR

注：IR——红外线吸收谱；SIMS——二次离子质谱分析；NMR——核磁共振谱；
RBS——卢瑟福背散射；XPS——X 射线光电子谱；AES——俄歇电子谱；
EPMA——X 射线微分析；TEM——透射电镜；ESR——电子自旋共振。

10.2.2 理论模型

由于人们还不能唯一地、精确地直接测定非晶态固体的微观结构，常采用模型方法进行研究，目前关于非晶材料的模型主要有以下几种：

1. 微晶模型

这是最早提出的非晶结构模型，它认为非晶体是由大小约为几十 Å 的微小晶粒组成的，这些小晶粒的取向是随机的，所以形成长程无序，如图 10.2。这个模型能较好地解释衍射实验结果，说明氧化物玻璃和非晶半导体的一些性能。但微晶模型常常不考虑晶界处的情况，因而与实际情况有差异，特别是当晶界处的原子数量与晶粒内的原子数量具有相同数量级时，这时晶界的影响将会很显著。用微晶模型计算出的径向分布函数与实验结果在定量上不符合。

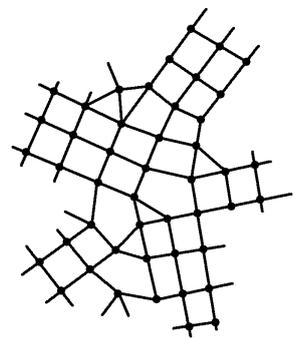


图 10.2 微晶模型示意图

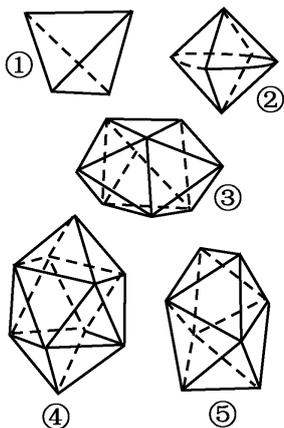


图 10.3 无规则球密堆的 5 种多面体

2. 硬球无规密堆模型

这个模型是 1964 年 Bernal 进行单原子液态结构实验时提出的，他将滚珠轴承放在橡胶软壳模子中，然后混合搅拌使其停留在黑色橡胶中，认为非晶态就是这些钢球的无规堆集。研究这些钢球的无规堆集，发现结构中不存在具有周期性的区域。这些无规堆集仅包含 5 种多面体，多面体的表面呈三角形，多面体的顶点位于钢球心，其边长有程度不同的畸变，但畸变小于 20%。

理想的 5 种多面体如图 10.3 所示：①正四面体；②正

八面体；③盖有八面体的三棱柱；④盖有八面体的阿基米德反棱柱；⑤十二面体。硬球无规密堆模型适用于简单非晶金属结构。

3. 无规网络模型

无规网络结构是 Zachariasen 于 1932 年在《玻璃中原子的排列具有缺陷对称性和周期性的三维空间扩展的网络特点》一文中提出来的。模型的基本点在于保持原子最邻近的键长、键角基本恒定，二者的畸变程度限制在很小的范围，然后将这些键无规地连成空间网络。

早期的工作是用人工方法将小球和幅条构成模型来进行研究，用幅条的长度变化和幅条的夹角变化来表示键长、键角的涨落，每球相连的幅条数等于最邻近的原子数（键数），1971 年波尔克（Polk）建造了一个 440 个球的模拟非晶态 Si 或 Ge 的模型，其径向分布函数与实验数据基本符合，成为后来四配位非晶态半导体模型的基础。图 10.4 给出了玻璃的二维无规网络结构。

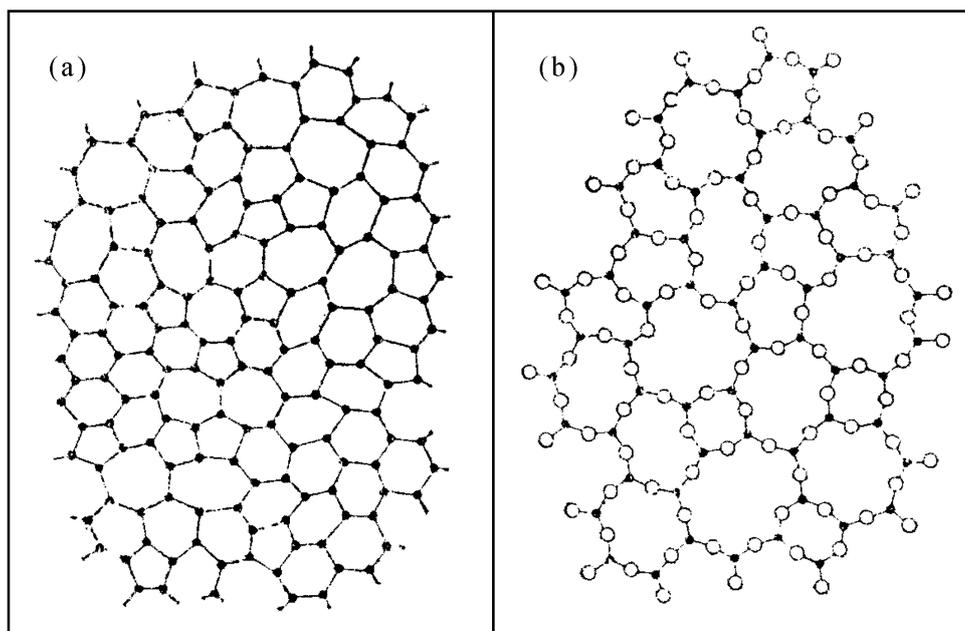


图 10.4 二维连续无规网络

(a) 三重配位元素玻璃的示意图；

(b) Zachariasen (1932) 对 A_2B_3 玻璃所给出的示意图

从图 10.4 中可看出玻璃的二维无规网络结构具有以下特征：

- (1) 每个原子是三重配位的；
- (2) 最近邻距离（键长）是常数或近似为常数；
- (3) 结构是理想的，没有悬空键；
- (4) 键与键之间的夹角不相等，其值是分散的，这正是无规网络结构的特征；
- (5) 对于无规网络玻璃不存在长程有序。

a-Si 和 a-Ge 的原子和最近邻的原子也形成四面体. 由公共键连结的两个单元可以连接成如图 10.5 (a)、(b) 所示的交错组态和蚀状组态. 用蚀状组态可组成五原子的环. 12 个正五角形的环可形成包含 20 个原子的二十面体, 如图 10.5 (c) 所示, 常称这种二十面体为非晶子.

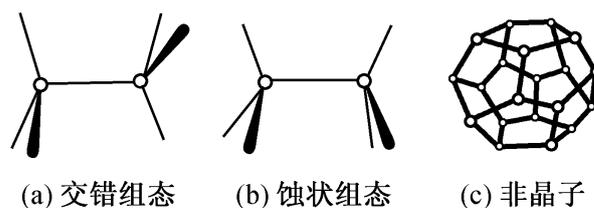


图 10.5 四面体键

无规网络模型与其他模型相比, 能较好地反映非晶态固体的短程序 and 结构特征, 在模拟非晶半导体等共价非晶材料的结构方面是比较成功的, 模型的结果能与实验较精确的符合.

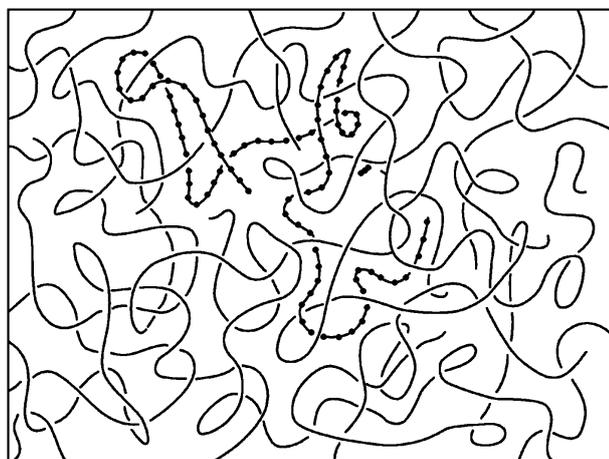


图 10.6 有机玻璃的无规线团模型结构示意图. 为易于形象地观测, 对一条高分子链作上“标记”

4. 无规线团模型

对于以有机高分子为基础的非晶态固体, 如聚本乙烯, 用无规线团模型描述其结构最为合适. 该模型认为: 每一条单独的高分子链可以被认为是一个无规线团位形, 也就是一个类似于三维无规行走所描述的位形, 线团之间彼此充分地交织在一起, 这些相互穿透的无规线团组成了有机非晶态固体. 图 10.6 给出了有机玻璃的无规线团模型示意图.

10.2.3 非晶态与晶态的相互转换

非晶态处于一种热力学非平衡状态, 或某种亚稳态. 这种体系具有较高的能量, 在退火处理或其他作用的影响下, 将释放能量而向晶态转换. 同时, 在外界作用下, 例如加热或离子轰击, 将使晶态转化为非晶态.

1. 物质的冷却过程

如图 10.7 所示, 当某种物质的熔体从高温以一定速率冷却时, 它的体积 V , 熵 S 和焓 H 也随着降低, 当温度达到熔点 T_m 时, 体积、熵和焓急剧下降, 材料成为晶态. 随着温度进一步降低, 晶态材料的体积、熵、焓缓慢减小. 如果熔体的冷却速度非常快 (称为快淬冷却) 时, 当温度降低到 T_m 时一些物质并不凝

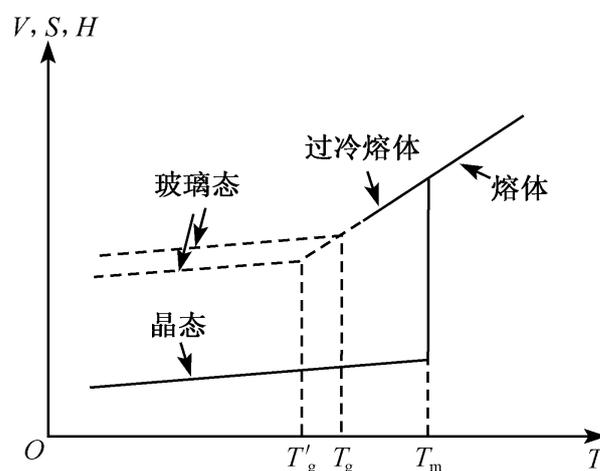


图 10.7 冷却时材料的体积 V 、熵 S 和焓 H 的变化

固，以过冷熔体的形式保持到玻璃化温度 T_g ，这时材料转变为玻璃态（非晶态），玻璃化温度 T_g 与熔点 T_m 有经验公式

$$T_g = 0.7 T_m \tag{10.1}$$

图 10.8 中给出了部分材料的玻璃化温度和晶化温度。

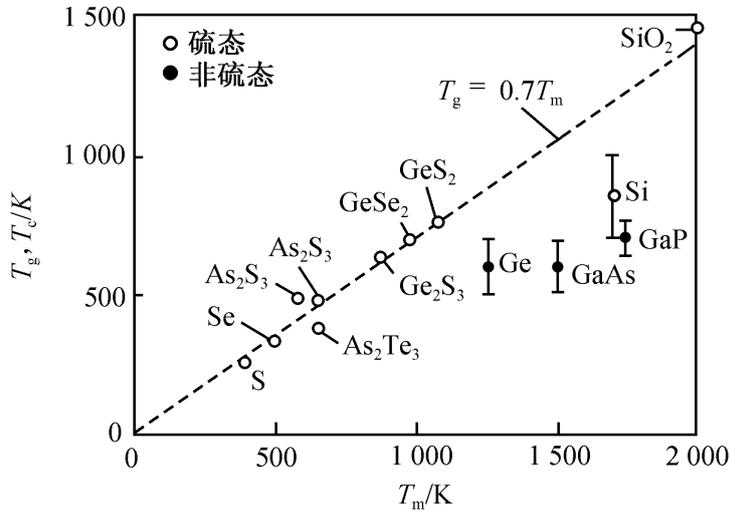


图 10.8 硫态和非硫态材料的玻璃化温度 T_g 或晶化温度 T_c 与熔点 T_m 的关系

2. 晶态向非晶态的转化

实验表明，离子注入到某些宽带隙的晶体中，在注入的区域会产生一个非晶层，这些非晶层所具有的光学性质和磁学性质在电子学和光学器件上的应用价值

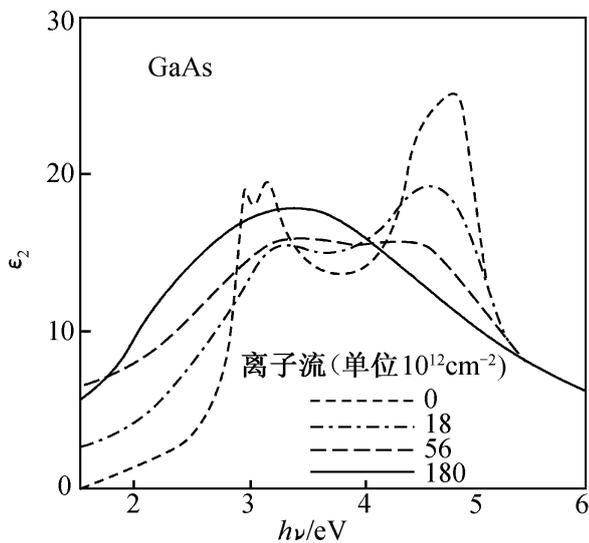


图 10.9 在离子轰击下 GaAs 的晶态→非晶态转变

引起了人们的广泛兴趣，1989 年，人们在单晶 Al_2O_3 （蓝宝石）上获得了非晶层。图 10.9 是晶态的 GaAs 样品被各种剂量的高能 As^+ 轰击后观测到的结果， ϵ_2 是介电常数的虚部，是由紫外反射率谱分析推导出来的。实验表明，高能 As^+ 的注入将约 $0.1 \mu m$ 厚的薄层转变为非晶态，与由急冷制备的非晶 GaAs 膜没有什么区别。

当具有较高能量的离子注入晶体后，与点阵原子碰撞，进行能量交换，所交换的能量与注入离子质量、靶原子质量和注入离子所带能量有关。

若交换的能量 E_m 大于点阵原子的离位阈能 E_D 时，则点阵原子离开正常的位置，产生一个空位和填隙原子对，当所交换的能量 $E_m \gg E_D$ 时，则离位原子（或称反冲原子）获得较大的能量，它和点阵中的其他原子碰撞，继续产生离位原子，形成一个级联碰撞过程，局部温升可

达 1 000 K, 称之为热峰.

注入的离子在晶体内产生大量的空位、填隙原子, 在热激活作用下, 这些点缺陷不断迁移运动并集聚成填隙原子团、空位团, 进而形成位错. 在高位错密度下, 每个位错周围没有足够的晶格维持这个能量, 从而使整个晶格崩溃以至形成非晶态.

3. 非晶态向晶态转化

蒸发制备的非晶膜, 在一定程度下退火, 或用一定能量的激光退火, 可能使其由非晶结构转化成多晶甚至准单晶膜. 人们对此过程进行了广泛的研究. 现以硅化物薄膜为例来说明此转化过程.

在半导体器件中常使用的非晶介质膜 SiO_2 , 它有很好的稳定性. 如在单晶 Si 表面沉积的非晶硅化物薄膜加热到 $1\ 380^\circ\text{C}$ 仍然是稳定的, 但在碱金属或水污染的情况下, 在较低温度就开始结晶, Alersandrov 从薄膜的成核、生长动力学出发, 推导出在时间 t , 薄膜中结晶部分所占的体积分数为

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\int_0^t I(\tau) \cdot \frac{1}{3}\pi V^3 (t-\tau)^3 d\tau\right] \quad (10.2)$$

式中, τ 是已过去的时间, t 是加热总时间, $I(\tau)$ 是准球形成核中心的形成速率, V 是生长的线性速率. 若在给定温度下, 稳定成核速率为常数. 积分 (10.2) 得

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{3}IV^3 t^4\right] \quad (10.3)$$

图 10.10 是用含有碱金属的水控制污染的条件, 在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 下硅化物的结晶

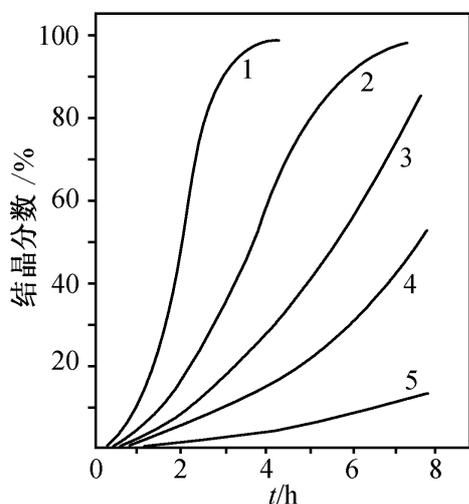


图 10.10 硅化物非晶薄膜在 $1\ 100^\circ\text{C}$ 下结晶分数与时间的关系

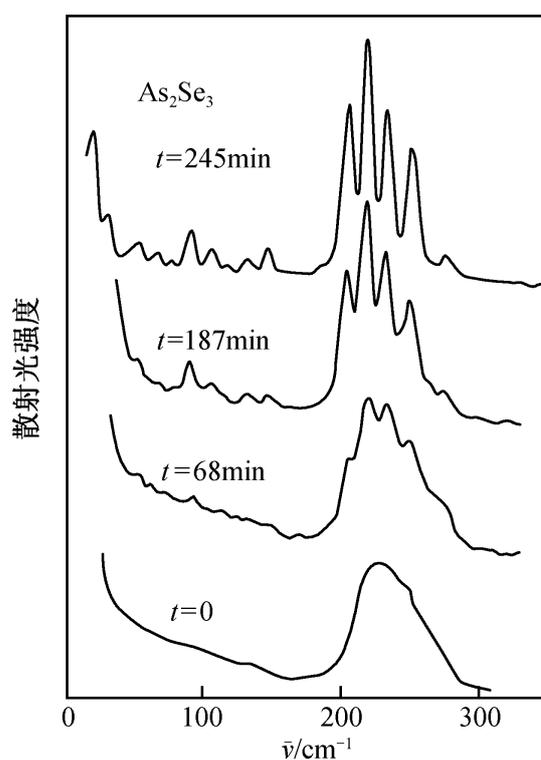


图 10.11 As_2S_3 的光晶化过程, 用拉曼谱峰线的出现监测晶体的特征

分数与加热时间的关系. 曲线 1 为 Si_3N_4 , 曲线 2, 3, 4 是不同成分的 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, 曲线 5 是含有杂质 Sb 的 SiO_2 . 从图中可以看出 $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 的结晶情况介于 SiO_2 和 Si_3N_4 之间.

单晶材料经过离子注入成为的非晶态, 在一定温度的退火处理下, 其结构又会趋向于结晶状态.

对于一些硫系非晶态材料, 还可利用光诱导结构变化, 使它由非晶态转变为晶态, 图 10.11 中给出了 As_2S_3 的光晶化过程, 实验是用激光束聚焦在样品上, 用拉曼散射来监测样品的非晶体 \rightarrow 晶体转变, 从图中看出, 随着光照时间的增加, 样品的拉曼谱从 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 宽连续谱发展成为 $\text{C-As}_2\text{S}_3$ 线状谱. 利用非晶材料的光致晶化特征可用作计算机的记忆元件.

10.3 非晶固体的电子态

在非晶态固体中, 原子排列不具有长程序, 薛定谔方程中的势能函数不再是周期分布的, 电子的波函数不能用布洛赫函数来描述, 其状态也不能用波矢 k 来标志, 因此, 需要首先研究在不具有长程序的无序系统中电子态的特性.

10.3.1 安德森模型

在有序晶体中, 原子排列有一定的规律, 势场 $V(\mathbf{r})$ 是周期性的, 如图 10.12 (a) 所示. 在非晶态固体中可用两种模型来描述无序的影响, 一种模型是每一格点相对于平衡位置有一无规的偏移, 其位置是随机分布的; 另一种是原子位置保持在格点上, 势阱深度在一定范围内随机变化, 这是安德森 (Anderson) 提出来的, 称为安德森势, 如图 10.12 (b) 所示.

1958 年, 安德森首先研究了无规势场中电子的运动, 发现无规势足够强时,

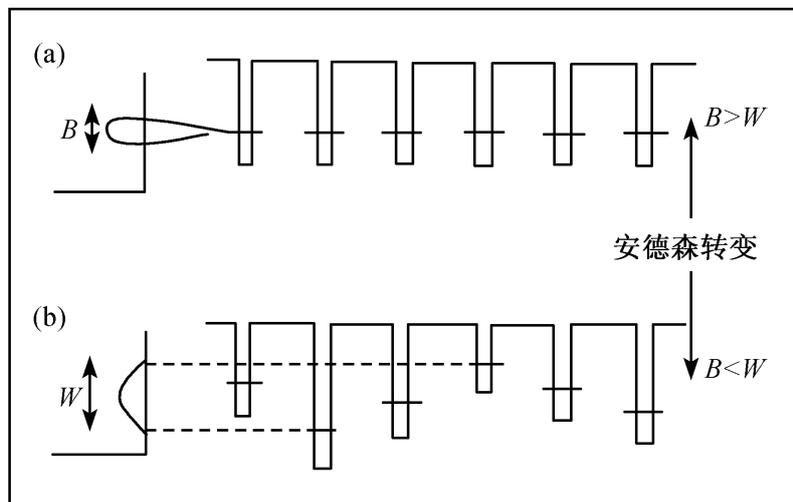


图 10.12 安德森转变的单电子紧束缚图像, 当无序的宽度 W 超过带宽 B 时, 无序引起的定域发生

电子波发生定域化，下面简单介绍安德森建立的电子在无序固体中运动的量子理论，采用的是单电子紧束缚近似模型，首先用二次量子化在瓦尼尔（Wannier）表象中写出电子的哈密顿量

$$H = \sum_i E_i C_i^\dagger C_i + \sum_{i \neq j} T_{ij} C_i^\dagger C_j \quad (10.4)$$

其中， E_i 是格点 i 处局域电子的能量，在 $\pm \frac{W}{2}$ 间无规取值， T_{ij} 是格点 j 和格点 i 之间原子波函数的交叠积分， C_i^\dagger 和 C_i 分别表示一个电子在格点 i 的产生算符和湮灭算符。

在安德森模型中，考虑到一般无序固体里邻近格点的距离大致相等，故假定所有的 t_{ij} 都是相等的，即 $t_{ij} = t$ ；然而 E_i 是从宽度为 W 的能量分布中随机选取的，如图 10.12 所示， $-W/2 \leq E_i \leq W/2$ 。因为无序出现在对角矩阵之中，故该模型又被称为对角无序模型。

要作进一步的处理就要知道能量的概率分布。为了数学上的方便，这里选取均匀分布

$$p(E) = \frac{1}{W} \quad (10.5)$$

采用紧束缚方法展开波函数

$$\psi = \sum_i a_i \phi_i \quad (10.6)$$

式中， ϕ_i 是以格点 i 为中心的原子轨道波函数，如果 ψ 是满足 $H\psi = E\psi$ 的本征函数，那么，关于波幅 a_i 的矩阵方程可以写为

$$E a_i = E_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j \quad (10.7)$$

由式 (10.7) 可以得出定态解。对于 a_i 的一般情况，运动依赖于时间的一般方程为

$$\frac{\hbar d a_i}{i dt} = E_i a_i + \sum_j t_{ij} a_j \quad (10.8)$$

就可以给出定域的定义。假定在 $t=0$ 时刻一个电子位于 i 格点上，则初始条件为 $a_i(t=0) = 1$ ，而 $i \neq j$ 的 $a_i(t=0) = 0$ ，求解含时薛定谔方程式 (10.8) 可得知 $t \rightarrow \infty$ 时的 $a_i(t)$ 的值。如果 $a_i(t \rightarrow \infty) = 0$ ，表明电子离开了格点在系统中运动，或者说电子已经被“扩散掉”了，即是说，电子处于扩展态。如果 $a_i(t \rightarrow \infty)$ 是一个有限值，表明电子处在 i 格点的周围区域里，或者说电子没有被扩散掉，而仅仅扩散到 i 的有限领域，因此我们说，电子处于定域态。

为了进一步简化，我们采用最近邻近近似，即假设格点 i 被安排在规则的点阵上，而且除最近邻以外的交叠积分都为 0。式 (10.7) 改写为

$$E a_i = E_i a_i + t \sum_{\delta=1}^z a_{i+\delta} \quad (10.9)$$

这里 t 是最近邻之间的转移积分，求和遍及 i 格点的 z 个最近邻格点。

一个极限情况是 $W=0$ ，对应于所有的格点具有相同的能量，即没有无序。可直接用晶体的紧束缚近似，求出能带宽度为

$$B = 2zt \quad (10.10)$$

另一个相反的极端情况是让 W 取有限值而保留式 (10.5) 中 E_i 的分布形式，但把 t 设为 0。

由于去掉了格点间的耦合，能带宽度 $B=0$ ，这时的解就是每个格点的原子轨道函数。即 $E=E_i$ ， $a_i=1$ 和 $a_i=0$ ($i \neq j$)。

介于两种极限情况之间时， W 和 B 都是有限值，令两者的比值

$$\delta = W/B \quad (10.11)$$

可以期望，存在一个临界值 δ_c ，它决定了当无序增加时是否由离域化向定域化转变。要得到无序参数 δ 的这一临界值，安德森采用了完整严格的数学证明，但是比较复杂。这里我们从强无序 $W \gg B$ 的极限给出一个定性的讨论。

我们可以从定域化极限 $B=0$ 开始，然后加上小量 t ，并把参数 $t/(E_i - E_j)$ 看作微扰。首先考虑 $a_i=1$ ， $a_i=0$ ($j \neq i$)，一级微扰以 $t/(E_i - E_j)$ 的幅度把该态和邻近格点的态混合起来，更高阶的微扰加入这个量的高次幂。于是，可以写出

$$\psi = a_i + \frac{t}{E_i - E_j} a_j + \dots \quad (10.12)$$

问题是定域化被破坏而扩展态出现之前， $t/(E_i - E_j)$ 可以为多大。格点能量 E_i 和 E_j 是从宽度为 W 的分布取得的。假设 E_i 处于能量分布的中心，而 z 个近邻格点的 E_j 以 W/z 均匀分布。微扰参数 $t/(E_i - E_j)$ 中最小的分母值为 $|E_i - E_j| = W/2z$ (因能量起伏的幅度为 $W/2$)，因此最大的微扰参数

$$\frac{t}{E_i - E_j} = \frac{2zt}{W} = \frac{B}{W} \quad (10.13)$$

是 $\left(\frac{2zt}{W}\right)$ 的幂级数，幂级数收敛的条件是微扰展开 $(B/W) < 1$ ，当不收敛时就出现了离域化。定域化和离域化转变在 $W=B$ 时出现，当 $W > B$ 时在能带中出现定域化，因此得到安德森定域化判据

$$\delta = 1$$

这个值小于安德森最初得到的值。不少人分析了 W/B 的临界值，由于不同的作者所用的方法不同，其结果也不尽相同。

10.3.2 迁移率边

从上面的讨论可以看出，安德森把无规势 V 与周期场中能带宽度 B 的比值作为无序程度的量度，研究结果表明，无规势的叠加产生了两个明显的效果：一是使电子定域化，被定域化的电子态跟晶态半导体轻掺杂时，杂质原子在禁带中

引入的非本征电子态相似，处于这种状态的电子被局限在杂质原子附近；另一个效果是使能带展宽，与晶态半导体的重掺杂相似，这时杂质的附加势产生导带尾或价带尾。

莫特 (Mott) 1967 年指出，具有相同能量的态不可能同时既是定域态又是扩展态，这意味着带尾定域态和扩展态之间必有一能量值存在，该能量在导带中常用 E_c 表示，后来被 CFO (1969 年) 称为迁移率边，当电子在迁移率边 E_c 的扩展态时，相应的电导率被称为最小金属电导率。迁移率边的概念可用于研究发生金属-绝缘体转变的掺杂半导体的杂质电导。通过改变无序度，特别是掺杂半导体的杂质浓度，费米能级附近的扩展态可以被定域化。这一过程可以改变电导，从而使材料出现金属-绝缘体转变。这就是安德森转变。

对于小的无序度，只有带尾的态是局域的。定域态的能量对应于价带顶或导带底的尾巴。能带的中间部分的电子态是扩展态，如图 10.13 所示，有两个能量把定域态从扩展态里分离开来。这种能量分界线就是迁移率边。在无序绝缘体或半导体能隙的两边，定域态的尾巴延伸至能隙中，它们可以交叠或不交叠。两个迁移率边之间的能量间距叫做迁移率隙。这是晶态半导体能隙概念的直接延伸。

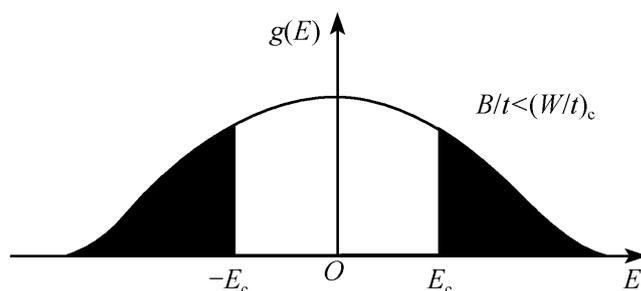


图 10.13 迁移率边

当单个原子态的能量无规变化的范围大于由相邻原子轨道交叠引起的能带宽度，也就是说无序足够大时，能带所有的态都变成定域态。图 10.14 显示了无序度与定域态的关系，当无序增加时，带尾变长，直至最终迁移率边向中心移动并在中央连接起来，所有态都变为定域化的。

尾态对定域化特别敏感。索累斯 (Thouless) 1974 年利用渗流理论提供了一个解释。如果两个位置的能量差小于带宽的某一小量 W/Z ， Z 是点阵的配位数。则电子可以比较容易地从一位置运动到近邻的另一个位置，而对于能量差很大的位置，它们之间等效于脱耦的。假定把宽

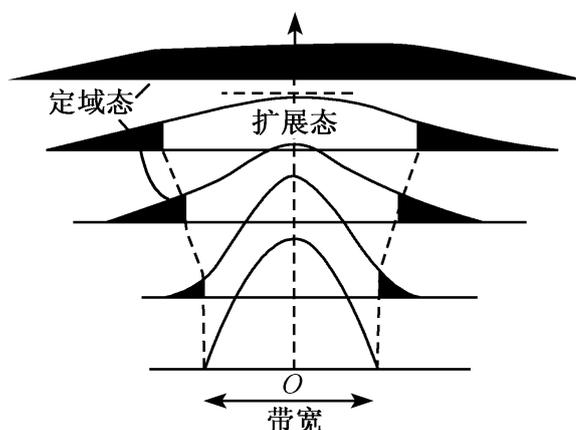


图 10.14 在安德森模型里，无序参数 δ 增加时，定域态增加

度 W 分成宽度为 B/Z 的分立能量细条，按照每一位置的能量所属范围加上标记（或着色），每一位置可以和附近的具有相同按能量确定的类型（即相同着色）的位置交换，但不能和其他类型的位置交换，这类似于多色逾渗过程。相应于态密度中心丰厚部分能量细条，有大量格点，它们的空间浓度高，渗流容易发生。但是对取自带尾的能量细条，格点数稀疏且空间散布较远，渗流通道消失，定域化出现，这说明在态密度的边缘无序最容易导致定域化。

10.3.3 非晶态固体的能带模型

由于非晶态结构十分复杂，为了阐明其电学、光学性质，人们积极探索非晶态固体的能带结构，提出了各种能带模型。

1. Mott-CFO 模型

Mott-CFO 模型是 1969 年由 Cohen, Fritzsche 和 Ovshinsky 提出来的，由于迁移率边的概念是莫特最早提出，因此称为 Mott-CFO 模型。它是建立在晶体能带理论的基础上。从紧束缚近似的观点看，固体中电子的状态主要决定于该电子所属的原子及其最近邻原子的性质。由于非晶态半导体中，存在有短程序，所以非晶态半导体应该有与晶态类似的能带结构。原子最近邻位置上的微小变化，以及次近邻和更远近邻较大的变化，都可看成是对能带中电子态密度的一种微扰。莫特等人认为，这种微扰对带尾的电子态影响最大，由于无序使导带底和价带顶附近产生由局域态组成的能带“尾巴”，一直近伸到禁带中部并产生交叠，即是说不存在能隙。而且带尾中的定域态并不是来源于杂质和缺陷，而是决定于无规势场的影响，定域态密度随材料无序性增加而增加。十分重要的特征是，费米能级 E_F 处于整个定域态带（我们未称禁带）的中央，在费米能级之下的定域态（或称价带带尾定域态），当有电子占据时呈中性，未被电子占据时呈正电性而起施主中心作用。对导带带尾，当它未被电子占据时是电中性的，占据一个电子时呈负电性起受主中心作用。

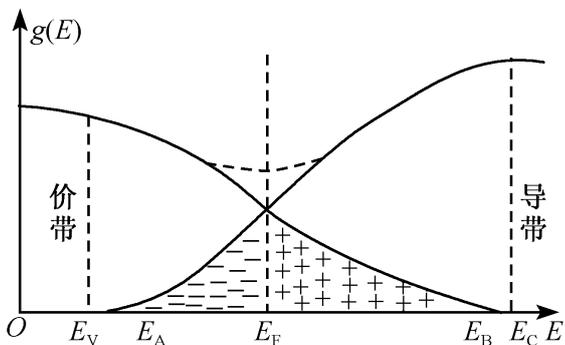


图 10.15 Mott-CFO 能带模型

在图 10.15 中，当两个带尾交叠后，部分价带带尾深入到导带带尾中，而部分导带带尾又深入到价带带尾中，因而使费米能级 E_F 钉扎在交叠的带尾的中央。这时，处于 E_F 下面的导带带尾是被电子占据着，带有负电荷，而位于 E_F 上面的价带带尾则是空着的，带有正电荷。这一过程类似于晶态半导体中施主能级上的电子填充到空着的受主能级上的补偿作用，只是在非晶半导体中施主带在下面而受主带在上面而已。这些正负电荷在非晶态半导体中造成陷阱，起复合中心作用。

只是在非晶半导体中施主带在下面而受主带在上面而已。这些正负电荷在非晶态半导体中造成陷阱，起复合中心作用。

虽然在 Mott-CFO 模型中未出现一个绝对的能隙（禁带），但定义一个所谓迁移率是可能的，迁移率边正是区分定域态与扩展态范围的界线，运用迁移率隙的要领来讨论非晶态电子或空穴的迁移现象也是方便的，电子和空穴仍像晶态半导体中的自由载流子一样具有一定的迁移率值 $\mu(E)$ ，但是由于长程无序使得非晶态固体的电子迁移率和空穴迁移率都比晶态小得多。参看图 10.16，如果导带底附近的能量为 E_c ，在 0K 时，对电子，有

$$E > E_c, \quad \mu \neq 0$$

$$E < E_c, \quad \mu = 0$$

E_c 为导带底附近的迁移率边，在这里迁移率迅速衰减而趋近于 0。同样对空穴而言， E_v 为价带顶附近的能量

$$E < E_v, \quad \mu \neq 0$$

$$E > E_v, \quad \mu = 0$$

这样，在 $E_v < E < E_c$ 的范围内，在绝对零度时有 $\mu=0$ ，这个范围就是迁移率隙。

在 Mott-CFO 模型中，整个能隙中都有较高的态密度，其结果是使费米能级 E_F 被钉扎，不随组分或缺陷浓度的变化而变化。由于掺杂而引入的电子浓度变化 Δn ，只能使费米能级发生微小的变化

$$\Delta E_F = \Delta n / g(E_F) \quad (10.14)$$

这样微小的变化不可能使其电导率发生明显的改变，这就意味着在 Mott-CFO 模型中掺杂是失效的。

Mott-CFO 模型简单明了，但是所要求的十分宽广的尾巴态，即使在无序程度相当大的材料中，亦遗憾地未能证实。并且由于要求广延带尾的交叠，对许多非晶态材料在可见光及红外光范围内的透明性亦不能解释。

Mott-CFO 模型是基于单电子近似的，忽略了电子之间的相关作用，然而当电荷发生重新分布时，电子之间的相关作用却是非常重要的。

2. 莫特-戴维斯模型

1970 年，莫特和戴维斯又提出了另一个非晶态能带模型——Mott-Davis 模型。在这个模型中，不仅考虑了无序性的影响，同时考虑了杂质和缺陷所引起能带的变化，如图 10.17 所示。莫特和戴维斯认为，电子和空穴的迁移率边仍然存在于 E_c 及 E_v 处，但是在 E_c 和 E_v 之间的区域内存在着两种类型的定域态。第一种来源于结构的无序性，存在于导带或价带的带尾，和 Mott-CFO 模型的区别在

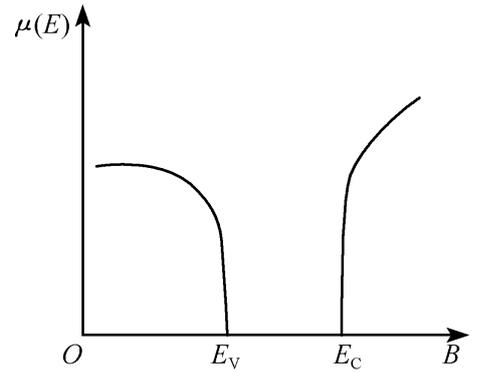


图 10.16 迁移率隙

于尾巴不会延伸到很远的迁移隙中部而相互交叠，而且在迁移率边附近迅速衰减。第二种是非晶态固体中存在着大量的缺陷，这些缺陷在能隙深处造成缺陷定域带。如果是补偿能级（来自于无规网络中的缺陷、悬挂键、空位等），在能隙中央处引起一未填满的定域能带，这时费米能级 E_F 位于定域能带中，如图 10.17 (a)。当不具有补偿能级时，缺陷带将分裂成两个施主带和受主带，而这时费米能级位于两个缺陷能带的中央。

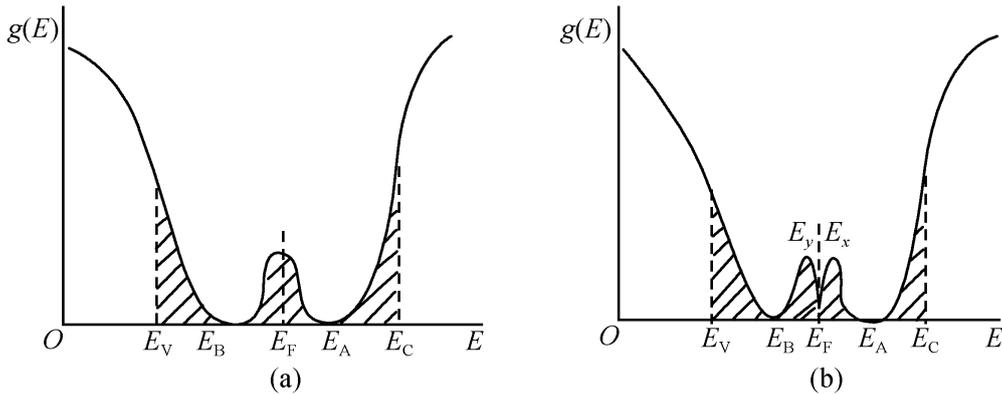


图 10.17 Mott-Davis 能带模型

10.3.4 非晶态固体电子态的特征

根据前面的讨论，非晶态固体的电子态有许多不同于晶体的特征，归纳如下：

(1) 对于非晶态固体，仍可用单电子理论来处理电子的运动，不同的是这时不存在周期性势场，本征态波函数不再具有布洛赫函数的形式，与晶体态周期性相联系的量子数 k 不再存在。

(2) 非晶半导体中也存在有导带和价带，能带的存在是不依赖于晶体的周期性的。无序产生了定域态，因此能带中的状态分为两类：定域态与扩展态，如图 10.18 所示。在 $E > E_C$ 和 $E < E_V$ 的状态是扩展态， E_C 和 E_V 称为迁移率边， E_C 和 E_V 间称为迁移率隙；在 $E_V < E < E_B$ 和 $E_C > E > E_A$ 间的状态是定域态，分别称为价带尾和导带尾。

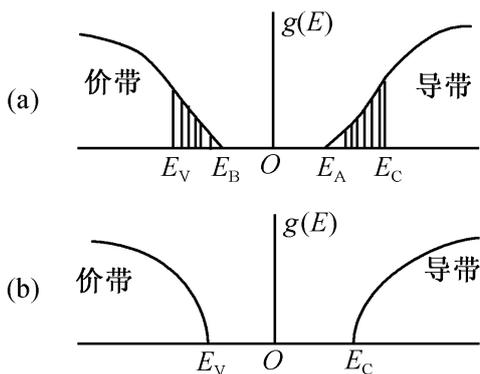


图 10.18 半导体的能态密度分布

(3) 扩展态的波函数延伸到整个空间，如图 10.18 (a) 所示。类似于晶态半导体中共享化运动状态，在扩展态中，载流子导电机理和晶体中载流子的导电机理相似。

(4) 定域态的波函数局限在一些中心点附近，随着远离这个中心点的距离增大而指数衰减，如图 10.19 (b) 所示，电子不能通过隧道效应在整个材料中作共享化运动，只能在比较小的

范围内作定域运动. 定域态之间的电子导电是跳跃式的, 而且只能在极低的温度下 (10 K) 才能观察到.

(5) 非晶态固体中往往包含大量缺陷, 在缺陷附近会形成定域态. 这种定域态的能量值不在导带或价带的尾部, 而在禁带之中. 表现在能态密度函数上就是禁带之中出现一个峰值, 如图 10.20 所示.

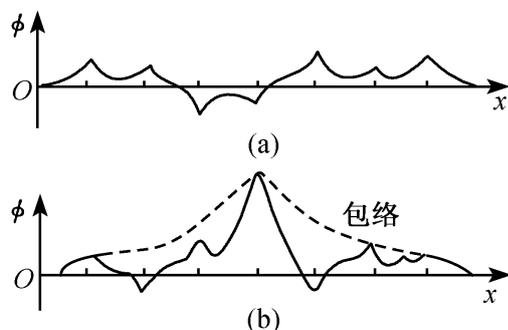


图 10.19 非晶半导体的波函数
(a) 扩展态波函数; (b) 定域态波函数

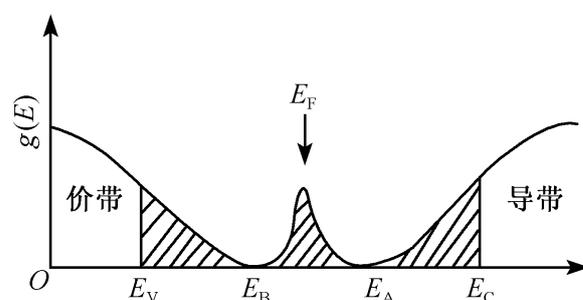


图 10.20 非晶态半导体中
缺陷定域态密度函数

10.4 非晶材料的缺陷

我们把图 10.4 所示的理想连续无规网络视为完美的非晶结构, 而一切对于理想连续无规网络的偏移则称为非晶材料的缺陷. 其中原子尺寸的有非晶态半导体的悬键、填补悬键的 H 原子等. 1 nm 量级的缺陷有微空洞、夹杂物等, 这种缺陷称为介观缺陷, 一般的 X 射线方法和拉曼散射方法难以分辨, 需要用高分辨电子显微镜方法.

非晶态材料中的缺陷是由于无规网络中化学键畸变引起的, 这种畸变将产生带尾定域态; 另一方面, 在材料制备过程中也会引起缺陷, 它们严重影响材料的电学性质和光学性质, 下面我们对非晶态材料中的缺陷作一简要介绍.

图 10.21 中列出了硫系非晶态固体中缺陷的组态及能量, 左边为原子组态, 其中直线表示电子的成键态 (σ 态), 点表示非键态上的电子, 即孤对电子 (LP 态), X 表示反键态 (σ^* 态) 上的电子.

在正常情况下, 硫系非晶态固体原子组成用 C_2^0 表示, C 为硫系元素, 下标 2 为成键数, 上标 0 表示电中性, 4 个 p 电子有两个处于成键态, 两个处于非键态, 为孤对电子. 我们取 LP 态电子的能量为 0, 则 σ 态的电子能量为 $-E_p$, E_p 为成键能, 因此 C_2^0 的总能量为 $-2E_p$.

凡是与正常键结构发生偏离的其他结构, 都称为缺陷结构. 从图中看出, 除了 C_2^0 以外, 还有其他各种缺陷结构. 如 C_3^0 组态中的 4 个 p 电子, 有 3 个处于成键态. 一个处于反键态, 反键态每个电子能量为 $E_p + \Delta$, Δ 为成键能和反键能数

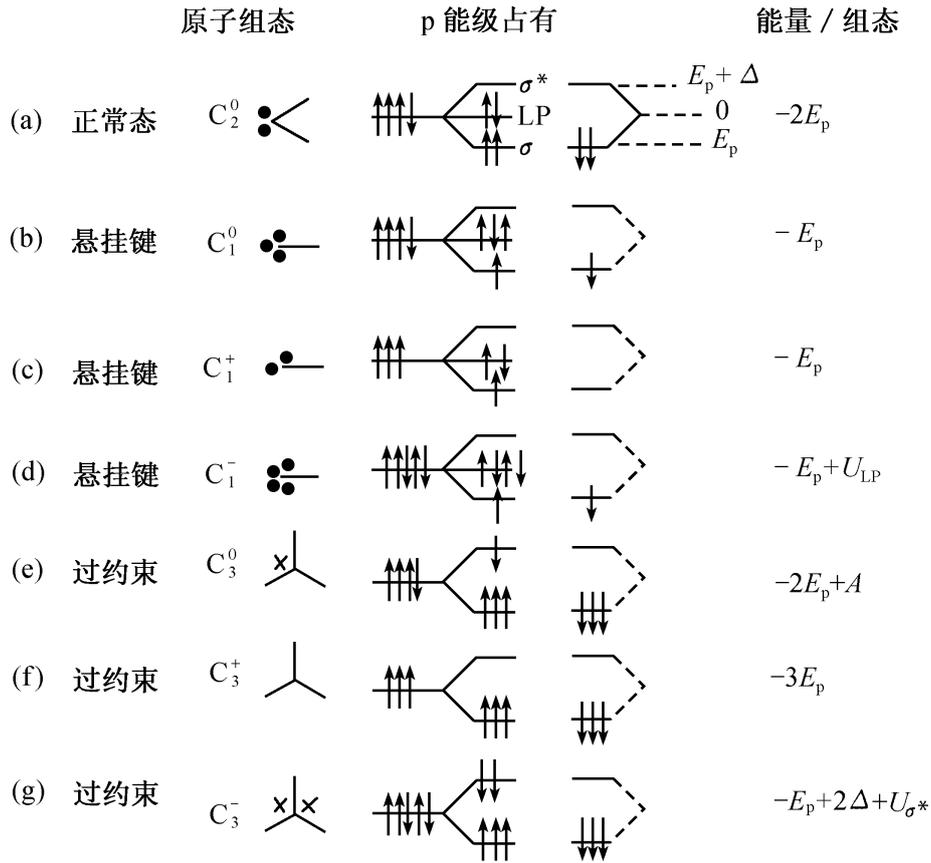


图 10.21 硫系非晶态半导体中缺陷的组态及能量

值上的差额，故 C_3^0 的总能量为 $-2E_p + \Delta$ ， C_3^0 失去反键态电子成为 C_3^+ ，组态能量为 $-3E_p$ ，反之， C_3^0 得到一个电子成为 C_3^- ，组态能量为 $-E_p + 2\Delta + U_{\sigma^*}$ ， U_{σ^*} 是 σ^* 态上电子的相关能。

从图 10.21 中看到， C_1^0 的能量是 $-E_p$ ， C_3^0 的能量是 $-2E_p + \Delta$ ，由于成键数值上大于键能差 Δ ，例如，对于 Se， $E_p \approx 4 \text{ eV}$ ， $\Delta \approx 1.5 \text{ eV}$ ，因此 C_3^0 是硫系非晶态固体中的最低能量中性缺陷。另外，由于 C_1^0 中一个电子处于成键态，3 个电子处于非成键态，非成键态的电子十分活泼，它可以和周围的 C_2^0 相作用，转变为能量更低的 C_2^0 和 C_3^0 ，即

$$C_1^0 + C_2^0 \longrightarrow C_2^0 + C_3^0 \quad (10.15)$$

从缺陷结构看， C_3^0 及 C_3^- 中都有反键态电子，是不稳定的，它们存在着向能量更低的组态转变的趋势。即是说， C_3^0 反键态上的电子转移到另一个 C_3^0 上，使原来的 C_3^0 变为 C_3^+ ，后一个 C_3^0 变为 C_3^- ，但新的 C_3^- 更不稳定，很容易与近邻的 C_2^0 发生作用变为能量更低的 C_2^0 和 C_1^- ，上述过程可写为

$$2C_3^0 \longrightarrow C_3^+ + C_3^-$$

$$C_3^- + C_2^0 \longrightarrow C_2^0 + C_1^-$$

或直接写为

$$2C_3^0 \longrightarrow C_3^+ + C_1^- \quad (10.16)$$

由 C_3^+ 和 C_1^- 形成的缺陷对为硫系非晶态固体中最稳定的缺陷，称为变价对 (VAP)。

我们用图 10.22 来说明变价对的形成，图 10.22 (a) 用一维网络代表一个有限大小无缺陷的非晶态固体，图 10.22 (b) 所有原子构成一个封闭的大环，所有原子都是二重配位的，图 10.22 (c) 将环扭曲成一个“8”字形，图 10.22 (d) 在“8”字形的交点处将下臂切开，把其中一个末端与上臂连结，另一个末端悬空，原来环的形状变成了“6”或“9”。开始是连续结构的样品上出现了两个拓扑缺陷。

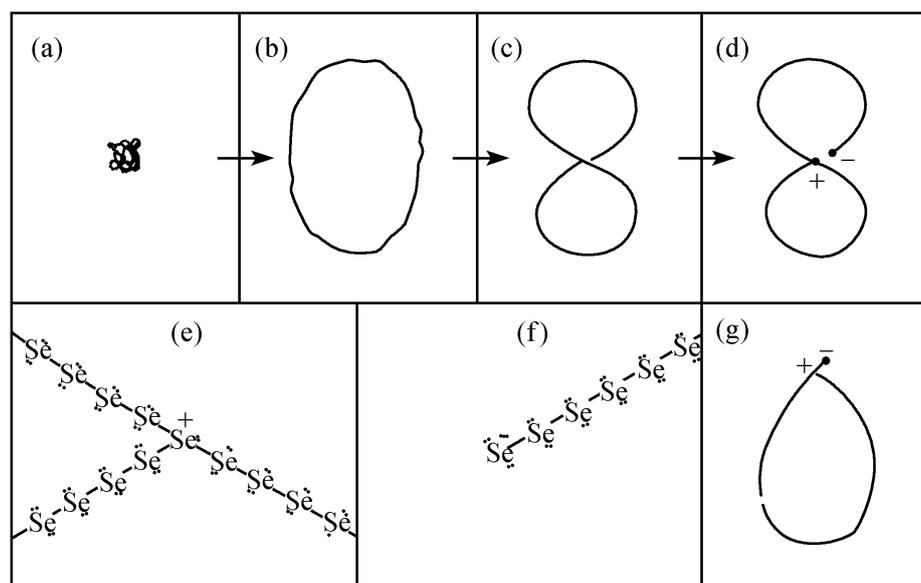


图 10.22 在非晶态硒中生成变价对的示意图

上述切断和再连续的操作在物理上相当于伴随着转移一个电荷的链转换，图 10.22 (e) 和 (f) 分别是三重配位和一重配位缺陷格点的键示意图。Se⁺ 离子外壳层有 5 个电子 ($n=5$)，Se⁻ 离子外壳层有 7 个电子 ($n=7$)，根据“ $8-n$ ”规则，它们的共价配位数分别为 3 和 1；由于电中性的要求，这类缺陷以成对的形式出现，称为“变价对”，表示它们的键配位数比正常值改变了 ± 1 。图 10.22 (g) 的构形也表明，一对带电的缺陷相当于一个变价对。

由于变价对的形成可使能量降低，因此硫系非晶态固体中存在着较多的变价对，如 $D^+ - D^-$ 等。在一些固体中，带电缺陷中心由于库仑吸引势的作用，在空间相互靠紧，形成一个具有更低能量的变价对，称为亲变价对，如磷化物，存在亲变价对 $P_4^+ - P_2^-$ 。

在四面体结构的非晶态固体中，低能中性缺陷是双重配位原子 T_2^0 和三重配位原子 T_3^0 ，T 表示四面体结构的元素，下标表示配位数为 2 或 3，上标 0 表示电中性。为了研究上述缺陷中电子的能态，需要计及电子的相关能，它指的是出现在同一原子轨道上两个自旋相反的电子间的相互作用能，是一正值。但在非晶体

中，在某一原子轨道上加入一个自旋相反的电子与原电子配对，会引起网格畸变，即产生电子-声子的耦合作用，对应的能量为负值，总的电子相关能为上述二者之和，称为有效相关能，用 U_{eff} 表示。如果低能缺陷中心中任一个有负的 U_{eff} ，那么电荷转移缺陷中心（CTD）便会产生，比如由于强声子耦合，当有

$$2T_3^0 \rightarrow T_3^+ + T_3^- \quad (10.17)$$

总之，在四面体非晶态固体中除了孤立缺陷中心 T_3^0 和 T_2^0 之外，还存在 $T_3^+ - T_3^-$ ， $T_2^+ - T_3^-$ ， $T_2^{2+} - 2T_3^-$ 等缺陷对。

10.5 非晶态固体的电学性质

如前所述，人们对非晶态材料的研究和应用是最近几十年逐渐发展起来的，由于人们对非晶态半导体的了解要比其他非晶态材料多，而且非晶态半导体和晶态半导体这两种共价键材料间揭示出了比其他材料更加令人感兴趣的差别。因此下面的讨论以非晶态半导体为主。

电导率 σ 或电阻率 $\rho = \frac{1}{\sigma}$ 的温度依赖关系是导体和半导体最简单和信息量最丰富的电学性质。

10.5.1 非晶态半导体的导电机理

在非晶半导体中存在着两种不同的电子态，即扩展态和局域态，因此，其导电机理也不相同。当温度较高时，电子可以吸收能量而被激发到迁移率边 E_c 以上而形成扩展态电导。而温度较低时，电子只能被激发到接近到 E_c 的带尾局域态，然后借助于声子的帮助从一个定域态跳到另一个定域态形成带尾态电导。在温度更低时，电子只能从费米能级 E_F 以下的能量状态通过声子的帮助跃迁到 E_F 以上的邻近空态，形成定域态的近程跳跃电导。在温度极低时，能量在 E_F 附近的电子，只能在能量相近的能级之间作变程跳跃。现具体分述如下。

1. 扩展态的电导率

当温度足够高时，热激发有可能将电子激发到迁移率边以上的导带中，其导电机理与晶态半导体类似，n 型材料的电导率为

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_c - E_F)/k_B T] \quad (10.18)$$

σ_0 是定域化开始时的电导率，也就是扩展态电导率的最低限，莫特称它为最小金属化电导率，与有效能级密度及扩展态的迁移率有关。当禁带中存在缺陷定域态时， E_F 被“钉死”在禁带之中， E_F 受温度变化的影响不大。这时扩展态的电导率与温度的关系是简单的指数关系

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/k_B T) \quad (10.19)$$

其中 $E = E_c - E_f$.

2. 迁移率隙中定域态的电导率

我们将这个问题分为常规情况和极低温两种情况来考虑:

1) 常规情况

电子可以通过热激发和隧道效应, 由一个定域态跳到另一个定域态, 设跃迁的概率是

$$P = \nu \cdot \exp\left[-\frac{E_2}{k_B T}\right] \quad (10.20)$$

式中, E_2 是两个状态之间的能量差, ν 是与电子和声子相互作用有关的系数. 可理解为单位时间内电子跳跃的次数. 根据布朗运动的统计理论, 扩散系数

$$D = PR^2$$

这里 R 是每一次跳跃在空间移动的平均距离. 根据爱因斯坦关系, 可得迁移率

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D = \frac{q}{k_B T} PR^2 \quad (10.21)$$

考虑到此种情况下, 只有在 E_F 附近 $k_B T$ 范围内的电子才对电导率有贡献, 因此又称为近程跳跃电导. 参加电导的电子数可近似地表示为 $g(E_F) k_B T$, 其中 $N(E_F)$ 为 E_F 处的能态密度, 于是可得电导率

$$\begin{aligned} \sigma &= nq\mu = g(E_F) \cdot k_B T \cdot q \cdot \frac{q}{k_B T} PR^2 \\ &= q^2 R^2 g(E_F) \nu \exp\left[-\frac{E_2}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (10.22)$$

E_2 实际上是一个平均值, 它与迁移率隙中定域态带的宽度是同一数量级, 与 E_F 的位置有关, 大体上等于带宽的一半, 可简化为

$$\sigma = \sigma_2 \exp\left[-\frac{E_2}{k_B T}\right] \quad (10.23)$$

2) 极低温情况

1968 年, 莫特首先指出, 当温度很低时, 跳跃的距离随温度的降低而增加, 跳跃到更远的定域态的概率相对变大, E_2 不能再取平均值常数, 此时称为变程跳跃电导, 跳跃的概率为

$$P = \nu_{ph} \exp\left[-2\alpha R - \frac{W}{k_B T}\right] \quad (10.24)$$

其中, R 是平均跳跃距离, α 为表征电子波函数扩展程度的参数, ν_{ph} 是辅助声子的振动频率, 也就是电子每秒内试图跳跃的次数, ΔW 为二状态的能量差. 为了获得较大的跳跃概率, 必须是 R 较大而 W 较小.

在 E_F 附近以某一定域态为中心, 在 R 为半径的球体内, 能量在 $E \sim E + dE$ 之间的状态数为

$$\frac{4}{3} \pi R^3 g(E_F) dE$$

当 R 足够大, E_F 附的两相邻状态的平均能量差为

$$\Delta W = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi R^3 g(E_F)} \quad (10.25)$$

将式 (10.25), 式 (10.24) 代入式 (10.23) 得变程跳跃的电导率

$$\sigma = \sigma_3 e^{-2\alpha R - \frac{3}{4\pi R^3 g(E_F) k_B T}} \quad (10.26)$$

既然是变程电导, 就可能存在最概然的 R , 为此, 我们令

$$y(R) = 2\alpha R + \frac{3}{4\pi R^3 g(E_F) k_B T}$$

由 $dy/dR=0$, 可求出最概然的 R , 用 R^* 表示, 得

$$R^* = \left[\frac{9}{8\pi\alpha g(E_F) k_B T} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (10.27)$$

将式 (10.27) 代入式 (10.26) 得

$$\sigma = \sigma_3 \exp\left[-\frac{B}{T^{\frac{1}{4}}}\right] \quad (10.28)$$

式中, $B=2.063 \left[\frac{\alpha^3}{k_B n(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}}$, 或写成

$$\sigma = \sigma_3 e^{-\left[\frac{T_0}{T}\right]^{\frac{1}{4}}} \quad (10.29)$$

上式为著名的莫特四分之一定律, $\frac{1}{4}$ 是有效维数的倒数: 存在 3 个空间维数加上一个能量维数, 一个电子只能跳入 (x, y, z, E) 4 维空间中靠得很近的一个位置.

3. 带尾定域态电导率

前面讨论非晶态固体的能带模型时已经知道, 带尾定域态主要来源于无序性, 它和迁移率隙中部的定域态一样同属跳跃式导电, 因此与前面类似

$$\mu = \frac{q}{k_B T} R^2 P \quad (10.30)$$

其中, P 是跳跃概率, $P = \nu_1 e^{\frac{W_1}{k_B T}}$, 这里 W_1 为相邻两带尾定域态间跳跃的平均激活能, 由于带尾态的电子浓度 n 正比于

$$\exp\left[-\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right]$$

式中, E_A 是导带带边的能量. 根据电导率 $\sigma = nq\mu$, 可得带尾定域态的电导率

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left[-\frac{E_A - E_F + \Delta W_1}{k_B T}\right] = \sigma_1 \exp\left[-\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right] \quad (10.31)$$

其中, $\Delta E_1 = E_A - E_F + \Delta W_1$.

4. 直流电导与温度的关系

综上所述, 非晶态半导体中直流电导率与温度的关系为

$$\begin{aligned} \sigma = & \sigma_0 \exp(-E/k_B T) + \sigma_1 \exp(-E_1/k_B T) \\ & + \sigma_2 \exp(-E_2/k_B T) + \sigma_3 \exp(-T_0/T)^{1/4} \end{aligned} \quad (10.32)$$

上式第一项是扩展态电导, 第二项是带尾态电导, 第三项是缺陷态电导, 最后一项是极低温下的变程局域态跳跃电导. 如图 10.23 所示, 其中 (a)、(b)、(c)、(d) 分别代表扩展态电导、带尾态电导、缺陷态电导和变程局域态跳跃电导.

图 10.24 是辉光放电沉积的非晶 Si 膜的 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 的关系曲线. 由图可以看出, 存在三种典型电导率随温度变化区域. 温度高于 240 K 时, 主要导电机制是扩展态导电, 从曲线 (1) 和 (2) 段的斜率定出激活能分别为 0.62 eV 和 0.51 eV, 即有

$$E_C - E_F = 0.62 \text{ eV}$$

$$E_A - E_F + W_1 = 0.51 \text{ eV}$$

故有

$$E_C - E_A - W_1 = 0.11 \text{ eV}$$

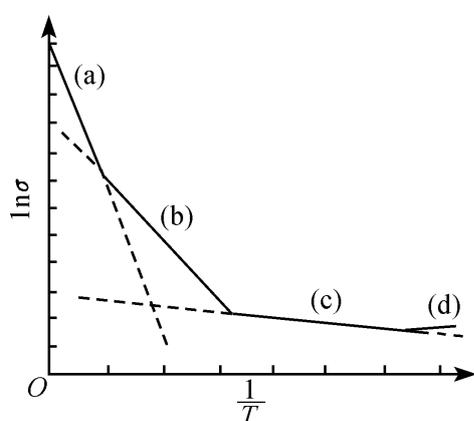


图 10.23 非晶态半导体电导率的温度依赖关系

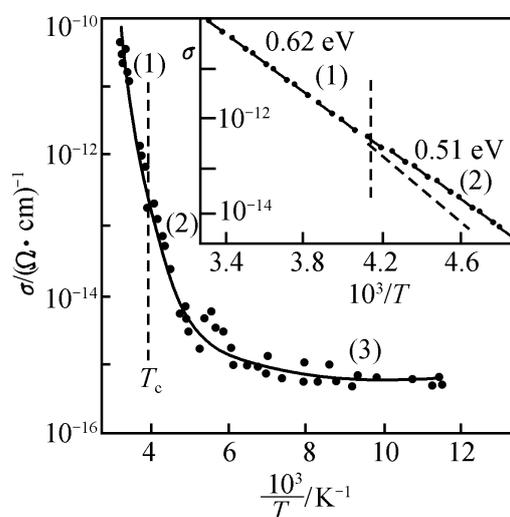


图 10.24 非晶硅的电导率与温度关系的实验结果

10.5.2 费米能级及掺杂效应

我们已经熟知, 在晶态半导体 Si 中, 只需掺入少量杂质 (比如 P 或 B), 便可显著地改变其电导率. 其原因是杂质原子进入晶体后, 替代了原来晶体原子的位置, 即实现了“替位掺杂”, 形成施主或受主, 改变了费米能级的位置.

实验表明, 硫系非晶态固体几乎不显掺杂效应, 非晶态硅的掺杂也是经过多年的努力才解决的. 这表明许多非晶态固体的掺杂问题比晶态困难得多. 首先必

须弄清两个基本问题，一是杂质原子处于什么状态，以硅中掺磷为例，是替位或是填隙？如果是替位形式，在晶体中磷原子必然形成施主态，但在非晶体中则不然，杂质原子可以通过调整邻近原子的数目而满足成键要求，可处于四配位的施主态，也可处于五配位的成键态。至于填隙情况就更为复杂。无论是成键态还是填隙态状况，都未能达到预期的目的，更有可能增加隙间的定域态密度，反而不利于费米能级的改变。二是怎样的掺杂才能有效地改变导电性，因为在非晶态固体中，存在着高密度缺陷定域态，将费米能级 E_F 钉锁在迁移率隙中央附近，称为费米能级被“钉扎”，从原则上讲必须实现高掺杂才能使费米能级移动，但高掺杂能否实现，或高掺杂后不带来新的不利影响，都是值得研究的课题。

以非晶硅为例，1971年，用辉光放电法分解硅烷 (SiH_4) 制得了氢化非晶硅 (a-Si:H) 薄膜，使非晶硅薄膜的电阻率和隙态密度都显著下降。1975年又成功实现了用掺杂的方法控制 a-Si:H 的电导率，并成功制成了非晶硅 p-n 结。目前，非晶硅太阳能电池已成为国际新能源开发的一个重要课题。

10.6 非晶态固体的光学性质

在非晶体中，由于无序的影响，非晶态固体表现出和晶态不一样的光学性质，反过来，我们对非晶物质的光学性质的悉心研究，又帮助我们认清其微观结构。事实上，我们对非晶态物质微观模型的认可与否，大多从各种不同的光谱分析中获得证据。下面我们以前晶态半导体为例讨论光学性质。

10.6.1 非晶态固体的光吸收

由于非晶态半导体不具有长程序，与周期性相联系的量子数 K 不存在，电子跃迁过程不再满足准动量守恒。因此也无晶体竖直跃迁和非竖直跃迁的区分，在太阳光谱范围内 a-Si 比晶体硅的吸收系数大近一个数量级，如图 10.25 中所示。

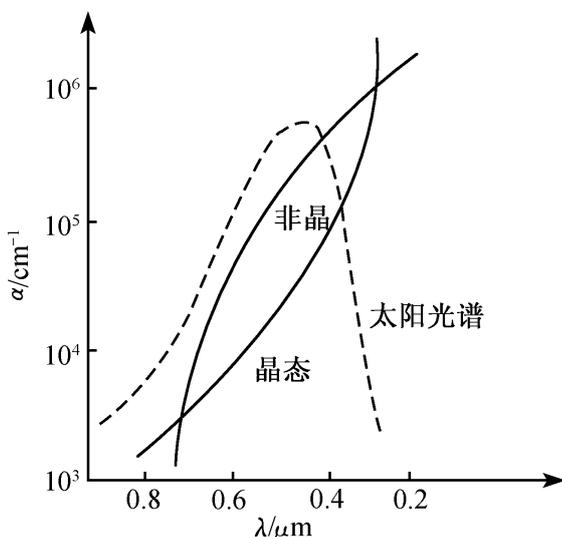


图 10.25 晶态硅与非晶态硅光吸收系数的比较

由于非晶态半导体不具有长程序，与周期性相联系的量子数 K 不存在，电子跃迁过程不再满足准动量守恒。因此也无晶体竖直跃迁和非竖直跃迁的区分，在太阳光谱范围内 a-Si 比晶体硅的吸收系数大近一个数量级，如图 10.25 中所示。

当用紫外光、可见光或近红外光照射晶态半导体时，可使价带电子吸收光子后跃迁到导带，形成电子-空穴对，这种带间跃迁吸收就是本征吸收。

晶态半导体发生本征吸收的条件应是

$$\hbar\omega \geq E_g \quad (10.33)$$

式中， E_g 是晶态半导体的禁带宽度。由此可见，对应于本征吸收光谱，在低频端必

然存在一个吸收边界 ω_0 ，这个边界称为本征吸收边，也叫长波限。

许多非晶态半导体也有类似的吸收过程，也称为本征吸收。由于在非晶半导体中存在着定域化的电子波函数，当电子在不同的定域态间跃迁时，跃迁概率依赖于初态和末态波函数的交叠。我们忽略电子在不同定域态间的跃迁，只考虑一个定域态和另一个扩展态之间的跃迁，或者两者都是弱定域化，以致于波函数的交叠足够大时，吸收系数 α 由下式决定

$$\alpha = \frac{2\pi^2 e^2}{m^2 c \omega n} P^2 \int V(E) g_v(E) g_c(E + \hbar\omega) dE \quad (10.34)$$

式中， n 是材料的折射率， g_v ， g_c 分别为初态和终态的态密度， P 是光学矩阵元，并假定是常数， m ， e 分别为电子质量和电荷， $V(E)$ 是能量为 E 的定域态波函数的定域范围 (体积)。

Tauch 等人假定，在导带和价带带边附近，隙态密度 $g(E)$ 与能量 E 的关系呈抛物线形状，因此我们将非晶态半导体中导带和价带的能态密度近似地表为

$$g_v \approx (E_v - E)^{\frac{1}{2}}$$

$$g_c \approx (E - E_c)^{\frac{1}{2}}$$

可得吸收系数与频率的关系为

$$(\alpha \hbar\omega)^{1/2} = K(\hbar\omega - E_{0p}) \quad (10.35)$$

式中， K 是与光子能量无关的常数。由式 (10.35) 以 $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ 对 $\hbar\omega$ 作图，可得一近似直线如图 10.26 所示，将此直线外推得到它在横轴上的截距，即可求得光学能隙 E_{0p} 。注意， E_A 和 E_B 仅表示导带和价带态密度外推值为零的能值，故 $E_{0p} = E_A - E_B$ 不等于迁移率隙宽，称为光学能隙。

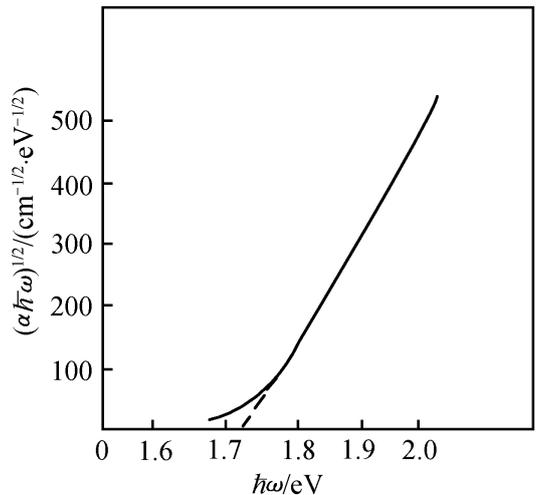


图 10.26 a-Si:H 的光学能隙测试

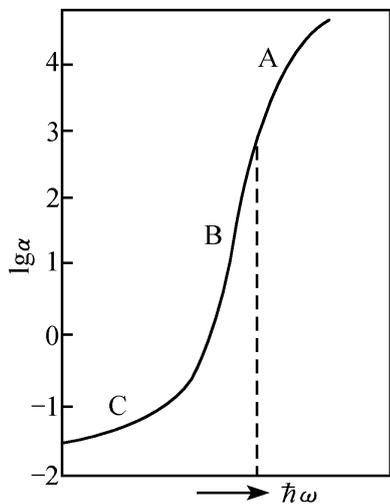


图 10.27 非晶半导体典型的吸收边图

许多非晶态物质在本征吸收收边附近具有极相似的吸收曲线，如图 10.27 所示，可分为 A，B，C 3 个区域。

1. 高吸收区 A

A 区为高吸收区，常在非晶半导体中观察到这个部分吸收系数大于 10^4 cm^{-1} ，且 α 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系可用下式表示

$$\alpha \hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_{0p})^r \quad (10.36)$$

其中, r 是 1 的数量级, 此吸收区对应于从非晶体价带到导带的本征吸收.

2. 指数区

B 区为指数吸收区, 吸收系数 $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ (或更小些) 到 10^4 cm^{-1} , $\alpha(\omega)$ 由下式决定

$$\alpha(\omega) \propto \exp \frac{\hbar\omega}{E_c} \quad (10.37)$$

表征斜率的能量 E_c 在低温时 (通常低于室温) 几乎不依赖于温度, 实际上许多非晶态半导体中具有数值介于 0.05 eV 到 0.08 eV 之间; 在高温条件下, 斜率随温度的增加而减小; 在很多非晶半导体中, A, B 两部分出现整体移动.

我们知道, 无序将在半导体的禁带中形成能级, 能带尾部延伸近到能隙中部, 形成定域态, 吸收边的指数部分正是这些能态存在的证据. 对应于价带扩展态与价带带尾定域态之间引起的跃迁.

3. 弱吸收区

在吸收边的指数区之下观察到一个吸收尾部, 其强度和形状取决于材料的制备条件、纯度和热变化过程, 甚至还取决于材料是块状还是薄膜. 显然对薄膜材料的研究是困难的, 原因在于尾部的吸收太微弱. Wood 等人对非常纯的 $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ 研究结果表明, 吸收系数比 0.5 cm^{-1} 还要低, 有可能对应于带尾态之间的跃迁.

10.6.2 非晶半导体的光电导

由于光电导过程与载流子的复合密切相关, 而复合过程又与带隙态密度有关. 对于许多非晶态材料, 用不同制备方法以及不同的工艺条件制备的材料, 其隙态密度相差很大, 因此研究光电导可获得隙态密度以及材料输运特性的许多信息. 以未掺杂的 $\alpha\text{-Si:H}$ 为例, 暗电阻率约为 $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 在光照下, 电阻率迅速下降到 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, 光电导和暗电导的比值达 $2 \sim 4$ 个数量级. 高的光电导率表明非平衡载流子具有较长的寿命, 这对光电器件来说是十分重要的.

大量实验证明, 用常规方法制备的 $\alpha\text{-Si:H}$ 薄膜, 在经过长时间的强光照后, 它的光电导特性出现明显的衰退, 即光电导和暗电导都显著减小. 这是 1977 年被 D. L. Staebler 和 C. R. Wornski 发现的, 称为光诱导效应或 S-W 效应. 由于光诱导效应的存在, 会使 $\alpha\text{-Si}$ 器件性能下降, 稳定性变差. 针对这个问题, 世界上各国科学家都在研究这种效应产生的原因以及如何消除或降低它的措施. 图 10.28 表示 S-W 效应的实验曲线, 图 10.28 (a) 是用辉光放电法制备的未掺杂的 $\alpha\text{-Si:H}$ 样品的光电导和暗电导随光照时间的变化. 首先将样品在 200°C 下处理 30 分钟, 然后在暗场中冷却到室温, 这时我们记为 A 态, 然后对样品进行光照. 与此同时, 周期性的停止光照, 以测定其暗电导. 发现光电导随光照时间

的增加略为降低, 如图中实线所示, 而暗电导在开始阶段随光照时间迅速减小, 以后减小率降低, 最后达到 B 态. 若将样品在 $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下退火 $1\sim 2$ 小时, 则又恢复到状态 A, 图 10.28 (b) 是掺磷的 a-Si:H 样品光照与电导率变化的实验结果.

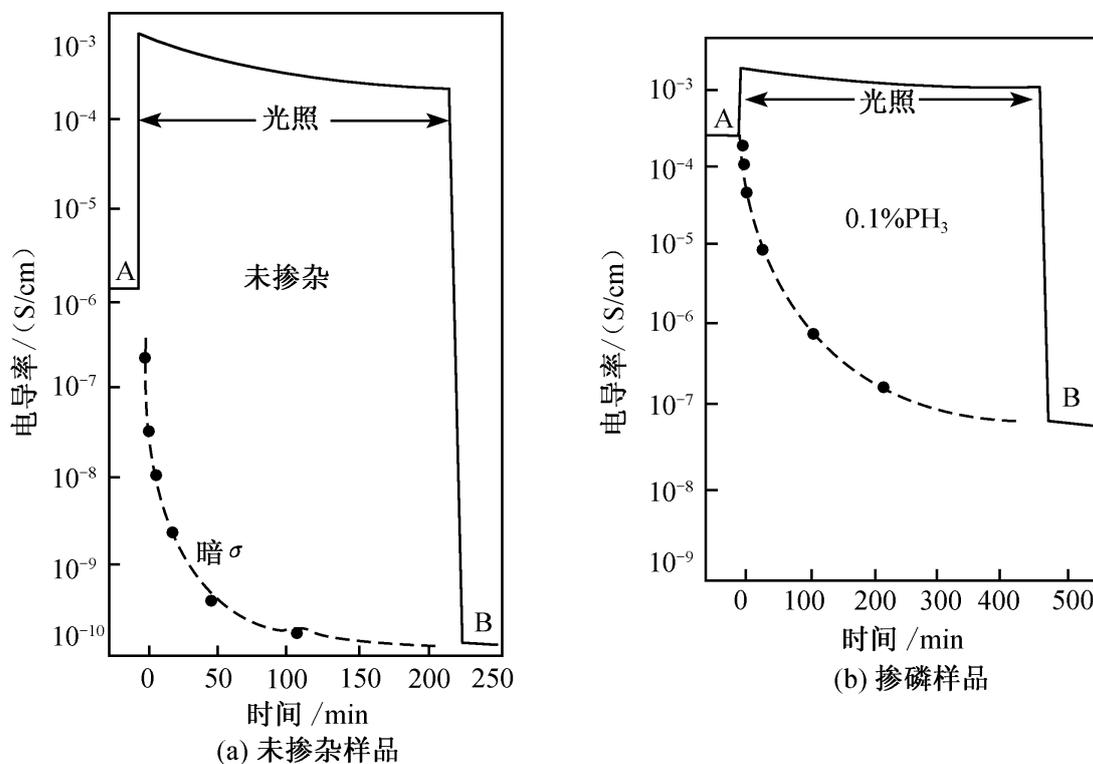


图 10.28 光电导率及暗电导率随光照时间的变化

实验证明, S-W 效应是一种体效应, 关于它的起因, 目前国际学术界的解释还不一致, 为了给 S-W 效应给出一个合理的解释, 人们提出了各种微观模型, 如 Si-Si 弱键模型、电荷转移模型、再杂化双位模型、Si-H 弱键模型和桥键模型等. 这些模型大体可分为两类: 一类是缺陷形成模型, 认为光照在样品中产生了新的缺陷, 这种新缺陷增加了隙态密度、带隙中央的吸收系数及自旋密度, 同时降低了光电导和暗电导、载流子的扩散系数及 1.2 eV 处的发光峰. 另一类是电子陷阱模型, 认为 S-W 效应的起因是光照产生了亚稳态缺陷, 产生新的复合中心和陷阱中心. 这些模型都有其不完善处. 因此, 关于 a-Si:H 中 S-W 效应的机制还有待进一步研究.

10.7 非晶态材料的制备

10.7.1 非晶态材料制备

非晶态材料的结构特点是原子排列没有周期性, 其结构是一种无规网络, 另

一特征是其亚稳性。

为了获得非晶态固体，要么是将液体或气体的无序状态在环境温度下保存下来，要么是破坏晶体的有序结构（无定形化）。制备非晶态固体的方法有下列三类：

1. 液相法

包括熔体冷却，极端骤冷，液相反应、电解等，制备硫系非晶态半导体和非晶合金多采用这种方法，得到的往往是玻璃态。一般说来，金属元素不容易形成非晶态结构，这是因为金属原子间的键合不存在方向性，要抑制金属原子间形成有序排列，需要的过冷度也很大。合金或化合物形成非晶态结构的趋向明显高于纯组元，因为化合物的结构一般较为复杂，组元间在晶格结构、点阵常数、化学性质等方面存在一定差别，而不同组元间的相互作用又大大抑制了原子的扩散能力。

2. 气相法

包括真空蒸发、溅射、辉光放电及 CVD 等方法，得到的是薄膜状非晶态材料。这类方法适于制备 α -Ge、 α -Si 及其他四度配位的化合物非晶态半导体。

3. 固相法

包括热分解、中子照射、冲击等，如采用固相热分解制备玻璃碳等。

在制备薄膜材料的时候，比较容易获得非晶态结构。这是因为薄膜制备方法可以比较容易地造成形成非晶结构的外界条件，即较高的过冷度和低的原子扩散能力。

由薄膜成核理论知，采用较高的沉积速率和较低的衬底温度，可以显著提高薄膜的成核率，而这两个条件也正是提高相变过程的过冷度，抑制原子扩散，从而形成非晶结构的条件。

图 10.29 是一种典型的制备 α -Si:H 薄膜的外耦合电容式射频辉光放电装置示意图。被 H_2 稀释了的 SiH_4 气体（用于制作本征层），经过流量调节阀进入预先抽到高真空度（0.01 Pa 以下）的反应室内，或掺入了微量的乙硼烷（ B_2H_6 ）和磷化氢（ PH_3 ）的气体，以获得其他硅基合金或掺杂的非晶态半导体薄膜。与此同时，利用机械泵和扩散泵排除这些气体。调节气体流量，使反应室的总气压达到所要求的值。当在系统的两个电极之间加上电压时，由阴极发射出的电子从电场中得到能量，与反应室中的气体原子或分子碰撞，使其分解、激发或电离。产生辉光，并在反应室中形成电子、离子、活性基以及亚稳的原子和分子等，它们最后沉积在衬底上而形成薄膜。由于这些粒子所带的正电荷和负电荷总数相等，所以是一种等离子体，辉光放电也称为等离子体辉光放电。

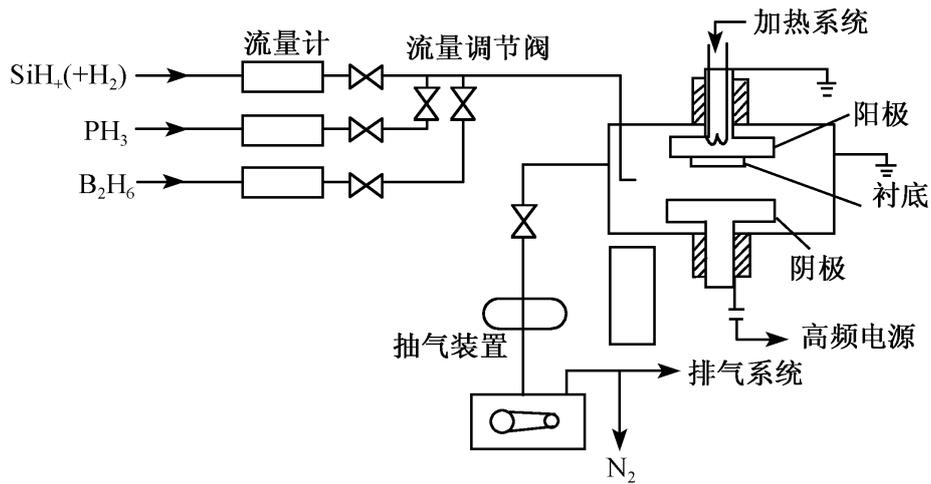


图 10.29 制备 a-Si:H 薄膜的辉光放电装置示意图

10.7.2 非晶态固体的应用

随着非晶态材料制备技术的不断发展，非晶态材料的应用愈来愈广泛，下面举几种应用的例子（如表 10.3 所示）。最熟悉、应用最广的是熔凝二氧化硅（ SiO_2 ）为基础的各种玻璃在建筑上的用途。由于石英在光学上是各向异性的，不适于作窗玻璃。而玻璃是各向同性的，对于非金属的非晶态固体，光的各向同性和低的导热性都是无序的结果，各向同性是由于失去了长程序而没有特殊的（也就是对称性）方向幸存下来的结果，而低热导率是由于热声子的无序诱导散射引起的，因此玻璃是很好的绝热材料，并代替价格昂贵的晶体 SiO_2 （石英）用作窗户。另外，玻璃纤维由于具有光损耗低、串音少和不受电磁干扰等优点被广泛用于电信、光纤通讯、网络中。

表 10.3 非晶态固体应用的一些例子

非晶态固体的类型	代表性的材料	应用	所用的特性
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.8} (\text{Na}_2\text{O})_{0.2}$	窗玻璃等	透明性，固体性，形成大张的能力
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.9} (\text{GeO}_2)_{0.1}$	用于通信网络的纤维光波导	超透明性，纯度，形成均匀纤维的能力
有机聚合物	聚苯乙烯	结构材料，“塑料”	强度，重量轻，容易加工
硫系玻璃	$\text{Se}, \text{As}_2\text{Se}_3$	静电复印技术	光导电性，形成大面积薄膜的能力
非晶半导体	$\text{Te}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	计算机记忆元件	电场引起非晶 \leftrightarrow 晶化的转换
非晶半导体	$\text{Si}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	太阳电池	光生伏打的光学性质，大面积薄膜
金属玻璃	$\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$	变压器铁芯	铁磁性，低损耗，形成长带的能力

在静电复印技术中，其核心是一个大面积的薄膜光电导元件，Se 或 As_2S_3 等硫系非晶态材料，它们的能隙大约为 2 eV，对红外光透明，对可见光是高度吸收，因此是用作静电复印技术的典型光电导材料。

下面我们讨论富碲的半导体玻璃是如何作为计算机的记忆元件，富碲和 Ge-Te 玻璃在电场中会产生晶化，发生玻璃→晶体转变，并引起电导率极大的 ($\times 10^6$) 变化，一个电流脉冲使低电导率的玻璃转化为高电导率的晶体，这正好符合计算机语言，一个脉冲使材料从“关”的状态转向“开”的状态。更值得关注的是“关”状态可以用另一个电流脉冲来复原，也就是说，这种富碲材料的玻璃-晶体转变是可逆的。利用这种效应作为计算机记忆元件。

非晶硅 (a-Si) 的应用前面已有叙述，最后谈一下非晶金属。早在 1978 年商业用的镍基黄铜非晶合金就用于制造飞机引擎；非晶态铁磁体机械硬度大，且是各向同性的，没有易磁化轴，被广泛用作功率变压器磁芯。另外，非晶态金属磁体还可用作磁盘存储器和读与写录音磁头等。

习 题

10.1 何谓非晶态，其结构与晶态有何区别？

10.2 安德森模型与晶态固体的周期性势阱模型有何异同？它得出的非晶态材料电子能态有哪些特征？

10.3 简述 Mott-CFO 模型的主要内容。

10.4 简述 Mott-Davis 模型的要点。

10.5 定性说明非晶态半导体电导率对温度的依赖关系。

10.6 为什么硫系非晶态固体材料不易掺杂？

10.7 如何得到非晶态材料的光学能隙？

10.8 什么是 W-S 效应，怎样解释？

10.9 用什么方法可以制备非晶态固体？

10.10 举例说明非晶态材料的用途。

参 考 文 献

- 方俊鑫, 陆栋. 1981. 固体物理学 (上、下册). 上海: 上海科学技术出版社
- 冯端, 金国钧. 2003. 凝聚态物理学 (上). 北京: 高等教育出版社
- 冯端, 师昌绪, 刘治国. 2002. 材料科学导论. 北京: 化学工业出版社
- 顾秉林, 王喜坤. 1989. 固体物理学. 北京: 清华大学出版社
- 韩汝珊. 1998. 高温超导物理. 北京: 北京大学出版社
- 黄昆原著, 韩汝琦改编. 1988. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社
- 李正中. 2002. 固体理论 (第二版). 北京: 高等教育出版社
- 陆栋, 蒋平, 徐至中. 2003. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社
- 罗晋生, 戎霭伦. 1986. 非晶半导体. 西安: 西安交通大学出版社
- 吕世骥, 范印哲. 1990. 固体物理教程. 北京: 北京大学出版社
- 钱佑华, 徐至中. 1999. 半导体物理. 北京: 高等教育出版社
- 吴代鸣. 1996. 固体物理学. 长春: 吉林大学出版社
- 谢希德, 陆栋. 1998. 固体能带理论. 上海: 复旦大学出版社
- 阎守胜. 2000. 固体物理基础. 北京: 北京大学出版社
- 张其瑞. 1992. 高温超导电性. 杭州: 浙江大学出版社
- 周午纵, 梁维耀. 1999. 高温超导基础研究. 上海: 上海科技出版社
- Elliott R J, Gibson A F. 1974. *An Introduction to Solid State Physics and Its Applications*.
New York: Barnes and Noble
- Elliott S R. *Physics of Amorphous Materials*. 1983. London: Longman Group Limited
- Epifanov G F. 1979. *Solid State Physics*. Moscow: Mir Publishers
- Harrison W A. 1980. *Electronic Structure and the Properties of Solids*. San Francisco: W.
H. Freeman and Company
- Heinonen O. 1998. *Composite Fermions*. Singapore: World Scientific Publishing Co.
- Kittel C. 1996. *Introduction to Solid State Physics (7th Ed.)*. New York: John Wiley & Sons
Inc.
- Madelung O. 1978. *Introduction to Solid-State Theory*. Berlin: Springer-Verlag
- Mott N F, Davis E A. 1979. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (2nd Ed.)*.
Oxford: Clarendon Press
- O'handley R C. 2000. *Modern Magnetic Materials Principle and Applications*. New York: John
Wiley & Sons, Inc.

附 录

常见的物理常数及单位变换

物 理 量	符 号	数 值	数值的单位	
			SI 制	CGS 制
真空中的光速	c	2.997 924 58	$10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
磁导率(真空)	μ_0		$4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$	1
电容率(真空)	$\epsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 c^2}$		$10^7 / (4\pi c^2) \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$	1
基本电荷	e	1.602 176 462(63)	10^{-19} C	—
电子静止质量	m	9.109 381 88(12)	10^{-31} kg	10^{-28} g
质子静止质量	m_p	1.672 621 58(13)	10^{-27} kg	10^{-24} g
中子静止质量	m_n	1.674 92	10^{-27} kg	10^{-24} g
经典电子半径	$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2}$	2.817 939	10^{-15} m	10^{-13} cm
质子电子质量比	m_p/m	1 836.152 667 5(39)	—	—
普朗克常量	h	6.626 068 76(52)	$10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	$10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
玻尔兹曼常量	k_B	1.380 650 3(24)	$10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	$10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{K}^{-1}$
阿伏伽德罗常量	N_A	6.022 419 9(47)	10^{23} mol^{-1}	—
普适气体常数	R	8.314 472(15)	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^7 \text{ erg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
法拉第常量	$F = N_A e$	9.648 534 15(39)	$10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$	—
精细结构常数	α	$7.297 352 533(27) \times 10^{-3}$	—	—
里德伯常量	R_∞	2.179 77	10^{-18} J	10^{-11} erg
		13.605 8 eV	—	—
玻尔半径	α_0	5.291 77	10^{-11} m	10^{-9} cm
玻尔磁子	$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$	9.274 10	$10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$	$10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$
电子磁矩	μ_e	9.284 882	$10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$	$10^{-21} \text{ erg} \cdot \text{G}^{-1}$
电子荷质比	e/m	$1.758 8 \times 10^{11}$	$\text{C} \cdot \text{kg}^{-1}$	—
电子伏特	eV	$1.602 176 462(63) \times 10^{-19}$	J	—

主要汉英词汇索引

A

爱因斯坦关系 Einstein relation 93
爱因斯坦模型 Einstein model 73

B

半导体 semiconductor 84
半导体激光器 semiconductor Laser 182
半金属 semimetal 159
饱和磁化强度 saturation magnetization 197
本征半导体 intrinsic semiconductor 166
玻尔磁子 Bohr magneton 186
布拉格反射 Bragg reflection 28
布拉格反射公式 Bragg reflection formula 29
布拉维格子 Bravais lattice 3
布里渊函数 Brillouin function 192
布里渊区 Brillouin zone 24
布洛赫 $T^{3/2}$ 定律 Bloch $T^{3/2}$ law 212
布洛赫定理 Bloch theorem 128
布洛赫函数 Bloch function 128

C

超导电性 superconductivity 217
超导量子干涉仪 superconducting quantum interference device (SQUID) 231
超导临界磁场 critical magnetic field of superconductor 218
超导能隙 superconducting energy gap

221

超导态 superconducting state 217
超导体 superconductor 13
超晶格 superlattice 180
超巨磁阻 colossal magnetoresistance 213
成键态 bonding state 40
弛豫 relaxation 104
穿透深度 penetration depth 33
磁畴 magnetic domain 199
磁化率 magnetic susceptibility 106
磁通量子 magnetic flux quantum 224
磁致电阻 magnetoresistance 119
磁滞回线 magnetic hysteresis loop 198

D

带间跃迁 interband transition 158
带尾定域态 localized band-tail state 255
倒格子 reciprocal lattice 22
倒格子基矢 basis vector of reciprocal lattice 23
倒逆过程 umklapp process 76
单斜 monoclinic 8
德拜模型 Debye model 73
德拜温度 Debye temperature 74
等能面 constant energy surface 110
低能电子衍射 low energy electron diffraction 34
第一布里渊区 first Brillouin zone 25
点缺陷 point defects 76
点阵 lattice 2
电负性 electronegativity 37

电离能 ionization energy 37
 电子比热系数 electronic specific heat coefficient 115
 电子气的比热 specific heat of electron gas 115
 热电子发射 thermoelectron emission 122
 杜隆-珀蒂定律 Dulong-Petit Law 74
 堆垛层错 stacking fault 98
 堆积因子 packing factor 10
 钉扎 pinning 226
 对称操作 symmetry operation 14
 多数载流子 major carrier 168

E

二级相变 second-order phase transition 220
 二流体模型 two fluid model 219
 二十面体准晶 icosahedral quasicrystal 34

F

反键态 anti-bonding state 40
 反铁磁体 anti-ferromagnetics 198
 反向饱和电流 reverse saturation current 174
 范德瓦耳斯力 Van der Waals force 13
 非晶半导体 amorphous semiconductor 245
 非晶硅 amorphous silicon 189
 非晶态固体 amorphous solid 244
 非线性光学 nonlinear optics 180
 费米能 Fermi energy 104
 费米能级 Fermi level 110
 分数量子霍尔效应 fractional quantum Hall effect (FQHE) 172
 分子晶体 molecular crystal 13
 弗仑克尔缺陷 Frenkel defect 84
 复式格子 compound lattice 3

富勒烯 fullerene 13

G

格波 lattice waves 58
 格点 lattice site 3
 格林艾森常数 Grüneisen constant 80
 功函数 ϕ work function ϕ 122
 共价键 covalent bond 39
 共价结合 covalent binding 49
 共价晶体 covalent crystal 49
 共振隧穿效应 resonant tunnelling effect 180
 光频支 optical branch 65
 国际符号 international symbol 16

H

洪德规则 Hund rule 189
 滑移 slip 20
 滑移面 slip plane 20
 化学势 chemical potential 112
 混合态 mixed state 224
 霍尔系数 Hall coefficient 121
 霍尔效应 Hall effect 119

J

基矢 primitive vector 4
 基元 basis 3
 激光器 laser 88
 激子 exciton 180
 极化率 polarizability 53
 极性键 polar bond 51
 极性晶体 polar crystal 51
 几何结构因子 geometrical structure factor 29
 间接跃迁 indirect transition 158
 结合能 binding energy 9
 简单格子 simple lattice 3
 简正模(式) normal mode 61

简正坐标 normal coordinate 67
 交换相互作用 exchange interaction 127
 金刚石结构 diamond structure 11
 金属 metal 26
 金属电导率 metal conductivity 127
 金属结合 metal binding 51
 金属间化合物 intermetallic compound
 34
 金兹堡-朗道理论 Ginzburg-Landau theory
 220
 紧束缚近似 tight-binding approximation
 140
 近自由电子近似 nearly-free-electron ap-
 proximation 104
 晶胞 unit cell 3
 晶粒间界 grain boundary 77
 晶体点群 crystal point group 18
 晶系 crystal system 5
 径向分布函数 radial distribution function
 (RDF) 246
 居里-外斯定律 Curie-Weiss law 198
 巨磁阻 giant magnetoresistance 213

K

抗磁体 diamagnet 218
 抗磁性 diamagnetism 185
 空位 vacancy 77
 空穴 hole 91
 库珀对 Cooper pair 221
 扩散机制 diffusion mechanism 94
 扩散激活能 diffusion activation energy
 92
 扩散系数 diffusion coefficient 91
 扩展布里渊区表示法 extended Brillouin
 zone scheme 137

L

拉曼散射 Raman scattering 259

朗道抗磁性 Landau diamagnetism 196
 朗道能级 Landau energy level 196
 劳厄方程 Laue equation 27
 离子半径 ionic radius 45
 离子键 ionic bond 39
 离子电导率 ionic conductivity 96
 离子晶体 ionic crystal 44
 立方晶系 cubic system 5
 量子阱 quantum well 181
 临界温度 critical temperature 197
 零电阻性质 zero resistance property
 218
 六方晶系 hexagonal system 35
 六方密堆积结构 hexagonal close packing
 structure 12
 氯化钠结构 NaCl structure 45
 氯化铯结构 CsCl structure 11
 伦敦方程 London equation 219
 伦纳德-琼斯势 Lennard-Jones potential
 54
 螺型位错 screw dislocation 96
 螺旋轴 screw axis 18

M

马德隆常数 Madelung constant 46
 迈斯纳效应 Meissner effect 218
 弥散力 dispersion force 52
 米勒指数 Miller index 14
 面缺陷 planar defect 77
 面心立方晶格 face center cubic lattice
 25
 莫尔沃-伊维规则 Mollow-Ivery rule 88

N

内聚能 cohesive energy 37
 能带 energy bands 51
 能带底部 energy band bottom 155
 能带顶部 energy band top 155

能态密度 density of energy state 109
 能隙 energy gap 255
 泡利顺磁性 Pauli paramagnetism 195
 配位数 coordination number 9

Q

迁移率 mobility 93
 迁移率边 mobility edge 254
 亲合能 affinity 37
 氢键 hydrogen bond 40
 氢键晶体 hydrogen bonded crystal 56
 缺陷 defects 4

R

热传导 heat conduction 59
 热导率 heat conductivity 76
 热膨胀 thermal expansion 59
 刃型位错 edge dislocation 96
 熔点 melting point 1
 瑞利散射 Rayleigh scattering 79
 弱定域化 weak localization 266

S

三方晶系 trigonal system 8
 三斜晶系 triclinic system 8
 扫描电子显微镜 scanning electron microscope 27
 色心 colour carrier 88
 闪锌矿型结构 zincblende structure 12
 上临界磁场 upper critical magnetic field 224
 少数载流子 minor carrier 168
 砷化镓能带结构 band structure of GaAs 160
 深杂质能级 deep impurity levels 163
 扫描隧道显微镜 scanning tunnelling microscope 27
 声频支 acoustic branch 64

声子 phonon 67
 施主能级 donor energy level 162
 施主杂质 donor impurity 162
 石榴石 garnet 2
 受激辐射 stimulated radiation 182
 受主 acceptor 162
 受主杂质 acceptor impurity 162
 顺磁体 paramagnetic 198
 顺磁性 paramagnetism 185
 顺磁磁化率 paramagnetic susceptibility 196
 四方晶系 tetragonal system 237
 隧道结 tunnel junction 226

T

体积弹性模量 bulk modulus 37
 填充因子 filling factor 179
 填隙原子 interstitial atom 76
 铁磁体 ferromagnetics 198
 铁磁性 ferromagnetism 185
 铁氧体 ferrite 199
 同位素效应 isotope effect 220

W

外斯定律 Weiss law 198
 完全抗磁性 perfect diamagnetism 217
 维格纳-塞茨原胞 Wigner-Seitz cell 8
 位错 dislocation 96
 涡旋态 vortex state 224
 无规网络 random network 248
 无规行走 random walk 249

X

吸收系数 absorption coefficient 266
 下临界磁场 lower critical magnetic field 224
 夏皮罗台阶 Shapiro step 228
 线缺陷 linear defect 86

相干长度 coherence length 222
 肖特基缺陷 Schottky defect 85
 熊夫利符号 Schönflies symbol 16
 序参量 order parameter 223
 旋磁比 gyromagnetic ratio 186
 旋转反演轴 rotation-inversion axis 9
 巡游电子模型 itinerant electron model
 208

Y

亚铁磁体 ferrimagnet 214
 异质结 heterojunction 175
 有效质量 effective mass 116
 原胞 primitive cell 3
 原子形状因子 atomic form factor 29
 约瑟夫森效应 Josephson effect 226

Z

杂化轨道 hybrid orbit 49
 杂质原子 impurity atom 86
 载流子 carrier 89
 整数量子霍尔效应 integral quantum Hall
 effect 171

正常过程 normal process 77
 正二十面体结构 icosahedron type struc-
 ture 34
 正交晶系 orthogonal system 35
 直接交换作用 direct exchange interaction
 206
 直接跃迁 direct transition 158
 中子衍射 neutron type structure 27
 重费米子 heavy fermion 234
 准晶体 quasicrystal 1
 子晶格 sublattice 10
 子能带 subband 182
 自旋波 spin wave 205
 自由电子气 free electron gas 102

其他

a-Si 太阳能电池 a-Si solar cell 245
 BCS 理论 Bardeen-Cooper-Schrieffer theo-
 ry 222
 F 心 F center 90
 p-n 结 p-n junction 172
 V 心 V center 91
 X 射线衍射 X-ray diffraction 1