

现代电子理论 在材料设计中的应用

张国英 刘贵立 著



科学出版社

现代电子理论在材料设计中的应用

张国英 刘贵立 著

科学出版社

北 京

前 言

在 21 世纪初期阶段,按需要和应用价值衡量,金属材料在工程材料中仍将占据重要的位置。长期以来,高强度钢一直是机械产品关键承力构件的首选材料,与其他材料相比,强度高、稳定性好以及半个多世纪积累的使用经验和低廉的价格使钢铁不可替代。21 世纪的主要任务是在理论的指导下,利用各种现代技术处理传统的钢铁材料,使其获得最佳的综合使用性能,以充分挖掘钢铁材料的潜力。

对于地面运输车辆、空间运载工具以及各种技术装备使用的材料,有一个几乎完全一致的要求,就是在保证安全使用外,应尽可能地减轻自身质量、节约能源和降低成本。镁合金、钛合金是轻量化金属结构材料,被称为 21 世纪的工程材料。镁合金由于比强度、比刚度高,阻尼性、电屏蔽性及铸造性能好等优点,近年来在汽车、电子通信工业及航空航天等领域的应用得到了迅猛的发展。但它的高温力学性能和耐腐蚀性能差,限制了其进一步广泛应用。钛及钛合金密度小、比强度大,又有优异的耐腐蚀性能,在航空、航海、石油化工等领域获得广泛应用。Ti-Al 合金与传统钛合金和高温合金相比具有密度小、抗蠕变性能好、比强度和比模量高等优点,使用温度达 $750\sim 900^{\circ}\text{C}$, 因此最有希望作为航空发动机高温部件材料,但其高温抗氧化性能差限制了其这方面的应用。因此,镁合金高温强化及耐腐蚀性、钛合金高温蠕变及耐腐蚀性、Ti-Al 合金及其他高温合金的高温氧化研究成为材料科学领域十分重要的前沿研究方向。

在结构材料的发展历史上,人们长期追求的目标是提高材料的强韧性、塑性、耐蚀性、耐高温性等使用性能,以满足使用要求。但正如冯端院士描述的:“传统材料的发展依赖于长期的经验累积和不断‘炒菜’式的试验,在其中理论的指导并不起太大的作用”,因此新材料的发展除依赖于新的实验技术外,还依赖于其理论发展。以理论为基础结合高速发展的计算机技术发展起来的计算材料学逐渐成为继理论科学、实验科学之后人类认识与探索自然的第三种科学方法。电子理论是物理学、化学、生物学及材料科学的理论基础。就电子理论方法而言,第一性原理计算在材料科学研究领域占据着越来越重要的地位,通过第一性原理计算可以模拟材料的各种物理化学性质,深入理解材料从微观到宏观多个尺度的各类现象与特征,并对材料的物性和结构进行预言,从而为新材料的设计提供指导。第一性原理方法包括从头算、离散变分方法、超哈特里-福克方法等,基于密度泛函理论的第一性原理方法是目前国际应用最广泛的方法之一。此外,实空间的连分数方法应用时不受体系平移对称性的限制,可用于处理表界面、位错晶界等复杂体系的问题。

本书应用这两种方法来研究结构材料的强化机理、腐蚀机理和高温氧化机理等。

本书作者及所在团队自 1998 年以来致力于钢强化及腐蚀机理、镁合金高温强化及腐蚀机理、钛合金高温蠕变及腐蚀机理、高温合金氧化机理的研究,在这些方面取得了有意义的成果,受到国内外同行的关注。在此基础上,作者参阅了相关研究的大量国内外科技文献,总结了国内外最新研究进展,充分融入作者多年科研工作取得的成果,撰写了这部关于现代电子理论在材料设计中应用的专著。书中首先概述了能带论、密度泛函理论和实空间连分数方法的基本思想,然后详细叙述了金属材料强化机理、金属腐蚀钝化机理及金属高温氧化机理的电子理论研究。本书大部分内容是作者及合作者多年来的研究成果,这些成果是在国家自然科学基金(50671069)、辽宁省自然科学基金(20102173)和辽宁省教育厅科学研究项目(2007T165、20060807、2004C008)的支持下取得的,在此表示感谢。

把本书奉献给同行和读者,目的是把应用电子理论研究结构材料各种性能影响机理的方法介绍给大家,希望大家提出新的思想、见解以供探讨,并对作者的工作给予指导和帮助。

鉴于作者学术水平有限,书中不妥之处在所难免,真诚希望广大读者提出宝贵意见。

张国英
2011 年 5 月

目 录

前言

第 1 章 现代电子理论基础	1
1.1 导论	1
1.2 能带理论	2
1.2.1 自由电子近似	2
1.2.2 近自由电子近似	3
1.2.3 三维能带理论	4
1.3 密度泛函理论.....	15
1.3.1 量子多体理论	15
1.3.2 霍恩伯格-科恩定理	17
1.3.3 密度泛函的基本思想	19
1.3.4 科恩-沈方程	20
1.3.5 交换关联泛函	22
1.3.6 基于密度泛函理论的第一性原理解决方案.....	24
1.3.7 CASTEP 软件简介	28
1.4 实空间连分数方法.....	29
1.4.1 连分数方法的数学基础	29
1.4.2 连分数方法在结构材料中的应用	32
1.4.3 体系总结构能计算	35
参考文献	35
第 2 章 金属材料强化机理的电子理论研究	38
2.1 金属材料强化原理.....	38
2.1.1 强化的理论基础	38
2.1.2 金属强化途径	39
2.1.3 位错与强化	40
2.1.4 材料高温蠕变及影响因素.....	46
2.2 钢铁材料中的位错行为与钢的强化机理电子理论研究.....	49
2.2.1 钢铁材料铁素体相中刃位错的建立	49
2.2.2 结果分析与讨论	50
2.2.3 本节结论.....	52

2.3 钢铁材料超细化机理的电子理论研究	52
2.3.1 钢铁材料中合金化细化机理的电子理论研究	52
2.3.2 钢铁材料中形变诱导相变超细化机理的电子理论研究	58
2.4 材料的晶界行为与镁合金高温强化	62
2.4.1 AZ91 合金中 α -Mg 相大角晶界模型的建立及计算方法	63
2.4.2 Sb、Bi 合金化对 AZ91 镁合金高温性能的影响	64
2.4.3 稀土对 AZ91 镁合金高温性能的影响	66
2.4.4 Sb、Bi 与 RE 共同加入对 AZ91 镁合金高温性能影响	69
2.4.5 镁合金细晶强化机理研究	73
参考文献	78
第3章 金属腐蚀钝化机理的电子理论研究	81
3.1 金属电化学腐蚀基础	81
3.1.1 腐蚀电池	81
3.1.2 双电层和电极电位	82
3.1.3 金属腐蚀分类	83
3.1.4 几类腐蚀的腐蚀机理及其影响因素	83
3.1.5 金属的钝化	88
3.2 镁合金腐蚀钝化机理的电子理论研究	89
3.2.1 镁及镁合金腐蚀行为研究现状	89
3.2.2 杂质对镁合金耐蚀性影响的电子理论研究	94
3.2.3 镁合金应力腐蚀机理电子理论研究	98
3.2.4 镁合金在水溶液中腐蚀钝化机理研究	100
3.2.5 氯离子加速镁合金腐蚀机理研究	107
3.3 奥氏体不锈钢晶间腐蚀机理的电子理论研究	111
3.3.1 奥氏体不锈钢晶间腐蚀行为研究现状	111
3.3.2 Fe-Mn-Cr 奥氏体不锈钢晶间腐蚀电子理论研究	113
3.4 钛合金腐蚀钝化机理的电子理论研究	117
3.4.1 钛及钛合金腐蚀行为研究现状	117
3.4.2 钛合金应力腐蚀及氢脆机理的电子理论研究	122
3.4.3 钛合金钝化影响机理的电子理论研究	125
参考文献	132
第4章 金属高温氧化机理的电子理论研究	136
4.1 金属高温氧化原理	136
4.1.1 金属高温氧化的含义	136
4.1.2 金属高温氧化的历程	136

4.1.3	影响材料抗高温氧化性能的主要因素	138
4.1.4	金属高温氧化的热力学判据	139
4.1.5	金属氧化的动力学	140
4.1.6	合金的氧化	141
4.1.7	提高合金抗氧化的可能途径	142
4.2	镁合金氧化及阻燃机理的电子理论研究	144
4.2.1	镁合金高温氧化研究现状	144
4.2.2	纯镁高温氧化机理的电子理论研究	149
4.2.3	镁合金中 Be、Ca 及稀土阻燃机理的电子理论研究	153
4.2.4	基于第一原理的镁合金稀土阻燃机理研究	157
4.3	γ -Ti-Al 合金氧化机理的电子理论研究	161
4.3.1	γ -Ti-Al 合金高温氧化研究进展	161
4.3.2	多元合金化对钛铝合金高温氧化影响机理研究	163
4.3.3	多元合金化对 γ -Ti-Al(111)合金初始氧化影响机理研究	169
4.4	Ni-Cr-Al 合金氧化机理的电子理论研究	174
4.4.1	Ni-Cr-Al 合金高温氧化研究进展	174
4.4.2	Ni-Cr-Al 合金择优氧化及其影响机理的第一性原理研究	175
4.4.3	稀土元素对 Ni-Cr-Al 合金抗高温氧化影响机理研究	180
4.5	Fe-Cr-Al 电热合金氧化机理的电子理论研究	184
4.5.1	Fe-Cr-Al 电热合金高温氧化研究进展	184
4.5.2	Fe-Cr-Al 电热合金高温氧化行为的电子理论研究	185
	参考文献	189

第 1 章 现代电子理论基础

1.1 导 论

实践和经验是材料科学的基础。从长期的实践中,人们认识到材料的性质不仅依赖于材料的化学成分,在很大程度上还取决于材料的组织结构,尤其是材料的微结构。例如,材料的力学性质、腐蚀性质、电磁性质等都与材料的微观结构有关。因此,关于材料“微结构”的研究在现代材料领域中占有非常重要的位置。

材料的微结构是指所有热力学非平衡的晶格缺陷在空间分布的集合,这些缺陷有零点几纳米量级的(非平衡态的杂质原子)、微米量级的(晶界)及数米量级的(表面);所对应的时间可以从数皮秒(原子动力学过程)到数年(腐蚀、蠕变和疲劳等过程)。材料科学工作者长期的目标^[1]是从定量上弄清楚材料的宏观性能与其微观结构之间的关系。要实现这一目标,必须研究晶格缺陷的静态和动态性质,研究其对材料宏观性质的重要作用。根据微结构的线度,可以将其模型大致分为纳观、微观、介观和宏观等层次。这里的“纳观”是指原子层次,“微观”对应小于晶粒尺寸的晶格缺陷系综,“介观”对应于晶粒尺寸大小的晶格缺陷系综,而“宏观”则对应于试样的宏观尺寸。微结构组分在空间和时间上分布范围很广,晶格缺陷之间存在各种复杂的相互作用,要从物理上定量地预测其演化规律及其与材料性能之间的关系,应用各种模型和模拟方法显得越来越必要。另外,在实际生产实践中,应用数值近似方法进行预测计算,可以有效地减少在优化材料和设计新工艺方面所必须进行的大量实验,节省大量人力和物力,对新材料的开发和发展有重要意义。

随着工业和科学研究的发展,对定量预测的要求不断提高。当代计算机运行速度和存储能力的不断提高使得数值方法在材料科学中的应用成为可能。目前,计算机模拟几乎涉及材料科学与工程的所有领域。在宏观领域如机械工程学方面,可用有限元方法来模拟大尺寸的结构问题^[2];在介观层次有元胞自动机方法、相场方法及位错动力学方法等;在微观领域,可借助电子理论、分子动力学和蒙特卡罗方法在电子、原子尺度预测微结构的性质和演变过程^[1]。毫无疑问,所有材料是由电子和原子核组成,因此基于量子力学的电子理论是物理学、化学和材料科学的基础,物质电子结构及相关的能量学研究与物质的力学、电学、化学、光学和热学等物质性质密切相关,是探索具有重要应用背景的功能材料和结构材料的关键之一。电子理论计算可以给出材料的微观结构、化学组分的能量学、动力学及热力学

参量或性质,作为原子或电子层次上进行材料设计的理论基础是物质科学中具有重要理论价值和应用潜能的主题。就其交叉性、深入层次及微观与宏观结合的意义而言,标志着材料科学的跨越性发展。固体理论以及近代计算技术的发展,更赋予这个领域巨大活力^[3]。

1.2 能带理论

1.2.1 自由电子近似^[4]

为了解释金属为什么具有良好的导电性和导热性,人们建立起了金属的电子理论。1900年,德鲁特认为金属中的价电子像气体分子那样组成电子气体,其运动导致金属有极好的导电性。洛伦兹则认为,电子气服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计分布规律,经典的金属自由电子论自此诞生。这个理论成功地解释了金属的高电导(σ)与热导(K)特性,并且解释了维德曼-弗兰兹定律:

$$K/\sigma = 3(k_B/e)^2 T \quad (1.1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常量; e 为电子电荷; T 为温度。它还解释了金属的光学特性。由经典的自由电子论得出电子气对比热容的贡献是 $3Nk_B/2$,理论值是实验值的100倍,因此过高地估计了电子对比热容的贡献。

1926年,泡利把费米-狄拉克量子统计应用到电子气中,索末菲在此基础上假定自由电子在金属中受一个平均势场作用(此能级低于外部真空能级),于是电子可保留在金属内而不逸出。取平均势场为能量零点,在此模型下金属的薛定谔方程简化成单自由电子气方程,可以进行定量的计算。在周期性边界条件下,波函数为平面波

$$\Psi = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.2)$$

其中, $\mathbf{r}$ 为坐标; A 为归一化振幅; $\mathbf{k}$ 是波矢,其分量为

$$k_i = (2\pi/L_i)n_i \quad (1.3)$$

其中, $i=x,y,z$; L_i 为此金属的三个坐标轴方向的长度; $n_i=1,2,3,\dots$ 。不同的 n_i 给出自由电子允许的量子态,每个 n_i 值对应 $\mathbf{k}$ 空间的一个点。 $\mathbf{k}$ 等价于动量,因此电子的动能为

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.4)$$

如果以 $\mathbf{k}$ 空间的零点为球心作一个球面,则球面为等能面。特别有意义的 $E=E_F$ 的等能面称为费米面,它是 $\mathbf{k}$ 空间半径 $k_F = \sqrt{2mE_F}/\hbar$ 的等能面。在热力学零度时,费米球面 E_F 以内的状态都被电子占据,球外没有电子。

电子对比热容贡献甚小可以这样解释:只有那些靠近费米面的电子能够吸收

热能激发到高能级,而那些远低于费米面的电子不能吸收热能,因为其能级附近没有空的量子状态供它们被热激发上去。

1.2.2 近自由电子近似^[6]

金属是由金属离子点阵和核外价电子构成的。自由电子气模型把金属的价电子处理成自由电子气,并且忽略了金属离子点阵的作用,这与真实的金属晶体相差较远。那么金属晶体中如何处理离子实呢?近自由电子模型是将金属的价电子考虑成在晶体中自由穿越的自由电子,这些电子受到离子晶格的弱散射和扰动看成是在一个具有晶格周期性的势场中运动。对于一维晶体,薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi(x) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.5)$$

周期性势场可作傅里叶展开

$$V(x) = V(0) + \sum_{n \neq 0} V(n) \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right) \quad (1.6)$$

$$V(x) = V(x + na) \quad (1.7)$$

利用微扰论可得

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{|V(n)|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - 2\pi n/a)^2} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= \psi_k^0 + \sum_{k' (\neq k)} \frac{H'_{k'k}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0 \\ &= \psi_k^0 \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{V^*(n) \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right)}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2} \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

当 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a}\right)^2 \rightarrow 0$ 时, $k = \frac{n\pi}{a}, n\lambda = 2a$ 。

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (1.10)$$

满足布拉格反射加强条件。可见 k 在 B 区边界,被周期势场散射的振幅无限大,非简并微扰不适用。

当 $k = n\pi(1+\Delta)/a, k' = -n\pi(1-\Delta)/a$ 时,两态能量相近,应用简并微扰论得

$$E = T_n(1+\Delta^2) \pm \sqrt{|V(n)|^2 + 4\Delta^2 T_n^2} \quad (1.11)$$

其中, $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2$ 。

$$\Delta \rightarrow 0, \quad E = T_n \pm |V(n)| = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 \pm |V(n)| \quad (1.12)$$

式(1.12)的物理意义是当可 $k=n\pi/a$ 时,由于周期场的影响,在允许能带之间出现了禁带。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。一维能带理论导出的 $E(k)$ - k 曲线如图 1.1 所示。

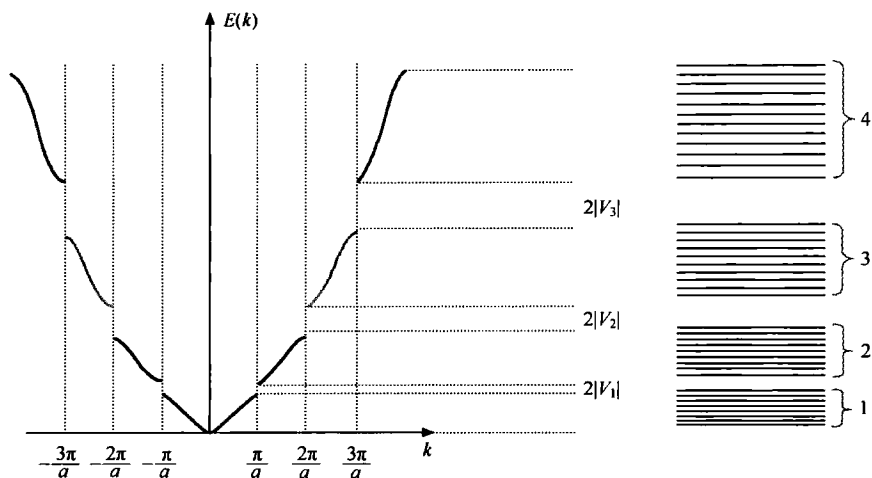


图 1.1 晶体中电子的 $E(k)$ - k 曲线

1.2.3 三维能带理论

前面两节介绍了一维周期场中电子运动的基本特征,然而实际固体是三维的。固体是由大量的原子组成,每个原子又有原子核和电子,原则上说,如果能写出这个多体问题的薛定谔方程,而且求出该方程的解,便可以了解固体的许多性质。固体能带理论首先通过绝热近似将多体问题简化成多电子问题;然后利用哈特里-福克自洽场方法,把多电子问题简化为单电子问题,每个电子是在固定的离子势场以及其他电子的平均场中运动;最后认为所有势场和其他电子的势场是周期性势场,于是简化为周期场中的单电子问题。三维周期场中的单电子问题也只能用各种近似方法求解。通常选取某个具有布洛赫函数形式的完备集合,把晶体的电子态的波函数用此函数集合展开,然后代入薛定谔方程,确定展开式的系数所必须满足的久期方程,据此可求得能量本征值,再依照逐个本征值确定波函数展式系数。以此为基本思想的能带论方法有:平面波方法、紧束缚方法、正交化平面波方法、赝势方法、缀加平面波方法等^[5]。

1. 布洛赫理论与布里渊区

1) 布洛赫理论

布洛赫从 1928 年开始设法解释电子如何能在阳离子的强电场中自由移动。布洛赫的巨大贡献就是用一个周期晶体场来代替自由电子理论的势能常数,并且

找到了薛定谔方程的一个通解,一个具有晶格周期性与每个位置原子波函数相类似的波函数调幅的平面波,即布洛赫波函数

$$\psi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (1.13)$$

布洛赫理论引入两个结果^[6]:

(1) 与其平面波序列一样,布洛赫波在理想晶体内无限地精确重复,尽管有周期场对应的 $u(\mathbf{r})$ 存在,一个布洛赫电子还是像自由电子一样在晶体中自由运动。由此可以解释低温时无缺陷金属晶体的电子高输运性质。

(2) 当处于临界波长和角度时,布洛赫电子受布拉格反射,入射波矢和反射波矢相差一倒格矢,两波函数叠加形成由正弦函数或余弦函数表示的驻波。余弦函数表示的驻波相应自由电子的能量低,正弦函数代表的能量高。这样费米分布的能带被余弦解和正弦解之间的能量间隔分开,形成禁带和允许带。

2) 布里渊区理论

布里渊区划分:由近自由电子近似结果可知,在一维晶体中,当 $k = \pm n\pi/a$ 时,电子产生布拉格反射,从而出现能隙。于是可将 k 空间分区,这些区称为布里渊区。具体的划分方法是:作倒空间中倒格矢的垂直中平分线,由 $k = -\pi/a$ 至 $k = +\pi/a$ 的区域是第一布里渊区; $k = -2\pi/a$ 至 $k = -\pi/a$ 和 $k = \pi/a$ 至 $k = 2\pi/a$ 构成第二布里渊区,其他依此类推,如图 1.1 所示。二维晶体,作倒空间中原点最近邻倒格矢的垂直平分线,由 $k_x = \pm\pi/a$ 和 $k_y = \pm\pi/a$ 围成的正方形区域是第一布里渊区,离原点次近邻的倒格矢的垂直平分线与第一布里渊区围成的区域合起来成为第二布里渊区,其他依此类推,如图 1.2 所示。

三维晶体的布里渊区:面心立方的第一布里渊区是一个截角八面体(十四面体),体心立方的第一布里渊区是一个菱形十二面体(图 1.3)。三维晶体的第二布里渊区很复杂,这里不予讨论。可以证明,所用布里渊区都具有相同的体积。每一布里渊区中的能级数为

$$\frac{(2\pi)^3}{\Omega} \bigg/ \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = N \quad (1.14)$$

其中,分子为布里渊区的体积;分母为每个能级代表点的体积。

在实际晶体中,根据系统动能最小的原则,电子将由能量低的能级向能量高的能级填充。对于一定的 k ,可以画出 k 空间的等能面(球面),二维情况下是等能线,如图 1.4 所示。当能量较低时,波矢远离布里渊区边界,如 1、2 等能线,是以 k 空间原点为中心的圆,具有这些能量的电子与自由电子的行为相同,不受点阵周期场的影响,所以在 k 空间 $E(k)$ - k 关系各方向相同。当能量较高, k 值增大,等能面开始偏离圆形,并在接近布里渊区边界部分向外突出,受点阵影响逐渐显著。此时 dE/dk 比自由电子小,因为在这个区域相同能量间隔下, k 的增量比自由电子大。4、5 等能线与布里渊区的边界相交,处于布里渊区角顶的能级在这个布里渊区中

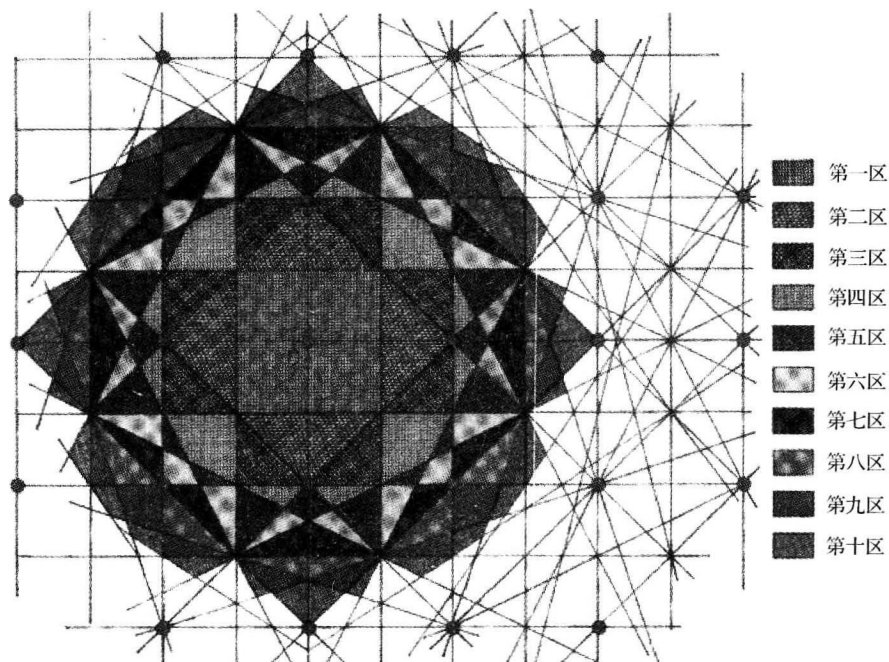


图 1.2 二维正方点阵布里渊区

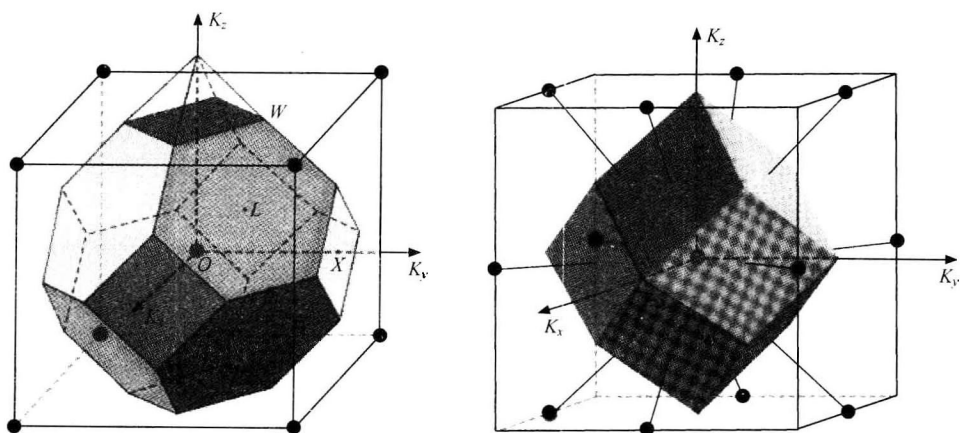


图 1.3 面心立方、体心立方格子第一布里渊区

能量最高。在边界上能量是不连续的,等能面不能穿过布里渊区边界。

在布里渊区边界,有能隙 $2V_n$,它表示禁带宽度,但三维晶体不一定有禁带。例如,图 1.5 中如果第一区 $[10]$ 方向最高能级 A 为 4.5eV ,这个方向能隙为 1eV ,

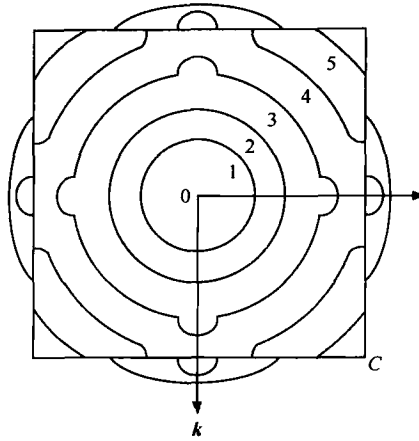
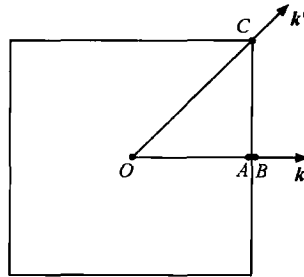
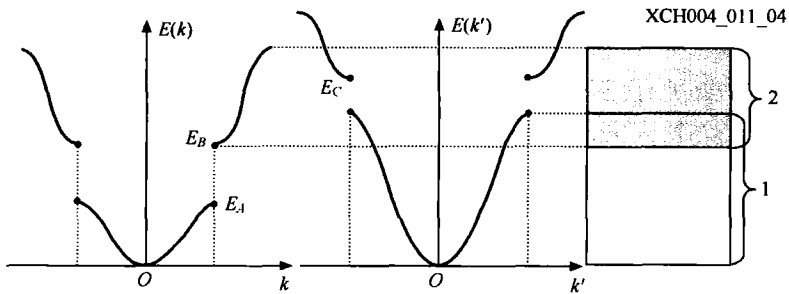


图 1.4 二维正方点阵第一布里渊区的等能线

则第二区最低能级 B 为 5.5eV ；如果 $[11]$ 方向最高能级 C 为 6.5eV ，在这种情况下，整个晶体没有能隙，第一区和第二区的能带是交叠的，如图 1.5(b) 所示。



(a) 第一布里渊区



(b) 交叠的能带

图 1.5 二维正方点阵

布里渊区理论有两个著名的应用。第一个是用来区分金属和绝缘体。在金属

中,所有或大部分的费米面在某种意义上都是近自由电子的,即费米面处在布里渊区内,或处于有几乎相同的能级满的和空的电子状态之间,这是能带部分填充的情况,能带中能量较低的能级被占有,能量较高的能级是空的。在任何能带中,波矢 k 和 $-k$ 的能级有相同的能量,它们的运动方向相反,速度绝对值相等。在未加外电场时,电子的填充状态对空间质点对称分布,费米面如图 1.6 虚线圆所示,电子在晶体中自由运动不会产生电流。如果沿 z 方向施加一个电场,则处于不同状态的电流被电场加速,相当于费米面向 k_x 方向平移 Δk_x ,如图中实圈所示。这种情况下,波数接近 k_x 的电子沿 $+k_x$ 方向的运动就能产生电流,因为实线圆对质点不对称,这些电子没有相应的反向运动的电子与之对应,这表明只有能量接近 E_F 的电子能够成为载流子。这是一个基本的要求,以便允许有一个任意小的电位差产生一个电子流,即有一个在空间上费米分布的小偏心。具有这种能带结构的物质是导体,如 Li、Na、K、Al、Ag、Cu 等都是良导体。由于 Na 的第一布里渊区是半满的,Al 的能隙很小,故允许在前面的布里渊区被完全填满之前开始填充新的布里渊区。

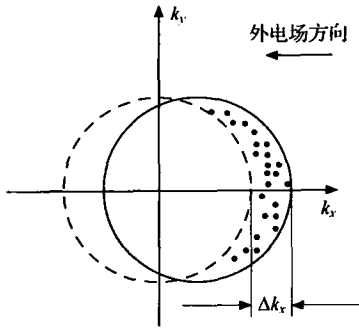


图 1.6 外电场对费米分布的影响

如果没有相应的反向运动的电子与之对应,这表明只有能量接近 E_F 的电子能够成为载流子。这是一个基本的要求,以便允许有一个任意小的电位差产生一个电子流,即有一个在空间上费米分布的小偏心。具有这种能带结构的物质是导体,如 Li、Na、K、Al、Ag、Cu 等都是良导体。由于 Na 的第一布里渊区是半满的,Al 的能隙很小,故允许在前面的布里渊区被完全填满之前开始填充新的布里渊区。

如果不重叠的两个带,第一区是满带,第二区是空带,禁带又比较宽,这时被电场加速的电子遇到能量的陡壁,电子必须从强电场中获得足够的能量超越能隙,才能进入第二区,否则费米面不能发生位移,费米分布仍对 $k=0$ 对称,没有电流产生。具有这种能带结构的物质是绝缘体,如金刚石。

第二个应用是合金相的琼斯理论。休姆-罗瑟里已经从实验上证明具有高价电子的金属,如 Cu、Ag 和 Au 的合金,某些特殊的电子浓度存在着一些合金相。例如,Cu-Zn 合金中具有面心立方(fcc)结构的 α 相电子浓度为 1.38; β 相体心立方(bcc)结构出现的电子浓度为 1.48; γ 相(复杂立方)出现的电子浓度为 1.58; ϵ 相出现的电子浓度为 1.68。琼斯指出,合金化使电子浓度增大时,即费米面的扩展开始接触到布里渊区边界的内部时,填充此区域边界的低能态将储存能量,如图 1.7

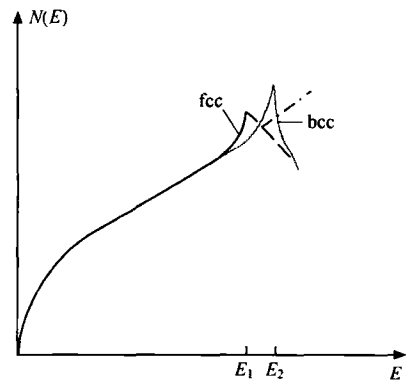


图 1.7 面心和体心立方结构的 $N(E)-E$ 曲线

所示。当能量为 E_1 时状态密度达到极大值, fcc 结构最稳定。但随着电子浓度进一步增加, 必须填充此区域边界的高能态, 这必将导致能量的突然升高, fcc 结构变得不稳定。如果继续增加电子浓度, 必须填充此区域边界的高能态, 费米能迅速增加, 从而形成稳定的 bcc 结构 (bcc 结构晶体间隙空间比 fcc 晶体大, 可以容纳更多的电子)。因此, 对于一个给定的晶体结构, 其最适宜的合金成分是布里渊区刚好填满。由此进行简单的计算就可以解释休姆-罗瑟里相的成分分布。

自由电子和近自由电子近似还有一些不足。自由电子理论错误地给出一个想象的 Na 晶体, 当具有 1mle 的晶格常数时, 它仍是一个导体。近自由电子理论的结果与 1957 年皮帕德的实验结果不符, 即纯铜中费米面已经接近布里渊区边界。

2. 平面波方法^[5]

有很多计算晶体电子能带的方法, 最简单的是平面波方法。周期场中运动电子的波函数是布洛赫波。

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.15)$$

u 是 $\mathbf{R}$ 的周期函数, 可以作傅里叶展开

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_l a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} \quad (1.16)$$

则布洛赫波函数变为

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_l a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_l a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_l)\cdot\mathbf{r}} \quad (1.17)$$

这是平面波的线性组合——自由电子波函数的线性组合。

晶体中薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (1.18)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq 0} V(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (1.19)$$

势能是周期性函数, 也可作傅里叶级数展开。

将用平面波展开的晶体电子波函数代入薛定谔方程得

$$\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_l \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_l)^2 - E(\mathbf{k}) + \sum_m V(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} \right] a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_l) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_l)\cdot\mathbf{r}} = 0 \quad (1.20)$$

此式乘以

$$\frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n)\cdot\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

对整个晶体积分, 利用平面波的正交归一性

$$\frac{1}{N\Omega} \int_{N\Omega} e^{i(\mathbf{K}_m - \mathbf{K}_n)\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{K}_m, \mathbf{K}_n} \quad (1.22)$$

可得本征值方程组

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E(\mathbf{k})\right]a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_n) + \sum_{m \neq n} V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m)a(\mathbf{k}, \mathbf{K}_m) = 0 \quad (1.23)$$

$\mathbf{K}_n$ 取不同的倒格矢, 可得到无限多个类似式(1.23)的方程组。 $a(\mathbf{K}_m)$ 有解的条件是它们的系数行列式必须等于零, 即

$$\det \left| \left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E(\mathbf{k})\right] \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{K}_n} + V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) \right| = 0 \quad (1.24)$$

式(1.24)是无限阶的行列式, 实际计算只能取有限阶的行列式, 如取 200 个平面波, 得到 200 阶的行列式。这必须依靠大型的快速电子计算机来解。

用平面波来做基函数很好, 因为它是本征解。但没有用平面波在全电子势作用下来计算能带的, 原因是它收敛很慢。因在靠近原子核区域, 电子有很大的动量, 而远离原子核的区域, 动量又很小。所以, 用来展开晶体波函数的平面波需要很多。例如 Al 晶体, 估计使用 10^{16} 个平面波也只能保证 1s 态收敛, 而感兴趣的态是靠近费米能级的 3s 和 3p 态。因此必须对平面波法进行修正或对相互作用势作某种程度上的近似, 如正交化平面波法和赝势方法。

3. 紧束缚方法^[5]

原子结合为晶体时, 电子的状态发生了根本性的变化, 电子从孤立原子的束缚态变为晶体中的共有化状态。电子状态变化的大小取决于电子在某原子附近所受该原子势场的作用与其他诸原子势场作用的相对大小。

若电子所处原子势场的作用较其他原子势场的作用要大得多, 如对于原子中内层电子, 或晶体间距较大时, 原子间相互作用较弱; 原子对于价电子的束缚较强, 价电子在格点(原子)附近的概率较大, 近似于孤立原子的运动, 可以用孤立原子波函数的线性组合表示晶体的波函数, 这就是紧束缚理论的思想。

紧束缚理论的实质是把原子间相互作用影响看成微扰的简并微扰方法, 微扰后的状态是 N 个简并态的线性组合, 即用原子轨道 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的线性组合来构成晶体中的电子共有化运动的轨道 $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, 也称原子轨道线性组合法, 简称为 LCAO。

设晶体中第 m 个原子的位矢为 $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$, 若将该原子看做一个孤立原子, 则在其附近运动的电子将处于原子的某束缚态

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)\right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \epsilon_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (1.25)$$

$\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 满足方程 $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$, 为 $\mathbf{R}_m$ 格点的原子势场; ϵ_i 为原子能级。

晶体中电子运动的波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})\right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (1.26)$$