



普通高等教育材料科学与工程类课程规划教材

材料物理性能

CAILIAO WULI XINGNENG

主编 谭家隆



大连理工大学出版社

014038745

TB303-43
18



新世纪

普通高等教育材料科学与工程类课程规划教材



材料物理性能

CAILIAO WULI XINGNENG

主 编 谭家隆

副主编 马春利 张家良

TB303-43
18



大连理工大学出版社



北航

C1726252

014038742

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能 / 谭家隆主编. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2013.10

普通高等教育材料科学与工程类课程规划教材

ISBN 978-7-5611-7783-9

I. ①材… II. ①谭… III. ①材料科学—物理学—高等学校—教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 081884 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连美跃彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:20 字数:487 千字

印数:1~2000

2013 年 10 月第 1 版

2013 年 10 月第 1 次印刷

责任编辑:赵晓艳

责任校对:吴楠楠

封面设计:波朗

ISBN 978-7-5611-7783-9

定 价:45.00 元

大连理工大学出版社

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。20 世纪 80 年代,人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱,随后又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。广义的材料几乎成为物质的代名词,工程上的材料是指人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他各类产品的物质。根据材料选用过程中对其性能要求侧重点的不同,人们把材料分为结构材料 and 功能材料。材料的性能通常分为力学(或机械)性能、物理性能、化学性能以及各种工艺性能。结构材料侧重于利用其力学性能,用以制造各种受力构件;功能材料则主要是利用其物理性能、化学性能或生物功能。材料既然属于物质的范畴,毫无疑问它们都是由一种或多种原子构成的,材料的性能也必然与其构成物质的原子结构和材料的结构密切相关。材料科学主要探讨材料的化学成分、组织结构和性能之间的相互关系和作用机理。整个 20 世纪,伴随着量子力学和相对论由创立到成熟,近代物理学获得了突破性发展,人类对自然界的认识不断深化,大量固体物理学、原子物理学、热力学与统计物理学的理论和实验成果被源源不断地应用到材料科学中,使材料科学得到了迅猛发展。材料科学由一门经验或半经验的传统科学逐步走向应用背景广泛、理论体系趋于严密的现代科学。新材料的开发过程也由过去主要根据经验的“炒菜”模式发展到现在可以在相关理论指导下的、对其化学成分和组织结构进行优化设计的试验模式。材料科学研究正在由独立王国向自由王国迈进。

《材料物理性能》一书力求阐明材料性能的物理本质,探求影响材料物理性能的主要因素和规律,内容包括材料的电、热、磁、介电、内耗、声、光、核等物理性能。考虑到工科类材料专业的基础课设置以及理解材料物理性能的需要,本教材中还简要介绍了固体物理学、原子物理学、热力学与统计物理



学、量子力学、光学和声学中的一些基本概念和模型描述方法,这些内容一方面有助于揭示相关性能的物理本质,同时有助于读者拓宽知识面,开阔视野,深化对材料科学的理解。本教材中设有“材料的声学性能”一章,这在同类教材中尚不多见,相关内容对材料的声学评价无疑是非常重要的。“材料的光学性能”一章介绍了多种光谱分析原理,内容安排力求更加符合对材料光学性质的研究需要。另外,通过性能研究中有关材料的具体问题和实例介绍,增加教材的可读性和趣味性,避免学习抽象理论时的枯燥乏味感,以达到通俗易懂之目的,这是本教材的又一特点。

本书可作为材料物理、材料化学、功能材料等本科专业的“材料物理性能”课程教材使用,也可作为其他材料类专业的教学参考书,希望本教材能够成为广大材料科学工作者和师生的朋友。

中国科学院化学研究所研究员
中国科学院院士

万立骏

2013年5月

前 言

《材料物理性能》是普通高等教育材料科学与工程类课程规划教材之一。

“材料物理性能”是普通高等教育材料类专业的一门专业基础课,其教材历来备受各高等院校材料类专业的高度重视。现有的大多数《材料物理性能》教材的内容仍停留于20世纪80年代同类教材的水平,缺乏现代气息。受工程类专业学生的数学和物理等基础知识的限制,现有教材中普遍对材料各种物理性能的物理本质的介绍不够深入和详尽,因此不利于学生对相关概念的理解和记忆,更无法从基础上产生创造性思维。可喜的是,近年来不断有崭新的教材问世,这些教材适度引入了近代物理学的相关内容,强化材料物理基础,以适应各高等院校新增材料物理、材料化学和功能材料等专业的教学,同时对材料类专业研究生的培养也会产生深远的影响。

本教材共分8章,分别介绍了材料的电、热、磁、介电、弹性和滞弹性、声、光与核物理性能等的物理本质、影响因素及影响规律、各种物理性能的测试方法以及它们在材料学科中的典型应用等内容。本教材力求从相关物理学的深度阐述和揭示各种物理性能的物理本质,使读者深刻认识各种因素对相应性能的影响规律,能够加深材料物理和材料化学等专业学生对“固体物理”“原子物理”“量子力学”“热力学与统计物理学”等课程相关内容的认识和理解,能够使工程材料类专业学生适当了解固体物理学中的一些基本概念和思想,开阔视野,提高他们对材料问题的认识程度。本教材首次增设了材料的声学性能的内容,可以作为近年来广泛兴起的材料超声无损评价的理论基础。

作为专业基础课教学内容和模式的探索,本教材中部分内容(第1、2、3和5章)历经多年的教学检验,读者对象来自材料物理、材料科学和材料加工与成型等本科专业。本教材可作为材料物理、材料化学和功能材料等本科专业的教学用



新世纪

书,也可作为其他材料类本科专业的教学参考书。

本教材由大连理工大学谭家隆担任主编,大连理工大学马春利、张家良担任副主编。具体编写分工如下:第1~6章由谭家隆编写,第7章由马春利和张家良共同编写,第8章由马春利编写。谭家隆负责全书的统稿和定稿工作。大连理工大学董星龙教授审阅了全书,并提出许多宝贵的意见,在此深表感谢!

由于编者学识和水平有限,书中仍可能存在不足和疏漏之处,敬请读者批评指正,并将意见和建议反馈给我们,以便修订时改进。

编 者
2013年10月

所有意见和建议请发往:dutpbk@163.com

欢迎访问教材服务网站:<http://www.dutpbook.com>

联系电话:0411-84707424 84706676



第 1 章 材料的导电性	1
1.1 导电性的基本概念和宏观物理量	1
1.2 材料的导电机理分析	2
1.3 材料导电性的影响因素及影响规律	26
1.4 材料导电性的测量及应用	31
第 2 章 材料的热性能	34
2.1 材料的热容	34
2.2 材料的热膨胀	48
2.3 材料的热传导	53
第 3 章 材料的磁性能	57
3.1 磁性的基本概念和物理量	57
3.2 材料的磁化特性及其物理本质	58
3.3 材料磁性的影响因素	88
3.4 磁性的测量及应用	89
第 4 章 材料的介电特性	93
4.1 电介质的极化和静态介电系数	93
4.2 交变电场中的极化行为和介电损耗	110
4.3 电介质的击穿	114
第 5 章 材料的弹性和滞弹性	124
5.1 材料的弹性	124
5.2 材料的滞弹性和内耗	126
第 6 章 材料的声学性能	139
6.1 声波的基本性质和物理量	139
6.2 材料声学性能的物理本质和影响因素	167
6.3 材料声学性能的测试方法及应用	177
第 7 章 材料的光学性能	196
7.1 光的基本性质和物理量	196
7.2 材料光学性能的物理本质和影响因素	240
7.3 材料光学性能的测试及应用	253

第 8 章 材料的核物理性能	266
8.1 核物理基础简介	266
8.2 核物理性能及其应用	273
附 录	288
附录 1 电学部分相关内容	288
附录 2 热学部分相关内容	302
附录 3 光学部分相关内容	308
参考文献	311

第1章

材料的导电性

1.1 导电性的基本概念和宏观物理量

电阻是一个较常用的物理量,根据部分电路欧姆定律,在一个电阻 R 的两端施加一定的电位差(电压) U ,则通过该电阻的电流 I 为

$$I = \frac{U}{R}$$

显然电阻 R 等于其两端电位差 U 与通过其中电流 I 的比值。由于一段材料的电阻值受其尺寸和形状的影响,人们通常使用电阻率 ρ (单位为 $\Omega \cdot \text{m}$)来表征材料的导电能力。根据公式 $R = \frac{\rho L}{S}$ 可得

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (1-1)$$

式中 ρ ——材料的电阻率;

R ——材料的电阻值;

S ——材料的横截面积;

L ——材料的长度。

另一个表征材料导电能力的物理量是电导率 σ , $\sigma = \frac{1}{\rho}$ 。由于消除了几何因素的影响,电阻率 ρ 或电导率 σ 成为一定条件下表征材料导电能力的常数。

按照材料导电能力(电阻率)的不同,通常将材料划分为:

- (1)绝缘体: $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m} < \rho$;
- (2)半导体: $10^{-2} \Omega \cdot \text{m} < \rho < 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$;
- (3)导体: $1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m} < \rho < 1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$;
- (4)超导体: $\rho < 1 \times 10^{-27} \Omega \cdot \text{m}$ 。

根据上述电阻率数值,绝缘体与超导体的电阻率相差近四十个数量级;即使对于金属导体,其电阻率也有几个数量级的差异。为什么材料的导电能力相差如此悬殊?这促使人们去探索材料的导电机理和相应的影响因素及影响规律。

1.2 材料的导电机理分析

关于材料的导电机理问题,人们已经探索了上百年,也获得了许多令人信服的理论 and 实验成果。由于问题的复杂性和影响因素的多样性,目前的导电理论还不完善,如对材料的高温超导机理还不清楚。导电问题的本质是电能的输运,目前的共识为:电荷或载流子在空间的定向运动就形成了电流。对于任何物质,只要其中存在可以自由运动的载流子,就可以在电场作用下形成导电电流。载流子的种类包括电子(负电子及其空穴)和离子(正、负离子及其空穴)两种,前者为电子电导,后者为离子电导。工程材料的导电以电子导电为主。

1.2.1 电子电导的机理分析

1. 经典(特鲁德)自由电子导电理论

该理论认为:金属导体中,其原子的所有价电子均脱离原子核的束缚成为自由电子,而原子核及其内层束缚电子作为一个整体形成离子实。所有离子实的库仑场构成一个平均值的等势电场,自由电子就像理想气体一样在这个等势的电场中运动。如果没有外部电场(或磁场)的影响,一定温度下($T \neq 0$ K)其中的离子实和自由电子只有热运动,但二者热运动的能力和范围是有差别的。离子实通常只能在定域做热振动,形成格波;自由电子则可以在较大范围内做随机运动(速度、方向),并不时与离子实发生碰撞或散射。在此,自由电子被处理成经典的近独立粒子,其平均能量为

$$E_m = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v_m^2 \quad (\text{电子在等势场中的位能被忽略}) \quad (1-2)$$

式中 k_B ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温度;

m ——电子质量;

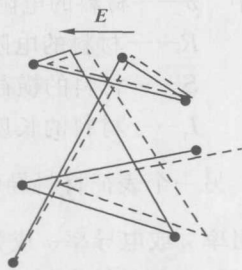
v_m ——平均热运动速度。

此时定域的离子实不能定向运动;方向随机的自由电子也不能形成电流。

当给导体的两端施加一个电位差(电场)时,自由电子便会受到一个电场力的作用,即 $F = -eE$,此时自由电子的运动就会在随机热运动的基础上叠加一个与电场反方向的定向运动分量,形成所谓的定向漂移,如图 1-1 所示。假设自由电子在两次碰撞之间获得的加速度为

$$a = \frac{F}{m} = -\frac{eE}{m}$$

(1-3) 图 1-1 自由电子的定向漂移



碰撞前瞬间速度达到最大值,碰撞后速度降为零,碰撞的平均飞行时间为 τ ,则电子在电场反方向的平均漂移速度为

$$v = \frac{0 + a\tau}{2} = -\frac{eE\tau}{2m} \quad (1-4)$$

其中,负号代表 v 与 E 方向相反。

如果单位体积内的自由电子(价电子)数为 N ,则电流密度为

$$\mathbf{J} = -Ne\mathbf{v} = \frac{Ne^2\tau\mathbf{E}}{2m} \quad (1-5)$$

这就是微观形式的欧姆定律, 即 $\mathbf{J} = \sigma\mathbf{E}$, 其中电导率 σ 为

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{2m} = Ne\mu \quad (1-6)$$

式中, $\mu = \frac{e\tau}{2m} = -\frac{|\mathbf{v}|}{|\mathbf{E}|}$ 为电子的漂移迁移率, 表示单位场强下电子的漂移速度。

通过上述分析可知, 按经典自由电子导电理论, 金属材料的电导率主要取决于其中单位体积的价电子数和它的漂移迁移率, 而漂移迁移率则取决于电子每次碰撞前的平均运动距离(平均自由程)和碰撞几率(平均飞行时间的倒数)。材料的电阻是电子与离子实或其他缺陷碰撞或散射的结果。

必须指出的是, 电子热运动的速度约为 1×10^7 cm/s, 而自由电子在电场作用下的平均漂移迁移率约为 1×10^{-2} cm/s, 远小于电子热运动的速度。这是否表明电子导电很慢呢? 并非如此, 因为导体内的电子密度很高并处于均匀分布状态, 施加电场后全体电子同步漂移的瞬间就可以将电路接通。

经典自由电子导电理论虽然在解释金属导电和导热等方面获得了一定的成功, 同时也存在诸多不足。例如, 根据该理论获得的自由电子对金属热容的贡献值比实验结果高出了近两个数量级, 并且是一个不随温度变化的常数。但实验表明, 该贡献值应正比于温度的一次方; 二价镁的价电子数虽然高于一价铜的价电子数, 但其电导率远小于铜的电导率; 根据该理论模型推导出的电导率与温度的函数关系也与实验结果不符, 这促使人们继续探索更加完善的材料导电理论。

2. 量子导电理论

(1) 量子导电理论概述

量子导电理论认为: 晶体中的价电子处在由离子实构成的晶格周期场中, 以电子波的形式做公有化的运动, 其运动规律由波函数描述; 电子的能量是量子化的, 或者说这些电子处于一系列特定的能量状态, 电子的能量状态决定其运动状态; 电子按能量的分布服从费密-狄拉克统计分布规律。

要准确了解电子的运动状态, 需求解在一定边界条件下描述电子运动行为的薛定谔方程, 进而获得电子的本征波函数和本征能量。考虑到问题的复杂性, 在对问题进行了充分简化(详情请参考附录1中量子导电理论概述的相关内容)后, 人们用单电子体系的薛定谔方程对上述问题进行了近似, 其稳态薛定谔方程的形式为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1-7)$$

式中 ∇^2 ——拉普拉斯算子;

$\hbar$ ——约化普朗克常数, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$;

m ——电子的质量;

E ——电子的本征能量;

$\Psi(\mathbf{r})$ ——描述电子运动行为的本征波函数;

$V(\mathbf{r})$ ——材料的晶格周期势场, 它应该与晶体有相同的晶格周期性, 即 $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_a)$, $\mathbf{R}_a$ 为晶格平移矢量, $\mathbf{R}_a = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$ (l_1, l_2, l_3 为整数)。

在一定边界条件下求解方程(1-7),获得描述电子运动行为的本征波函数 $\Psi(r)$ 和本征能量 E 。

在薛定谔方程(1-7)中包含晶格周期势函数 $V(r)$,它与晶体有同样的晶格周期性。根据附录 1 中晶格周期场与电子的波函数和能量关系的相关内容,该势函数可以展开成傅里叶级数,即

$$V(r) = V_0 + \sum_{K_h \neq 0} V(K_h) e^{iK_h \cdot r} \quad (1-8)$$

式中, K_h 是晶体晶格的倒格矢, $K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ 。

在实际问题中根据需要, $V(r)$ 可以取不同的近似形式。当 $V(r) = V_0$ 时,它是级数式(1-8)的零级近似。物理意义上它代表晶格周期势场的平均值,即 $V(r) = \overline{V(r)}$,是一个常数。这种近似方法被称为自由电子近似。

自由电子近似下,电子的本征波函数是一种等幅平面行波,即波幅保持为常数。

$$\Psi(r, t) = A \exp[j(\omega t - k \cdot r)] \quad (1-9)$$

自由电子近似下,电子本征能量 E 随波矢量 k 的变化曲线即 $E(k)$ 曲线,是一条连续的抛物线,如图 1-2 中虚线所示,即

$$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{mL^2} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1-10)$$

当晶格周期势场 $V(r) = V_0 + \sum_{K_h \neq 0} V(K_h) e^{iK_h \cdot r}$,即级数保留零阶以上高阶项时,离子实所形成晶格周期势场对电子的本征波函数和本征能量的影响就得以显现。此时电子的本征波函数具有如下形式:

$$\Psi(r, t) = A(r) \exp[j(\omega t - k \cdot r)] \quad (1-11)$$

这是一种由晶格周期性调制的调幅平面行波。而与原来自由电子近似时的本征能量相比, $E(k)$ 曲线在

$k = \pm \frac{n\pi}{a_i}$ 的位置 ($i=1, 2, 3; n=1, 2, 3, \dots$) 出现了间断,

即在 k 轴上出现了不允许电子存在的间断点,如图 1-2 中实线所示。而这些间断点恰恰是晶体节点在倒易空间的布里渊区界面(详情请参考附录 1 中布里渊区的相关内容)。材料中这些不允许电子存在的能区就是所谓的禁带,而允许电子存在的能区称为允带,相应的理论也称为能带理论。可见在量子导电理论中,仍存在不同程度的近似,它们的差别仅在于晶格周期势场的起伏程度。晶格周期势场无起伏,即零级近似 $V(r) = V_0$ 时,称为自由电子近似;晶格周期势场起伏不大时常称为近自由电子近似;晶格周期势场起伏很大时常称为紧束缚近似。

表 1-1 给出不同边界条件下自由电子近似的波函数、幅值、波矢量、主量子数及其本征能量的表达式。

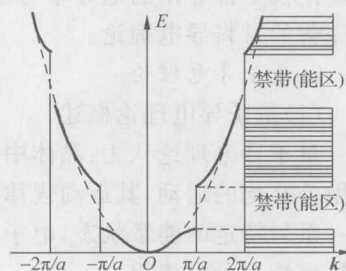


图 1-2 电子本征能量 E 随其波矢量 k 的变化曲线

表 1-1 不同边界条件下自由电子近似的结果汇总

不同边界条件 自由电子近似的结果	周期性边界条件	驻波边界条件
波函数形式 $\Psi(r)$	$\Psi(r) = Ae^{ikr}$ 行波解	$\Psi(r) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$ 驻波解
电子波幅值 A	$A = (1/L)^{3/2}$	$A = (2/L)^{3/2}$
波矢量 k	$k_x = 2\pi n_x / L$ $k_y = 2\pi n_y / L$ $k_z = 2\pi n_z / L$ $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$	$k_x = \pi n_x / L$ $k_y = \pi n_y / L$ $k_z = \pi n_z / L$ $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$
主量子数 n	$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$	$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ $n = 1, 2, 3, \dots$
本征能量 E	$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{mL^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

根据表 1-1 中本征能量的函数形式不难发现:电子的本征能量是量子化的,其能量值由主量子数(或称为能级量子数) n 决定;并且其能量值也是不连续的,能级差为

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = E_1(2n+1) \propto \frac{1}{L^2} \quad (1-12)$$

ΔE 与材料线度 L^2 成反比,即材料的尺寸越大,其能级差越小。作为宏观尺度的材料,其能级差几乎趋于零,因此我们常说电子的能量是准连续的。但对于纳米颗粒材料,电子能级的分立现象是不容忽视的。

(2) 自由电子近似下电子的能级密度

众所周知,材料的晶体结构是构成它的大量原子按一定规律的排列形式。当原子构成金属晶体时,其价电子脱离原子核的束缚变成自由电子,离子实构成晶体点阵的节点。电子是量子粒子,其能量是量子化的,其运动行为是一种粒子波。对于孤立原子,其核外电子在各能级或各能量状态的分布规律主要受两个规则的限制:能量最低原则,即电子尽可能优先占据能量较低的能级;由于电子是费密子(自旋量子数为 $1/2$),其在各能级的分布数量受泡利不相容原理限制,即每个能级包含有限个亚能级和能态,每个能态(波矢能态)只能容纳两个自旋相反的电子。当大量的孤立原子相互聚拢,最后处于与一定温度和压力相适应的所谓平衡间距时,上述两个规则对电子的能级分布仍然起作用。特别应当指出的是,这种作用无论对原子核束缚的电子,还是对脱离了束缚的所谓的自由电子(价电子)都是有效的。

① 能级的简并状态与简并度

电子的能量是量子化的,由表 1-1 中的本征能量表达式可知,在自由电子近似和周期性边界条件下有

$$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2 n^2}{mL^2} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (1-13)$$

本征能量 E 随主量子数 n 或波矢量 k 变化。在孤立原子体系中,核外电子的能级主要取决于主量子数 n ,当 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 时,分别对应 $K, L, M, N, \dots$ 主壳层轨道。处于不同能级的电子,其能量也不相同。同一能级下,电子的能量还有细微的差异。这种细微的差异是由角动量量子数 l 和磁量子数 m_l 不同引起的,它们分别对应 $s, p, d, f, \dots$ 亚层轨道和其轨

道动量矩在外磁场方向的分量,它们都属于同一能级下不同的能量状态(波矢能态)。当然,如果把自旋量子数不同也计算在内的话,能态数应该是波矢能态数的 2 倍。因此,同一能级下可具有多种能态,而且能级越高,其能态数就越多。对于宏观材料这样的多原子体系,大量的原子聚集到一起,在原子的交互作用区能级密度增加,能级差 ΔE 趋于零(能级准连续),能态数也同样增多。人们把同一能级下具有多种能态的现象称为能级的简并状态,把同一能级下的能态数称为简并度。很明显,考虑电子自旋时,电子的能级至少是二重简并。

$$\text{能级的波矢能态数} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 \quad (1-14)$$

式中, $n \geq l+1$ ($n=1,2,3,\dots; l=0,1,2,\dots, n-1$)。对于每个 l , 共有 $2l+1$ 个 m_l 。

该能级容纳的电子数为 $2n^2$, 因为根据泡利不相容原理, 单能态只能容纳一个电子。具体到式(1-13), n^2 个波矢能态即意味着有 n^2 个 $(\pm n_x, \pm n_y, \pm n_z)$ 或 $(\pm k_x, \pm k_y, \pm k_z)$ 的组合形式。

为什么含自旋的量子能态数不同于波矢能态数? 这是因为在求解波矢能态数时使用的是非相对论量子力学, 而非相对论量子力学无法获得自旋量子数。为了获得含自旋的量子能态数(也是价电子的个数), 只能根据每个电子只有两个自旋量子数($m_s = \pm \frac{1}{2}$)的结论, 将 n^2 乘以 2 来获得含自旋的量子能态数。

②波矢量、 k 空间、能态密度

根据式(1-13), 除主量子数 n 外, 波矢量 k 也可以表征电子的本征能量和能态。如果使用波矢量 k 的三个分量 k_1, k_2, k_3 为单位矢量构筑坐标系, 则每个能态在该坐标中都是一个整数点, 每一能级共有 n^2 个代表能态的整数点, 这就是波矢能态数的由来。换句话说, 对于准连续的能级, 此坐标系中的每个整数点都代表一个能态, 此坐标系常称为 k 空间或状态空间。很明显, 代表同一能级的所有状态点在该坐标系中应分布在以坐标原点为中心、以 k 为半径的球面(等能面)上, 如图 1-3 所示。波函数在周期性边界条件下, 可以写为

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r})$$

式中 $\mathbf{a}_i$ ——三个方向的基矢($i=1,2,3$);

N_i ——晶体在三个相应基矢方向的原胞数($i=1,2,3$)。

由波函数可得

$$\begin{cases} \Psi(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ \Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = A(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)} \end{cases}$$

$A(\mathbf{r})$ 也具有晶格平移周期性, 即 $A(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)$ 。利用波函数的周期性边界条件, 自然得到

$$e^{j(k_1 N_1 a_1 + k_2 N_2 a_2 + k_3 N_3 a_3)} = 1 \quad (1-15)$$

或

$$\mathbf{k}_1 N_1 \mathbf{a}_1 + \mathbf{k}_2 N_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{k}_3 N_3 \mathbf{a}_3 = 0 \text{ 或 } 2\pi n \quad (n \text{ 为整数}) \quad (1-16)$$

如果令 l_i 为任意整数, 则有

$$\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{a}_i = \frac{l_i}{N_i} \cdot 2\pi \quad (i=1,2,3)$$

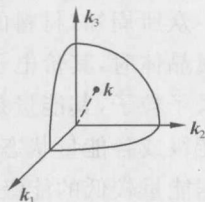


图 1-3 波矢能态空间

将其代入式(1-15),利用欧拉公式 $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, 结果显然满足该等式。

根据附录1中倒易空间的构法中倒易矢量的定义 $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi$, 则电子波的波矢量 $\mathbf{k}$ 可写成

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (1-17)$$

这样很容易证明电子波的波矢量 $\mathbf{k}$ 就是其晶格对应的倒易空间的倒易矢量。每一个波矢量 $\mathbf{k}$ 所代表的能态就成为倒易空间的一个倒易节点。波矢量 $\mathbf{k}$ 的方向表示电子波的传播方向,其量值与电子波的频率和传播速度有关。能量为 k 的电子的运动速度等于该频率电子波的传播速度。

相速度为

$$v_p = \frac{\omega}{k} \quad (1-18)$$

群速度为

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \quad (1-19)$$

式中, ω 为电子波的频率,群速度是电子波波包的传播速度(不同频率电子波叠加后形成复波的包络线波)。相同 k 值的个数(k_1, k_2, k_3 组态数)代表一个能级的能态数。这样,就使波矢量 $\mathbf{k}$ 与倒易矢量和倒易空间(k 空间或状态空间)紧密联系起来。另外,忽略相互作用势能时电子的能量(等于其平均动能)为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

式中, $\hbar k$ 具有动量的量纲,常被称为电子的准动量,因此 k 空间又被称为动量空间。

假设以 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为实空间基矢的晶体在三个基矢方向的原胞数分别为 N_1, N_2, N_3 , 晶体的总原胞数 $N = N_1 N_2 N_3$, 晶体的体积为 V 。其倒易原胞的体积就是每个倒易节点所占有的倒易空间体积。根据附录1中倒易空间与晶格的傅里叶变换的相关内容,每个状态点(数量等于倒易结点)所占有的倒易空间体积(倒易空间状态点比容)为

$$\mathbf{k}_1 \cdot [\mathbf{k}_2 \times \mathbf{k}_3] = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left[\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right] = \frac{\Omega_r}{N_1 N_2 N_3} = \frac{1}{N} \frac{(2\pi)^3}{\Omega_d} = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (1-20)$$

式中 Ω_d ——晶体的原胞体积, $\Omega_d = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$;

Ω_r ——倒易原胞体积, $\Omega_r = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$, $\Omega_r \Omega_d = (2\pi)^3$ 。

因为每一个倒易节点代表一个波矢能态,则波矢能态密度(即单位体积内能态的数量或单位体积内倒易节点数)为

$$\rho_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (1-21)$$

含自旋的能态(或电子数)密度应该是波矢能态密度的2倍,即 $2\rho_k$ 。

③ 电子的能级密度函数

通过前面的分析可知,在晶格周期势场取自由电子近似(零级近似)的条件下,电子的本征能量表达式即 $E(\mathbf{k})$ 函数是一条连续的抛物线,如图1-2中虚线所示。

在 k 空间,能量为 E 的等能面是中心位于原点、半径为 k 的球面。对能量处于 $E \sim (E+dE)$ 的能态,其 k 空间体积为 $4\pi k^2 dk$,其中的波矢能态数为

$$dZ = \rho_k 4\pi k^2 dk$$

利用关系式 $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $dk = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar \sqrt{E}} dE$ 最后得到电子的能级密度(或波矢能态密度)函数为

$$N_V(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (1-22)$$

将该函数乘以 2 并除以晶体体积 V , 得到该能级单位体积含自旋的能级密度函数, 同时它也是该能级单位体积的价电子数密度函数, 即

$$N(E) = \frac{2N_V(E)}{V} = CE^{\frac{1}{2}} \quad (1-23)$$

式中, $C = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ 。

能级密度函数曲线如图 1-4 所示。必须清楚的是, 这样的能级密度函数是在自由电子近似的条件下获得的。若能级分裂出现禁带, 图 1-4 中曲线将发生变化。

(3) 材料中电子在允许能级上的分布规律

① 费密-狄拉克统计分布规律

电子具有能量, 也可以说每个电子都处于一定的能级和能态上。电子作为量子粒子, 它还是一种自旋量子数为分数的费密子。允许能级中电子在各能态的分布遵循费密-狄拉克统计分布规律, 其分布函数为

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (1-24)$$

式中 E ——电子的能量;

E_F ——费密能量或化学势(代表等容条件下体系增加一个电子所需的自由能);

k_B ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温度。

分布函数的物理意义是: T 温度下, 能量为 E 的能态被电子占据的概率为 $f(E)$, 其图形如图 1-5 所示。

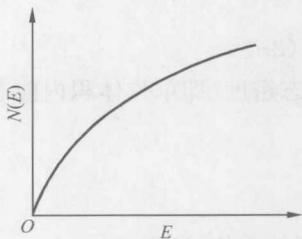


图 1-4 能级密度函数曲线

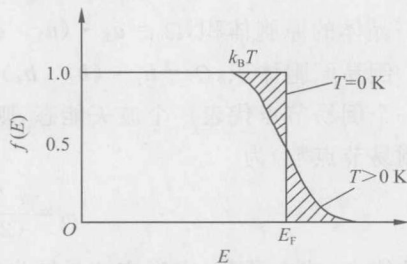


图 1-5 电子分布函数 $f(E)$ 图形

绝对零度($T=0$ K 基态)下, $E < E_F$ 时, 能级的各能态全部被电子占据, $f(E)=1$; $E > E_F$ 时, 能级的各能态则全部空着, $f(E)=0$; $E=E_F$ 时, $f(E)$ 发生陡直的变化。

T 温度($T>0$ K 激发态)下, 分布函数在费密能量附近的陡直程度下降, 分布变化所对应的能量范围约为 E_F 附近 $\pm k_B T$ 区间。可见温度越高, 分布变化所对应的能量范围越宽。