

总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅

总主审 李庆芬 廖波 张宝生

材料科学与工程系列教材

根据 1998 年教育部颁布本科最新专业目录编写

杨尚林 张宇 桂太龙 主编

南云 郭亚军 主审

材料物理导论

462576

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

基础物理学... 材料科学与工程系列教材... 总主编 曹茂盛 李大勇 荆天辅... 总主审 李庆芬 廖波 张宝生

材料物理导论

杨尚林 张宇 桂太龙 主编
南云 郭亚军 主审

曹茂盛 李大勇 荆天辅 主审
李庆芬 廖波 张宝生 主审

附赠光盘(CD)目录表

ISBN 7-209-1382-X
哈尔滨工业大学出版社



哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨



0462576

内 容 简 介

本书主要论述材料科学与工程领域中的各种物理问题。书中概述了材料物理基础,即现代电子理论和材料的物理性质;系统地介绍了材料的结构、组织变化及控制,材料的力学性质,材料表界面行为及低维结构材料;硅酸盐聚集态的结构,扩散、相变及烧结过程的动力学,硅酸盐材料的性质;高分子材料的分子链结构,聚集态结构,分子运动及高聚物的性质。书中注重基本概念的阐述,尽量避免过多的数学推导和定量计算,内容深浅适度,侧重材料物理理论的定性论述,并注意理论与实践相结合。

本书为高等学校材料科学与工程专业教材,亦可作为相关专业的教材或教学参考书。同时也可供有关科研人员和工程技术人员参考使用。

材料科学与工程系列教材 编审委员会

主任委员 曹茂盛

副主任委员 张宝生 张显友 荆天辅

委 员 (按姓氏笔画排序)

邓启刚 王荣国 李大勇 孙德智

宋 伟 陈 平 杨尚林 张德庆

姜兆华 赵 品 常铁军 戴金辉

图书在版编目(CIP)数据

材料物理导论/杨尚林主编.—2版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.1

材料科学与工程系列教材(一)

ISBN 7-5603-1385-X

I.材… II.杨… III.工程材料—物理性能
IV.TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 039818 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

印 刷 哈尔滨市龙华印刷厂

开 本 787×1092 1/16 印张 18.25 字数 416 千字

版 次 2004 年 1 月第 2 版 2004 年 1 月第 3 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1385-X/TC·46

印 数 7 001~11 000

定 价 19.80 元

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的一套大型系列教学丛书,被列为国家新闻出版署“九五”重点图书出版计划。编写本套丛书的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个捷径的原则,确定培养目标、编写大纲、书目及主干内容。为了确保图书品位、体现国家水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了长期细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。经过全体编审人员的共同努力,现在这套教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等院校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校学科归并的现实需求,坚持了加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 坚持体现教材内容深广度适中,够用为原则,增强适用性。
5. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本套系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本套系列教学丛书编审工作的单位有:哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、燕山大学、哈尔滨建筑大学、哈尔滨理工大学和齐齐哈尔大学等六所院校 50 余名专家学者,他们为本套系列教材编审付出了大量的心血,在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。在本套系列教材编审的过程中,得到了全国材料工程类专业教学指导委员会主任吴林教授和哈尔滨工业大学材料科学与工程学院副院长方洪渊教授的指导,中国工程院雷廷权院士应邀出席了本套系列教材的终审讨论会,并就学科建设、课程建设及教材建设提出了许多宝贵意见。在此,一并表示衷心的感谢。

限于编审者的水平,疏漏和不妥之处在所难免,欢迎同行和读者指正。

材料科学与工程系列教材
编审委员会
1999 年元月

前 言

人类经历了近半个世纪对材料微观结构与宏观性质相关机制的探索和认识,已经能够从分子、原子或电子层次进行合金设计和其他材料的开发。材料科学与工程领域也在不断拓宽,从金属材料、陶瓷材料、高分子材料和复合材料扩展到纳米材料、功能材料、人工智能材料和梯度材料。由于金属及非金属材料中存在着许多共同的规律,因此出现了“材料科学与工程”这一新的领域名称。它涉及到的基础和应用的学科相当广泛,有物理、化学、力学、计算科学、生物、医学、空间、金属等一系列学科和有关工程领域。

材料科学的迅速发展,要求即将成为材料工作者的在校本科生、研究生有一个较高的学习起点,掌握这一领域的基本知识、概念和方法,并能够独立地学习和掌握更多的知识,能够接触一些材料科学前沿领域和新的进展。本书是在这种思想指导下,根据国家教育部 1998 年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神,为材料科学与工程专业学生编写的教科书。它作为本专业必备的基础教材,融汇了固体物理、物理化学、化学、晶体学、金属学、无机非金属材料及高分子材料物理等多学科知识,比较广泛地反映了材料学一些主要领域的内容。使学生学习本课程后,能够获得本学科完整而充实的知识,对近代材料物理学的全貌有一个基本的和概括的了解。毕业后能尽快地适应材料研究和开发工作,创造性地分析、解决问题。

全书共分五部分。第一部分介绍了自由电子理论、能带理论、现代电子理论及材料的物理性质。第二部分讨论了材料结构、组织变化与控制及材料的力学性质。第三部分涉及材料表面界面结构、行为和低维材料。第四部分介绍硅酸盐聚集态的结构,扩散、相变及烧结过程的动力学,硅酸盐材料的性质。第五部分阐述了高分子链的结构、聚集态结构、高聚物的分子运动和高聚物的性质。本书每部分都保持一定的独立性,以满足相关专业学生学习的需要,由于本书涉及的内容较为广泛,其他专业可根据学时要求适当取舍。

本书第一~三章由哈尔滨工程大学梁艺军编写,第四~八章由哈尔滨工程大学杨尚林编写,第九~十一章由哈尔滨工程大学王元化编写,第十二~十六章由哈尔滨建筑大学张宇编写,第十七~二十章由哈尔滨理工大学桂太龙编写,最后由杨尚林对全书统编。本书由燕山大学南云、郭亚军主审。

编 者
1999 年 7 月

来信请寄哈尔滨工业大学出版社 张秀华(收)
地址:哈尔滨市南岗区教化街 21 号
邮编:150001

目 录

第一章 材料的电子理论	1
1.1 原子间的结合与电子	1
1.2 自由电子近似	2
第二章 能带理论	8
2.1 近自由电子近似	8
2.2 布里渊区理论	11
第三章 现代电子理论	14
3.1 电子密度泛函的基本思想	14
3.2 托马斯-费米理论	16
3.3 原子的作用力	17
3.4 科恩-萨姆泛函	18
3.5 理论方法和应用	20
第四章 材料的导电性和磁性	22
4.1 导电性	22
4.2 超导性	26
4.3 热传导与热电效应	31
4.4 磁性	32
4.5 原子的磁性	33
4.6 原子间的磁相互作用	38
4.7 宏观磁性和磁性材料	45
第五章 材料的结构与缺陷	50
5.1 晶体结构	50
5.2 晶体的点缺陷	56
5.3 位错	63
5.4 面缺陷	68
5.5 准晶体与非晶态	71
第六章 材料的相变	73
6.1 平衡状态图和相律	73
6.2 相变的基本概念	74
6.3 有序-无序转变	77
6.4 相分解过程和原子排列	81
6.5 马氏体相变	88

6.6	非平衡过程	92
6.7	玻璃态转变和非晶态合金	95
第七章	材料的组织变化与控制	100
7.1	材料的组织	100
7.2	热处理基础	101
7.3	材料的组织变化	103
7.4	组织的控制	112
第八章	材料的力学性质	116
8.1	晶体的塑性变形	116
8.2	位错的运动和塑性	119
8.3	各种金属的塑性	128
8.4	高温蠕变	132
8.5	非晶态金属的强度	135
第九章	表界面的结构与行为	137
9.1	吸附与偏析	137
9.2	表面扩散和界面扩散	142
9.3	表面力	145
9.4	表面与界面的结构	147
9.5	实际表面结构	150
9.6	晶体的界面结构	153
第十章	表界面的电子输运	161
10.1	电子的表面势和表面态	161
10.2	表面的电子结构	164
10.3	表面空间电荷层	167
10.4	表面电子输运	170
10.5	界面和晶界的电子输运	175
第十一章	低维材料的结构	179
11.1	薄膜的形成过程	179
11.2	薄膜的结构和缺陷	185
第十二章	硅酸盐聚集状态的结构	192
12.1	硅酸盐晶体结构	192
12.2	硅酸盐熔体的结构	194
12.3	玻璃结构理论	196
第十三章	扩散过程动力学	200
13.1	扩散的动力学过程	200
13.2	扩散机制	201
13.3	扩散系数	202
13.4	影响扩散系数的因素	204

第十四章 相变过程动力学	205
14.1 液相-固相的转变	205
14.2 液相-液相的转变	207
14.3 固相-固相的转变	208
14.4 气相-固相的转变	210
第十五章 烧结过程动力学	212
15.1 烧结过程和机制	212
15.2 烧结动力学	215
15.3 影响烧结的因素	221
第十六章 硅酸盐材料的物理性质	223
16.1 硅酸盐材料的热学性质	223
16.2 硅酸盐材料的电磁性质	225
16.3 硅酸盐材料的力学性质	227
第十七章 高分子的结构	228
17.1 高分子链的结构	228
17.2 高分子结晶的形态和结构	233
17.3 高聚物的取向态结构	243
17.4 共混高聚物的织态结构	245
第十八章 高聚物的分子运动	247
18.1 高聚物的分子热运动	247
18.2 高聚物的玻璃化转变	249
18.3 高聚物的粘性流动	256
第十九章 高聚物的力学性质	262
19.1 玻璃态和结晶态高聚物的力学性质	262
19.2 高弹态高聚物的力学性质	267
19.3 高聚物的粘弹性	268
第二十章 高聚物的电学性质	273
20.1 高分子电介质的极化现象	273
20.2 高聚物的介电损耗	275
20.3 高聚物的介电击穿	278
参考文献	280

第一章 材料的电子理论

以电子理论为基础,从原子或电子尺度上进行合金设计已成为当前材料科学中最为活跃的前沿领域之一,这一领域的工作目的在于能够从分子、原子或电子层次上探讨和认识材料的微观结构与宏观性质的相关机制,开发新的材料。

电子结构分为孤立原子的电子结构和一个固体材料中原子聚合体的电子结构。例如对于用来强化金属的诸如塑性变形及热处理等问题,通常只采用电子理论较为基础的部分,即自由电子理论,而对于许多物理性质的充分论述,则必须考虑一块金属的大量原子间的相互作用。这一理论有助于了解电、磁、热及光学行为的许多方面。本章主要介绍自由电子理论。

1.1 原子间的结合与电子

晶体的性质取决于原子间的结合,原子结合成晶体的键合类型有离子键、共价键、范德华键、金属键等。离子键、共价键、金属键是化学键,范德华键是物理键。

1.1.1 离子键

离子键也称为极键,异极键,电价键,是带异类电荷的离子间的静电吸引的结果。例如 NaCl, Na^+ 和 Cl^- 离子结合成晶体,这种键合形式称为离子键。物质的化学稳定性取决于外层电子结构的组态,惰性气体的化学性质不活泼,是由于其外层的八个电子完全充满 ns 和 np 支壳层,这种外层电子结构是特别稳定的组态,离子化合物稳定是原子通过失去或得到一个或几个电子形成满的 $ns + np$ 支壳层,NaCl 化合物中的 Na^+ 离子具有氖的电子组态, Cl^- 离子具有氩的电子组态。离子化合物 A_xB_y 对晶体结构的唯一限制是 A 和 B 型离子的最近邻数必须与化合比 $x:y$ 成反比。两类离子的相对大小对晶体结构也有影响。这些特点限制了离子晶体的密堆,使其最高配位数不超过 8。图 1-1 是一些离子化合物的晶体结构。

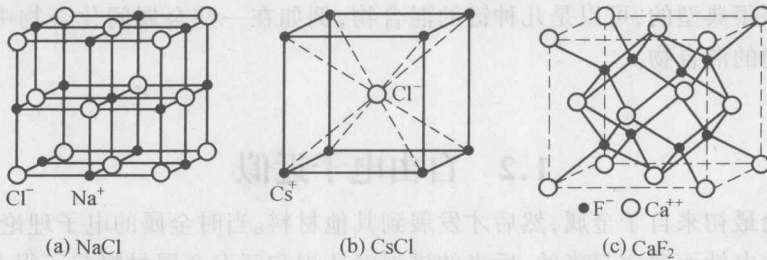


图 1-1 一些离子化合物的晶体结构

一般而言,离子键结合的晶体具有高的熔点、强度和硬度,而热膨胀系数较低,这些性

质表明原子间结合力很强。离子键的电子都束缚在各个原子的原子轨道上,对导电性没有贡献,因而离子晶体是绝缘体。但在熔化状态,可借助于离子迁移导电。

1.1.2 共价键

稳定的满的 $ns + np$ 支壳层也可以通过两个原子共享它们的电子过程来实现,这种结

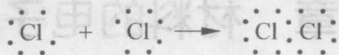


图 1-2 氯原子的共价键结合

合方式称为共价键结合,如图 1-2 所示。共价键具有饱和性和方向性的特征。两个公有电子必须自旋反平行,形成电子配对后不能再与第三个电子配对,键合是两原子间电子由共振效应引起的振荡对换。单共价键的数目等于填满 $ns + np$ 支壳层所需的电子数,周期表第 IVB 副族元素在 $ns + np$ 壳层有 N 个电子,因而可以共享 $(8 - N)$ 个单共价键,形成的晶体结构必须有 $(8 - N)$ 个近邻,共价键才能饱和。共价键具有明显的空间取向,例如金刚石结构,每个碳原子有 4 个近邻,键合是饱和的,而且 4 个共价键指向规则四面体的顶角。应该说明的是,在共价键的上述特点中, $(8 - N)$ 规则不能应用于 IB → III B 族元素。共价键结合的晶体具有高熔点、硬度和强度。由于所有外层电子束缚在共价键中,所以它是绝缘体,而且在液态也不能导电。

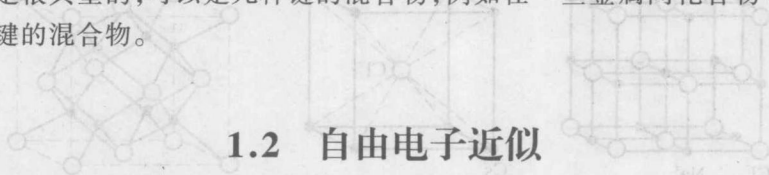
1.1.3 范德华键

所有原子、离子和分子相互间具有的吸引力,称为范德华力,这种作用力只有在惰性气体低温下形成的晶体、双原子分子的固态结构中才是唯一的,而且很弱,在大多数晶体中,范德华力被很强的离子键力、共价键力掩盖。范德华力是分子或原子的瞬间偶极矩引起的,偶极矩使分子或原子间产生引力,该引力与电子云交叠时产生的斥力平衡。范德华键的特点是没有方向性和饱和性,晶体结构主要取决于几何因素,因而趋于密堆结构。这种晶体也是绝缘体。

1.1.4 金属键

在金属晶体中,金属原子上的价电子在整个晶体内自由运动,金属晶体就是靠自由价电子和金属离子形成的点阵之间的相互作用结合在一起的。这种相互作用称为金属键。金属键没有饱和性和方向性。由于外层电子可以在离子构成的点阵中自由运动,使金属晶体不同于其他晶体,具有导电性、导热性和可塑性。

应该指出,许多晶体的结合键是综合性的,同一种晶体可以由几种键组成,或者晶体中的键合不是很典型的,可以是几种键的混合物,例如在一些金属间化合物中,键合是离子键和金属键的混合物。



1.2 自由电子近似

电子理论最初来自于金属,然后才发展到其他材料。当时金属的电子理论是为了解释金属的良好导电性而建立起来的,后来的进展对认识和开发金属材料起了很大作用,现在已经成为液态和固态等凝聚态的理论基础。电子理论的发展经历了几个阶段,德鲁特首先预言在金属内部含有带电粒子气体,其运动使金属具有良好的导电性,不久,劳伦兹证实

了这些粒子为电子,从而建立了金属的自由电子理论。德鲁特-劳伦兹模型认为,金属中的原子不是靠化学键,而是靠金属中运动的自由电子的静电吸引结合在一起的。这个理论从一开始就非常成功,它解释了金属的高电导(σ)和热导(K)特性;解释了魏德曼-弗朗兹定律

$$K/\sigma = 3(k/e)^2 T \quad (1-1)$$

与实验值符合得很好,式中 k 是玻尔兹曼常数, e 是电子电荷, T 是温度;它也解释了金属的光学特性。这个理论的不足之处是电子的总能量过高地估计了电子的比热容。

后来泡利把费米-狄拉克量子统计力学应用到电子气中,索末菲在这个基础上,假定自由电子在金属内部受一个均匀势场作用,使这些电子保持在金属内(高温除外),即电子在完全自由的情况下,标志力场的势能函数 $V(x) = 0$,自由电子的波函数为

$$\psi(x, t) = \varphi(x) e^{i2\pi\nu t} \quad (1-2)$$

式中, $\varphi(x) = A e^{i2\pi x/\lambda}$, 它对应的薛定谔方程为

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\varphi = 0$$

由 $v = \lambda\nu$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\varphi = 0 \quad (1-3)$$

这一方程不随时间而变,称为定态薛定谔方程。

有了自由电子的波函数,就可以确定在晶体中某处找到电子的几率,即波函数模的平方 $|\varphi|^2$ 表示在某处找到电子的几率,而在整个晶体中找到自由电子的总几率为

$$\int_0^L \psi\psi^* dx = A^2 L \quad (1-4)$$

式中, L 是一维晶体的长度。根据波函数的归一化条件,即 $A^2 L = 1$, 有

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

归一化的波函数为

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\theta} \quad (1-5)$$

式中, $\theta = 2\pi \frac{x}{\lambda}$ 。在金属中某处找到电子的几率是

$$\psi\psi^* = \frac{1}{L} e^{i\theta} e^{-i\theta} = \frac{1}{L} = \text{常数}$$

表明找到电子的几率处处相等,即 $V = 0$ 时,电子在金属中的分布是均匀的。

最后,使波函数满足边界条件,导出允许波长。假设把一维晶体弯成一个金属环,环的周长为 L , 则 x 和 $x + L$ 处的波函数应该相等,即

$$\psi(x) = \psi(x + L) \quad (1-6)$$

上式称为玻恩-卡曼条件,或称为周期性边界条件,如图 1-3 所示。式(1-5)可以写成实部

为 $\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \cos \frac{2\pi x}{\lambda}$, 因此

$$\psi(x + L) = \frac{1}{\sqrt{L}} (\cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cos \frac{2\pi L}{\lambda} + \sin \frac{2\pi x}{\lambda} \sin \frac{2\pi L}{\lambda})$$

要满足玻恩-卡曼边界条件, 必须有

$$\cos \frac{2\pi L}{\lambda} = 1 \quad \sin \frac{2\pi L}{\lambda} = 0$$

故
$$\frac{2\pi L}{\lambda} = \pm 2\pi n$$

$$\lambda = \frac{L}{n}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (1-7)$$

式中 N 是金属环中的原子数, n 只能取整数值。上式表明, N 个原子组成晶体, 简并化的能级发生分裂, 分裂成 N 个允许波长, 这些波长不能连续变化, 只允许取分立的值。最大波长是 L , 最小波长是 $2L/N = 2Na/N = 2a$, a 是原子间距。由此可以求出晶体中的能级。

由于电子具有波、粒二象性, 根据德布罗意关系式

$$\begin{cases} E = h\nu \\ P = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

经典力学中的动能可以写成

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2}$$

式中, m 为电子质量, 以 N 个允许波长代入, 得

$$E = \frac{n^2 h^2}{2mL^2} \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (1-8)$$

上式表明, 当 N 个原子组成一维晶体, 简并化的能级分裂成分立的能级, 这些能级分别和 N 个允许波长和 N 个允许能量值对应, 这些值分别称为波长本征值和能量本征值。分裂后的能级也确定 N 个对应的波函数, 称为本征函数。图 1-4 表示出这些分立的能级构成的能带。图中 r_0 是原子间距, ΔE 是能带宽度。在晶体中, 由于 N 的数目很大, 相邻能级间的波长差很小, 能量差就很小, 因而能谱是“准连续”的。在能谱中, 每个能级可以容纳自旋反平行的两个电子, 公有化电子分布在这些能级中使系统的能量最低。

对于边长为 L_x, L_y, L_z 的具有三维空间的金属晶体, 电子在所有方向运动, 因此式(1-8)变成

$$E = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{n^2 h^2}{2mL^2} \quad (1-9)$$

式中, n_x, n_y, n_z 分别是在 X, Y, Z 方向上的量子数, 且取整数值。这时 $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$ 不一定是整数, 需要用新量子数表示这些能级。可行的方法是引入一个参量波矢量 \mathbf{K} , 将原来的能量空间转换成波矢的 \mathbf{K} 空间, 这样一来, 讨论电子在能量空间出现的几率, 变成

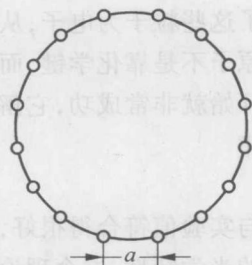


图 1-3 玻恩-卡曼边界条件

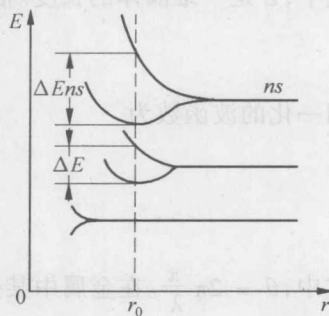


图 1-4 晶体中形成的能带

讨论电子在 \mathbf{K} 空间出现的几率,从而解决了量子数不为整数带来的问题。

引入的波矢的绝对值是波长的倒数,即 $|K| = \frac{1}{\lambda}$,因而 $|K|$ 是单位长度内的波数,也称为波数矢量;矢量的方向表示平面波的传播方向。矢量在正交坐标系中的投影是 K_x, K_y, K_z 。这个空间称为 \mathbf{K} 空间。在 \mathbf{K} 空间中

$$E = \frac{\hbar^2}{2mL^2} \cdot L^2(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (1-10)$$

K_x, K_y, K_z 分别取 $\pm \frac{1}{L}, \pm \frac{2}{L}, \pm \frac{3}{L} \dots$,组成的数组 (K_x, K_y, K_z) 确定一个允许能级,当 K_x, K_y, K_z 取值为零时,即点 $(0,0,0)$ 确定一个基态。如果 K 以空间的零点为球心作一个球面,则球面是等能面,即球面上每个能级代表点所代表的能级具有相同的能量。能量在 E 和 $E + dE$ 之间的能级数就是在球壳中的代表点数,即

$$dZ = V \times 4\pi K^2 dK$$

其中, V 是体积,每个能级可以容纳自旋反平行的两个电子,能量在 $E \sim E + dE$ 之间的状态数为

$$dZ = V \cdot 8\pi K^2 \cdot dK \quad (1-11)$$

由式(1-10)得

$$dE = \frac{2\hbar^2 K}{2m} dK$$

代入(1-11),经整理得

$$dZ = 4\pi V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} dE \quad (1-12)$$

dZ/dE 是单位能量间隔的状态数,称为状态密度,用 $N(E)$ 表示

$$N(E) = 4\pi V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (1-13)$$

显然, $N(E)$ 和 E 具有抛物线关系,如图 1-5 所示。图中影线部分是 0 K 时被电子占有的能级, E_F^0 是 0 K 时能量最低的占有态的动能,称为 0 K 时的费米能。

由统计物理可知,电子遵守费米-狄拉克分布,在热平衡时,电子处于能量为 E 的状态的几率为

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{kT}} + 1}$$

式中, E_F 为 T K 时的费米能。由费米-狄拉克分布函数可知,当 $E = E_F$ 时, $f = \frac{1}{2}$; 如果 $E - E_F = kT$, 则 $f = 0.27$, 即随着温度的升高,热能 kT 使能量稍低于 E_F 的电子激发到能量较高的状态,使能量为 E_F 的状态被占有的几率为 50%; 能量比 E_F 大 kT 的状态被占有几率为 27%。在室温时, $kT = \frac{1}{40} \text{eV}$; 而单价金属的费米能约为 4eV , $kT \approx 10^{-2} E_F$ 。因此,只有少量能量和 E_F 接近的电子能够吸收热能而跃迁到能量较高的原来空的状态; 能量比 E_F 低得更多 ($E_F - E > kT$) 的电子不能吸收热能,因为这些电子一旦吸收热能,会跃迁到较高能量的状态,但该状态已被电子填满。这是和经典物理截然不同的观点,经典粒子系统中,加热气体分子,热能将平均分配给所有粒子,而量子力学系统中,加热金属,只有一

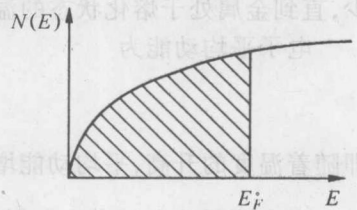


图 1-5 自由电子的状态密度曲线

小部分电子吸收热能。

由能级密度和费米分布函数,可以计算 0 K 的费米能

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (1-14)$$

式中, $n = \frac{N}{V}$ 代表电子密度,知道电子密度可以给出一些单金属的 E_F^0 值。

当 $T > 0$, 且 $kT \ll E_F$ 时

$$N = C \int_0^\infty f \sqrt{E} dE$$

经计算得

$$E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-15)$$

上式表明,温度升高时, E_F 比 E_F^0 小,但因 $kT \ll E_F^0$, 上式中 $\frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2$ 是一个小量,下降很少,直到金属处于熔化状态的温度, E_F 和 E_F^0 的差别都可以忽略。

电子平均动能为

$$\bar{E} = \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-16)$$

即随着温度的升高,平均动能增加一个小量。

现在再讨论一下自由电子论中的薛定谔方程。将经典力学中的动能 $E = \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}$ 代入式(1-3),可以得到

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi(x) = 0$$

令 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, 得

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad (1-17)$$

上式为薛定谔方程。像所有物理基本方程一样,薛定谔方程也没有严格的证明,它的正确性是因为由它导出的结果和实验相符。推导上式时,假定 $V(x) = 0$, 所以式(1-17)中的 E 是电子的总能量, $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$ 表示动能。

一般情况下,势能 $V(x) \neq 0$, 则 E 是动能与势能之和,称为系统的总能量,动能则为 $E - V(x)$, 因而薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = [E - V(x)]\psi(x)$$

即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1-18)$$

在三维晶体中,则有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (1-19)$$

式中, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 是拉普拉斯算符, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ 表示动能, $V(r)$ 表示势能。若总能量用哈密顿能量算符表示, 则薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1-20)$$

上式是单电子的波动方程, 即描述晶体中一个电子的运动状态。对晶体中电子态的充分描述, 需要解大量粒子(离子和自由电子)的薛定谔方程, 它是一个多体问题的量子力学解, 解这样的方程很困难, 因此需要作一些简化假定。即假定晶体点阵完整无缺陷; 晶体无穷大, 不考虑表面效应; 离子静止在晶格点上, 没有热振动。在作这些假设之后, 多体问题简化成多电子问题, 即系统含有大量相互作用的电子, 它们在点阵势场内运动, 系统的总能量用哈密顿函数表示

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(r) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v_{ij} \quad (1-21)$$

式中, $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$ 是第 i 个电子的动能; $V_i(r)$ 是第 i 个原子的核和离子实内部的电子势能; v_{ij} 是价电子之间相互作用引起的势场, 它们都对系统所有粒子 N 求和。可以看出, 这个问题仍然非常复杂, 需进一步作简化假定, 即再假定忽略 $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v_{ij}$ 项, 假定每个电子独立地在离子势场中运动, 也就是说, 晶体中的电子是一个独立粒子系统, 这样假定把多电子问题简化为单电子问题, 系统的总能量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad (1-22)$$

这就是能带理论中的“近自由电子近似”。如果再假定 $V(r) = \text{常数}$, 把坐标的零点移到点阵平均势场 $V(r)$ 处, 则 $V(r) = 0$, 系统的总能量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (1-23)$$

因而单电子问题变成了只讨论电子在均匀势场中的动能, 这就是前面讨论的自由电子近似。

自由电子论作了两个大胆尝试, 第一个尝试是假设自由电子在金属晶体中的恒定势场下运动, 在此模型下建立薛定谔方程, 并将电子从能量空间转为波矢空间(\mathbf{K} 空间)考虑, 建立了 \mathbf{K} 空间理论, 即在 \mathbf{K} 空间中, \mathbf{K} 等价于动量, 因此一个电子的动能, 当取 $V_0 = 0$ 时, 是这个自由电子能带底总能量随 \mathbf{K}^2 增加到最大的费米能

$$E_F = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^3 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1-24)$$

式中容纳了所有的自由电子, 并按泡利原理在每个状态中包含两个自旋相反的电子。这里 \mathbf{K}_F 是费米波数, n 为单位体积内的自由电子数。另一个大胆尝试是单电子性质。薛定谔方程真实的势场应包含所有电子-电子之间相互作用的集合项。每一项都依赖于电子所处的位置, 所以它依赖于 ψ^2 , 即依赖于这个方程的解。于是真实方程就是一个不可能求解的多电子方程。但通过假设一个电子是原子实和其他价电子在均匀势场中的处理, 就可以得到有着固定的 V 分布(势分布)的单电子薛定谔方程。也就是说, 自由电子理论把电子的运动状态从一个多体问题转化成单体来处理。在这一过程中, 必须正确地考虑到这些电子的费米对称性, 从而电子间产生交换关联作用, 其效果是每个电子被一个小的交换空穴所包围, 在交换空穴中找不到与其他电子相同的自旋。这相当于每个电子变成了独立粒子, 从而整个晶体构成一个独立粒子系统。

第二章 能带理论

求解金属晶体中电子的容许能态的能带模型称为能带理论。其中一类能带模型是近自由电子近似,对于金属经典简化的假设是将价电子考虑成可在晶体中穿越的自由电子,仅仅受到离子晶格的弱散射和扰动,这种近自由电子近似比自由电子模型较为接近真实晶体的情况,这种方法就是要承认晶体是由离子点阵构成的事实,并且考虑到离子点阵的周期性。近自由电子近似构成了金属电子传输的理论基础。另一类能带模型包括紧束缚近似,克隆尼克-潘纳近似,瓦格纳-塞茨近似,原胞法和原子轨道线性组合等,这些近似都是计算能带的方法,而且能够给出明显的物理意义。

2.1 近自由电子近似

近自由电子近似是考虑晶体点阵中势场 $V(x) \neq 0$ 的情况。晶体点阵的性质之一是点阵具有平移对称性,点阵势场 $V(x)$ 是个周期性函数,电子在这种周期势场中运动。对于一维晶体,薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi = E\psi \quad (2-1)$$

将 $V(x)$ 展开成级数

$$V(x) = V_0 \pm \sum_{n=1}^{\infty} V_n e^{i2\pi nx/a} \quad (2-2)$$

式中,右侧第二项随 x 的坐标变化而周期变化,变化周期为 a ,即 $V(x) = V(x+a)$ 。这一项比 V_0 小,可以当作微扰项。一维能带理论导出下述结论:当 $K = \pm \frac{n}{2a}$ 时,电子总能量为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2 + V_0 \pm |V_n| = E_0 \pm |V_n| \quad (2-3)$$

上式的物理意义是当 $K = \pm \frac{n}{2a}$ 时,由于周期场的影响,当总能为 $E_0 - |V_n|$ 的能级被电子占有以后,再增加一个电子,这个额外的电子只能占据总能为 $E_0 + |V_n|$ 的能级,在两个能级之间的能态是禁止的。这表明在周期场的影响下,在允许带之间出现了禁带。禁带宽度为 $\Delta = 2|V_n|$, V_n 是周期场微扰项级数展开式的系数;禁带出现的位置在 $K = \pm \frac{n}{2a}$, a 是点阵常数, n 是正整数值。一维能带理论导出的 $E-K$ 曲线如图 2-1(b),在 $K = \pm \frac{n}{2a}$ 附近不同于自由电子近似(图 2-1(a)),其余部分和自由电子模型完全相同。由 $K = \frac{n}{2a} = \frac{1}{\lambda}$ 可知, $n\lambda = 2a$ 满足布拉格反射条件 $n\lambda = 2d\sin\theta$ 。图 2-2 是入射波在晶体中全反射的情形,平面波 $Ae^{i2\pi kx}$ 沿 x 方向入射,其反射波为 $A_1e^{-i2\pi kx}$,振幅 A_1 取决于离子的散射能力,

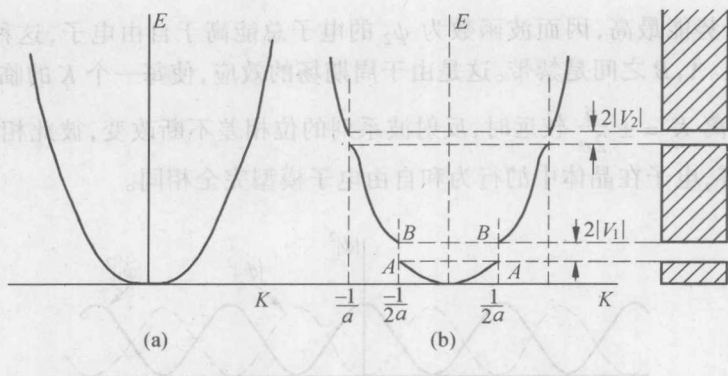


图 2-1 晶体中电子的 $E-K$ 曲线

$V(x)$ 变化不大时, A_1 很小, 即个别的反射波很弱。离子 1 和离子 2 的反射波方向相同, 波长也相同, 当 $K = \frac{a}{2a}$ 时, $2a = n\lambda$, 这些弱反射波系列相干而加强, 可以在布里渊区边界上发生全反射, 具有相同强度的入射波和反射波叠加形成驻波, 即

$$A\cos 2\pi(\nu t + kx) + A\cos 2\pi(\nu t - kx) = 2A\cos(2\pi kx)\cos(2\pi\nu t) \quad (2-4)$$

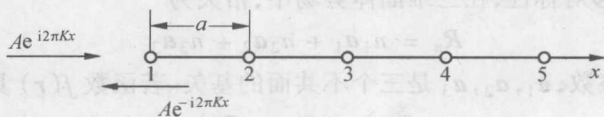


图 2-2 入射波在晶格中的全反射

因子 $\cos(2\pi\nu t)$ 是晶体中各点的振动频率, 因子 $2A\cos(2\pi kx)$ 与时间无关, 是驻波的振幅。当 $|\cos(2\pi kx)| = 1$ 时

$$2\pi kx = \pm m\pi \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

即 $x = \pm \frac{\lambda}{2} m = \pm ma$ 时, 振幅为 $2A$, 是驻波的波腹; 当 $\cos(2\pi kx) = 0$ 时

$$2\pi Kx = \pm (2m + 1) \frac{\pi}{2} \quad m = 0, 1, 2, \dots$$

即 $x = \pm (2m + 1) \frac{\lambda}{4} = \pm (2m + 1) \frac{a}{2}$ 时, 振幅为零, 是驻波的波节。驻波的传播速度为零。

在晶体中某点 x 处, 归一化波函数振幅的平方表示该点找到电子的几率, 所以在波腹处找到电子的几率最大, 波节处几率为零。

与上述波函数 ψ_1 对应的另一种组合写成

$$\psi_2 = Ae^{j2\pi kx} e^{j2\pi\nu t} - Ae^{-j2\pi kx} e^{j2\pi\nu t} \quad (2-5)$$

显然, ψ_2 也是一个驻波, 当 $x = \pm ma$ 时, 振幅为零; 当 $x = \pm (2m + 1) \frac{a}{2}$ 时, 振幅为 $2A$ 。图 2-3 表示一维晶体势场中电子几率 $|\psi_1|^2$ 和 $|\psi_2|^2$ 的周期性变化规律。 ψ_1 的波腹在 $x = \pm ma$ 处, 在这些位置 ψ_1 电子密度最大, ψ_2 的波腹在 $x = \pm (2m + 1) \frac{a}{2}$ 处, 在这些位置上 ψ_2 电子密度最大。由图 2-3 可以看出, 在 $x = \pm ma$ 处 ψ_1 的电子势能最低, 因而波函数为 ψ_1 的电子总能低于自由电子, 这种状态相当于图 2-1 中的 A 点; 在 $x = \pm (2m + 1) \frac{a}{2}$