

半导体物理学基础教程

Bandaoti Wulixue Jichu Jiaocheng

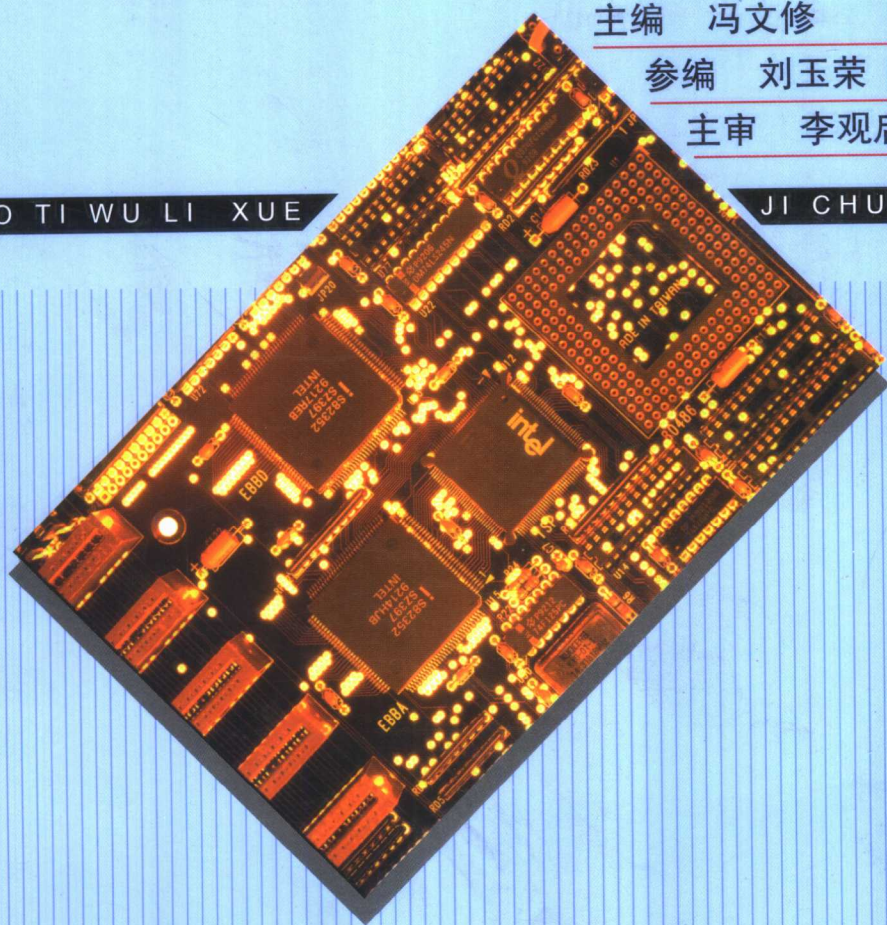
主编 冯文修

参编 刘玉荣 陈蒲生

主审 李观启

BAN DAO TI WU LI XUE

J I CHU J I A O C H E N G



国防工业出版社

<http://www.ndip.cn>

半导体物理学基础教程

主编 冯文修
参编 刘玉荣 陈蒲生
主审 李观启

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书全面地论述了半导体物理的基础知识;比较详细地讨论了半导体中载流子统计分布、半导体的导电性、非平衡载流子、半导体表面及接触界面特性、半导体的光电效应等;综合讨论了半导体的热电、磁电、压阻等物理效应;简要介绍了低维半导体物理前沿学科的一些基本知识。每章后附有练习题。

本书可供半导体器件物理、微电子技术、电子科学与技术、应用物理等工科或以工为主理工结合的专业的本科生作教材;也可供理科相关专业的本科生和研究生及电子类的科技人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

半导体物理学基础教程 / 冯文修主编. —北京:国防工业出版社, 2005. 1

ISBN 7-118-03559-9

I. 半... II. 冯... III. 半导体物理学-教材
IV. 047

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 084778 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

新艺印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 16½ 381 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—5000 册 定价:28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:68428422

发行邮购:68414474

发行传真:68411535

发行业务:68472764

前 言

半导体物理学是半导体器件物理、微电子技术、电子科学与技术等及其他相关专业的基础理论课程,对物理和电子类科学工作者及工程技术人员也是很必要的。半导体物理学是研究半导体物理性质及其普遍规律的一门学科。学习该课程,一般要求具备量子力学、固体物理及热力学与统计物理的前置课程的基础知识。编者在半导体物理学教学实践中,将前置课程中重要的、必须的基本知识贯穿在教学过程中,使学生无需专修那些前置课程也可以直接学习半导体物理学。为适应有关学科专业教学需要和满足读者自学半导体物理学的需要,编写了《半导体物理学基础教程》一书。本教程的特点是:将必须用到的固体物理、统计物理、量子力学的基本知识融合到半导体物理学中。因此,读者只要有高等数学和大学物理的基础知识就可以直接学习本教程而获得半导体物理学的知识。本教程重在基础,结合实用性和先进性,编写力求内容精简、重点突出、概念明确、说理清晰、文句通顺、通俗易懂。

本教程首先概述了必要的半导体晶体结构的基本知识,然后讨论了半导体能带理论的基本知识及常用半导体的能带结构;比较详细地讨论了半导体中载流子的统计分布、半导体的导电性、非平衡载流子、半导体表面及接触界面特性、半导体的光电效应等;综合讨论了半导体的热电、磁电、压阻等物理效应;还简要地叙述了低维半导体物理前沿学科的一些基本知识。讨论中将某些侧重于数学推导的问题,例如薛定谔方程、玻耳兹曼方程、扩散理论和热电子发射理论、杂质能级的电子占据概率等放在附录中,可供有需要的读者参阅。每一章最后还附有练习题。完成本教程的主要教学内容一般需要 80 多学时(实验课时另设)。

本教程可供半导体器件物理、微电子技术、电子科学与技术、应用物理等工科或以工为主理工结合的专业的本科生作教材用;也可供理科类相关专业的本科生与研究生以及物理与电子类的广大师生、科学工作者与工程技术人员作自学参考书。

本教程由冯文修主编。第 1 章~第 3 章、第 6 章、第 7 章及各附录由冯文修编写,第 5 章由陈蒲生编写,第 4 章、第 8 章、第 9 章由刘玉荣编写。李观启审阅了全书,陈蒲生审阅了部分章节并曾做过第 6 章、第 7 章的一些编写工作,均提出了宝贵的意见。由刘恩科、朱秉升、罗晋生等编的《半导体物理学》(国防工业出版社 1994 年第四版),作为全国统编教材,是编写本教程的构思基础,也是编写过程中最主要的参考文献,在此特别要感谢该书作者。在编写中,除某些特殊引用之外,未能一一将参考文献标注,敬请读者及有关作者谅解。由于编者的水平和经验有限,书中难免存在缺点和错误,殷切希望读者指正。

在本教程编写和出版过程中,得到华南理工大学教务处和国防工业出版社的大力协助,在此表示衷心感谢,对其他所有参与过该工作的人士也表示感谢。

编 者

2004 年 2 月

于广州华南理工大学

目 录

第 1 章 半导体晶体结构	1
1.1 晶体结构的基本概念	1
1.2 晶体的结合	6
1.3 晶体中的热缺陷及位错	11
1.4 合金	16
习题	20
第 2 章 半导体能带	22
2.1 电子波函数与薛定谔方程	22
2.2 薛定谔方程在晶体能带中的应用	26
2.3 半导体中电子的运动 导体、半导体、绝缘体的区别	31
2.4 回旋共振及 n 型硅的实验结果	36
2.5 硅、锗和砷化镓能带结构简介	40
2.6 半导体中杂质和缺陷的能级	44
习题	49
第 3 章 半导体中载流子的统计分布	51
3.1 费米分布及玻耳兹曼分布	51
3.2 半导体载流子的统计	55
3.3 本征半导体的载流子浓度	59
3.4 杂质半导体的载流子浓度	62
3.5 杂质半导体载流子浓度及费米能级随温度的变化关系	68
3.6 简并半导体的载流子浓度	73
习题	77
第 4 章 半导体的导电性	79
4.1 半导体的导电原理	79
4.2 载流子的漂移运动 迁移率及散射机构	82
4.3 迁移率与杂质浓度和温度的关系	88
4.4 电阻率及其与杂质浓度和温度的关系	93
4.5 玻耳兹曼方程 电导率统计式	96
4.6 强电场下热载流子及耿氏效应	99
习题	105
第 5 章 非平衡载流子	107
5.1 非平衡载流子与准费米能级	107
5.2 非平衡载流子寿命	111

5.3 非平衡载流子复合	113
5.4 陷阱效应	119
5.5 非平衡载流子的扩散	122
5.6 载流子既漂移又扩散的运动 爱因斯坦关系	126
5.7 连续性方程	128
习题	134
第6章 半导体表面及接触界面特性	136
6.1 半导体表面态	136
6.2 表面电场效应	138
6.3 金属与半导体接触的物理特性	146
6.4 金属与半导体接触的电流—电压特性	151
6.5 MIS 结构的电容—电压特性	156
6.6 Si—SiO ₂ 系统的性质	163
6.7 异质结能带特性	167
习题	171
第7章 半导体的光电性质及光电效应	173
7.1 半导体的光吸收	173
7.2 半导体的光电导	178
7.3 半导体的光生伏特效应	185
7.4 半导体发光及半导体激光	188
习题	193
第8章 半导体的热电、磁电及压阻效应	194
8.1 半导体热传导和热电效应	194
8.2 半导体的霍耳效应、磁阻效应及热磁效应	201
8.3 压阻效应	210
习题	214
第9章 低维半导体物理简介	216
9.1 半导体超晶格	216
9.2 低维半导体结构中的电子输运	222
9.3 低维半导体电子器件	227
习题	233
本章参考文献	234
附录1 薛定谔方程的建立及其在一维周期势场模型下的解	235
附录2 杂质能级被电子占据的概率	241
附录3 玻耳兹曼方程的建立及电导率的统计理论	244
附录4 扩散理论及热电子发射理论	250
附录5 常用物理常数和能量表达变换表	255
附录6 硅、锗和砷化镓半导体性质表	256
参考文献	257

第1章 半导体晶体结构

世界是由物质组成的,从物质存在的形式可分为固体、气体、液体、等离子体和超固体。而物质表现于对电流的传导能力有所不同,有的物质容易传导电流称之为导体,有的物质却难于传导电流称之为绝缘体。世界物质众多,必有另一类物质对电流的传导能力介于导体和绝缘体之间,称这类物质为半导体。导体的电导率 σ 在 $10^5\text{S/cm} \sim 10^6\text{S/cm}$ 范围,绝缘体的 σ 在 $10^{-10}\text{S/cm} \sim 10^{-15}\text{S/cm}$ 范围,而半导体的 σ 在 $10^{-10}\text{S/cm} \sim 10^5\text{S/cm}$ 之间。半导体还有其独特的性能: σ 随温度灵敏变化,通常还具有负阻温度特性; σ 随光照灵敏变化; σ 随杂质以及晶格的完整性灵敏变化等。半导体具有这些独特的性能与其微观结构密切相关。

目前应用最广研究最多的是硅、锗元素半导体和 III-V 族化合物半导体,而这两类半导体都必须是固体单晶。本章简要地讨论固体物理学中的晶体结构的基本概念,从而认识常用半导体的晶体结构,为深入学习半导体物理的知识打下必要的基础。

1.1 晶体结构的基本概念

1. 空间点阵和晶格

固体可以分为两大类,即晶体和非晶体。晶体是由原子(或离子、分子等)有规则地重复排列而成的,并具有规则的多面体外形;非晶体不具有规则的对称性。晶体是固体物理学研究的主要对象,晶体的宏观特征是具有规则而对称的多面体外形,如图 1-1 所示。围成多面体的面称为晶面;晶面与晶面之间的交线称为晶棱;交线互相平行的晶面(如 a 、 b 、 c 晶面)的组称为晶带;互相平行的晶棱的共同方向称为带轴,如图 1-1 中 k 所示。

构成晶体的质点(指原子、离子、分子或原子集团(基元))作有规则的重复排列便构成了晶体。把构成晶体空间结构的质点的重心(几何点)称为结点(也称为格点);构成晶体结点的集合称为空间点阵。在点阵中可以用平行的直线连接起来构成网络称为晶格,如图 1-2 所示。值得注意的是,点阵并不表示具体的晶体结构,当在点阵的结点位置上放入某种原子、分子、离子或基元,即成为某种物质的晶体结构。因此晶格是为了方便描述

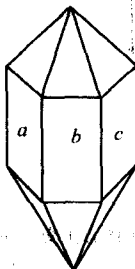


图 1-1 晶体的外形

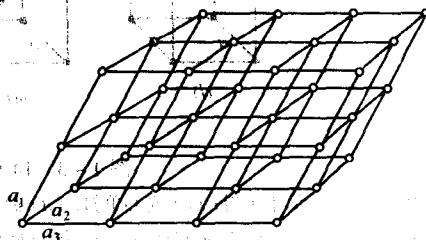


图 1-2 晶格(网络)

以及研究晶体结构而抽象出来的一种几何形状。

2. 晶格原胞

根据晶体的具体结构,可以将晶格分为两大类:

(1) 布喇菲格子—晶体由完全相同的一种原子组成,结点和原子重合。其特征是:每一个原子的周围情况(几何形状或物理性质)都相同。

(2) 复式格子—晶格基元由两种以上原子组成,每种原子各构成同样的晶格,但彼此有一相对位移,亦即由若干相同的布喇菲格子互相套构而成。

晶体的基本特征是晶格的周期性,整个晶体的结构可看作是由结点沿空间三个不同方向(如 a_1, a_2, a_3)各按一定的距离周期性地平移而构成,如图 1-2 所示。通常将每平移一定的距离称为晶格的周期,一般来说三个方向上周期是各不相同的。由于晶格的周期性,在晶格中可以选取一定的单元将这一单元重复地不断平移一周期或 a_1, a_2 , 或 a_3 即构成整个晶体,将这样的重复单元称为原胞(或称晶胞)。

晶格原胞的形状可以用其平行六面体和三边之长 a, b, c 及交角 α, β, γ 来表示,如图 1-3(a)所示。按坐标系的特点可以将晶胞分为 7 个晶系,14 种布喇菲晶格原胞,如图 1-3 所示。7 个晶系分别为三斜晶系(见图 1-3(a));单斜晶系(见图 1-3(b), (c));正

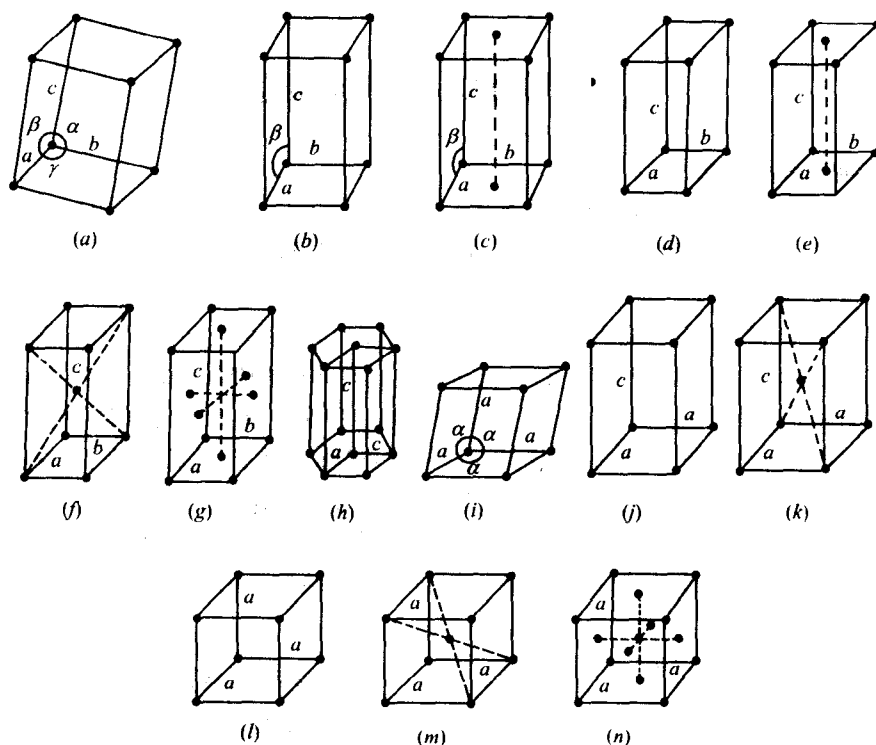


图 1-3 14 种布喇菲晶胞

(a) 简单三斜; (b) 简单单斜; (c) 底心单斜; (d) 简单正交; (e) 底心正交; (f) 体心正交; (g) 面心正交;
(h) 六方; (i) 三方; (j) 简单四方; (k) 体心四方; (l) 简单立方; (m) 体心立方; (n) 面心立方。

交晶系(见图 1-3(d),(e),(f),(g));三方晶系(见图 1-3(i));四方晶系(见图 1-3(j),(k));六方晶系(见图 1-3(h));立方晶系(见图 1-3(l),(m),(n))。

原胞的选取可以是任意的,如图 1-4 所示。在一个平面晶格中,可以选图中的 1,2,3 或 4 等作为原胞。但是合理的选择原胞的方法主要有两种:

(1) 固体物理学原胞 按周期性选取。原胞是最少的重复单元,结点在顶角上,内部和面上不含其他结点。

(2) 结晶学原胞 除按周期性外还根据晶胞的特殊对称性来选取,原胞不一定是少的重复单元,结点不仅可以在顶角上,在体心或面心都可以有结点(见图 1-3(n))。表示一个面心立方晶格,属结晶学原胞。原胞的边长为一个周期,用 a “基矢”来表示。“基矢”的方向就是晶轴方向,晶轴的周期则是“基矢”的大小,通常称为晶格常数 a (或点阵常数)。

常用元素半导体 Si 和 Ge 的晶体结构属于金刚石型结构。Ⅲ ~ u 族化合物半导体如 GaAs 的晶体结构属于闪锌矿型结构,而金刚石结构和闪锌矿结构都可以归属为面心立方晶格结构。金刚石结构的结晶学原胞是立方体,顶角均有结点,每个面心还有一个结点以及每对角线的 1/4 处还有一个结点,如图 1-5(a)所示。金刚石结构的固体物理学原胞是一个正四面体,如图 1-5(b)所示,结点均在顶角上,原胞内或面上没有结点。

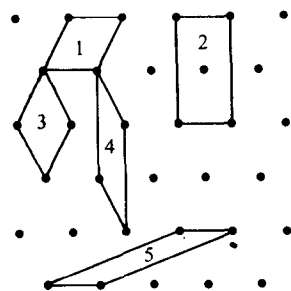


图 1-4 原胞选取的任意性

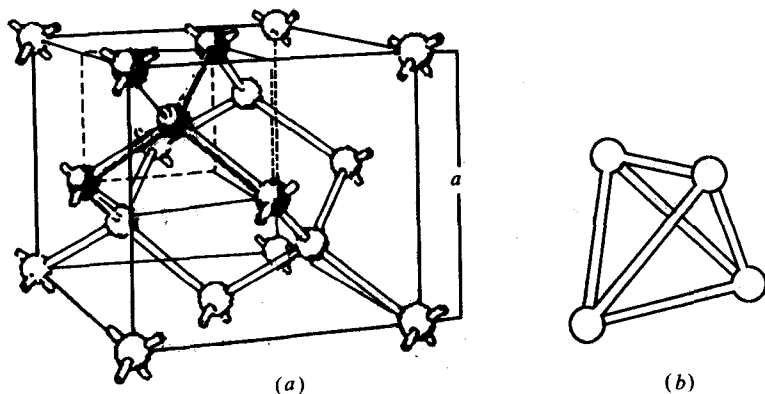


图 1-5 金刚石结构的结晶学原胞和固体物理学原胞

(a) 结晶学原胞; (b) 固体物理学原胞。

3. 晶列指数和晶面指数

在一个晶格结构中通过任意两个结点的连线称为晶列,因此通过任何一个结点可作无限多晶列。把平行于某一晶列的所有晶列的组合称为晶列族,如图 1-6 所示。同样在一个晶格结构中通过任意不在同一晶轴上的三个结点都构成一个平面称为晶面,通过任何一个结点可作无限多个晶面。把平行于某一晶面的所有晶面的组合称为晶面族,一晶面族的晶面互相间不仅平行而且等距。晶列和晶面的特征取决于它们在结晶学坐标系中的取向。所以无论是晶列还是晶面的标示方法都可以用固体物理学原胞基矢坐标和结晶

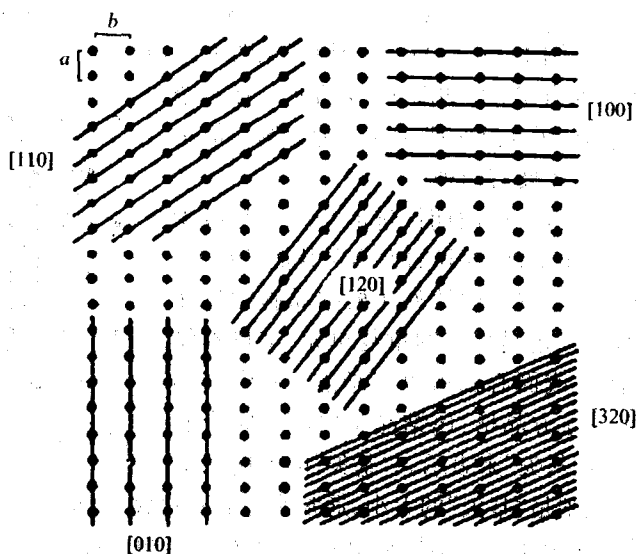


图 1-6 晶列和晶列族

学原胞基矢坐标来表示。下面分别加以说明。

1) 晶列的标示方法

(1) 用固体物理学原胞基矢来表示:从原点 O (任一结点) 到另一结点 A 的位矢 R_l , 如图 1-7 所示, 可表示为

$$R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$$

式中: a_1, a_2, a_3 为固体物理学原胞基矢坐标单位矢量; l_1, l_2, l_3 为简约互质整数。

用来表示晶列 OA 取向的晶列指数, 标示为 $[l_1 l_2 l_3]$ 。

(2) 用结晶学原胞基矢来表示:从原点 O 到结点 A 的位矢 R 为

$$R = m'a + n'b + p'c$$

其中, a, b, c 分别为固体物理学原胞三个坐标轴基矢; m', n', p' 为有理数, 可化为三个互质整数 m, n, p , 并使 $m':n':p' = m:n:p$ 。用符号 $[m n p]$ 表示 OA 晶列取向的晶列指数。图 1-6 表示了几组不同的晶列族的晶列指数。

2) 晶面的标示方法

(1) 用固体物理学原胞基矢为坐标轴来表示。

设 $\Omega a_1, S a_2$ 和 $t a_3$ 为某一晶面的截距, 如图 1-8 所示。 n 是晶面法线方向的单位矢量, $\cos(a_1 \wedge n), \cos(a_2 \wedge n), \cos(a_3 \wedge n)$ 为晶面法线的方向余弦。若以 a_1, a_2, a_3 为天然的长度单位, 则有

$$\Omega \cos(a_1 \wedge n) = D$$

$$S \cos(a_2 \wedge n) = D$$

$$t \cos(a_3 \wedge n) = D$$

其中 D 是晶面离开原点的距离。所以有

$$\cos(a_1 \wedge n) : \cos(a_2 \wedge n) : \cos(a_3 \wedge n) = \frac{D}{\Omega} : \frac{D}{S} : \frac{D}{t} = \frac{1}{\Omega} : \frac{1}{S} : \frac{1}{t}$$

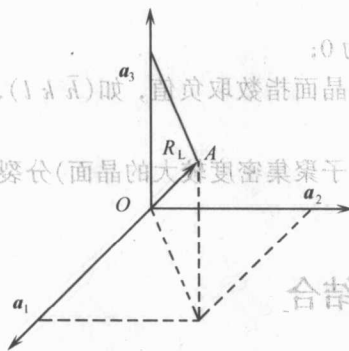


图 1-7 晶面 OA 的位矢

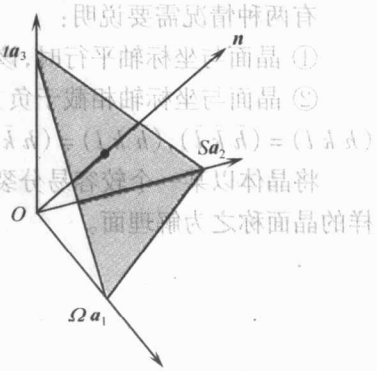


图 1-8 晶面在坐标轴上的截距

假设 $a_1/h_1, a_2/h_2, a_3/h_3$ 为该晶面族中最靠近原点的晶面的截距, 其中 h_1, h_2, h_3 必为整数, 所以

$$\Omega = n(a_1/h_1) \quad S = n(a_2/h_2) \quad t = n(a_3/h_3)$$

因而

晶面指数 h_1, h_2, h_3 为互质整数并用以表示该晶面的法线方向, 即该晶面的指数表示为 (h_1, h_2, h_3) 。

由以上分析得到求晶面指数的方法: 将晶面截距倒数之比简约为互质整数之比, 所得的互质整数即为晶面指数。

(2) 用结晶学原胞基矢为坐标轴来表示。同样可以证明, 某一晶面的坐标轴的截距的倒数可以化为互质整数 h, k, l (称为密勒指数) 来表示晶面的取向, 用符号 (h, k, l) 来表示晶面。图 1-9 表示立方晶体中一些重要晶面的晶面指数。

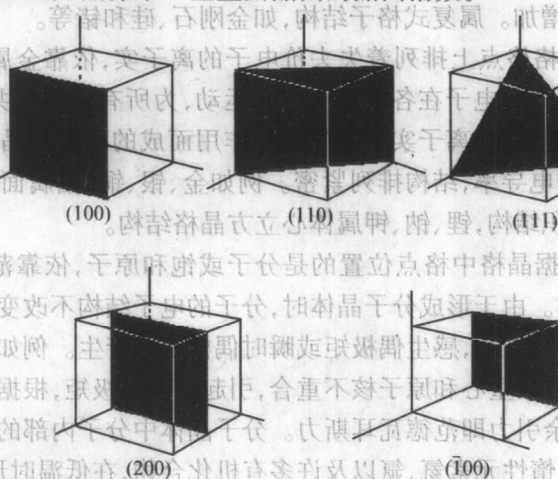


图 1-9 立方晶体中一些重要晶面的晶面指数

有两种情况需要说明:

- ① 晶面与坐标轴平行时,该坐标的晶面指数为 0;
- ② 晶面与坐标轴相截于负方向时,该坐标的晶面指数取负值,如 $(\bar{h} \ k \ l)$,并且有 $(h \ k \ l) = (\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l})$, $(\bar{h} \ k \ l) = (h \ \bar{k} \ \bar{l})$ 等。

将晶体以某一个较容易分裂的晶面(通常是原子聚集密度较大的晶面)分裂开来,这样的晶面称之为解理面。

1.2 晶体的结合

1. 晶体的分类

认识了有关晶体的几何结构还必须认识晶体结构的物理本质。晶体中的质点能够结合成具有一定几何形状结构稳定的晶体,是由于质点之间的互相作用。结合成晶体的力决定于原子的性质,而原子的性质与原子外壳层的电子数有关,有时也和其内层电子数有关,因此晶体的结合力同原子的结构有关系。

按原子结合力的性质可分晶体为四种类型:

(1) 离子晶体 正负离子交替排列在晶格格点上,依靠离子键结合成的晶体称为离子晶体。离子的键合力即是异性离子的静电库仑力维持质点的平衡,整个晶体是电中性的。晶体中原子的电子壳层被填满,结合力较强,所以熔点、沸点高,挥发性低和具有不可压缩性。晶体的导电性弱,高温时离子可以导电,电导率随温度增高而增加,属复式格子结构,例如 NaCl(类简立方)、CsCl(类体心立方)和 ZnS(类金刚石,面心立方)等。

(2) 原子晶体 晶格格点上交替排列的是原子,并依靠共价键结合成的晶体称为原子晶体。结合成晶体时相邻原子的相似壳层相重叠,即价电子为相邻原子所共有。这种价电子云集中在两原子中间,分布的能量最低,电子可看做受到这两个原子正电中心的吸引,这样电子组成了共价键。在量子力学中这种键力属于交换力。共价键结合也很稳定,具有高的力学性质,例如高熔点,高沸点和低挥发性。在低温时电导率很低,当温度增高或加入杂质时,电导率增加。属复式格子结构,如金刚石、硅和锗等。

(3) 金属晶体 晶格格点上排列着失去价电子的离子实,依靠金属键结合成的晶体称为金属晶体。金属晶体价电子在各离子实之间运动,为所有离子所共有。金属之结合就是靠共有化状态的价电子和离子实之间的相互作用而成的。金属晶体结合牢固,硬度高,熔点高,并有极高的电导率,结构排列紧密。例如金、银、铜、铝属面心立方晶格结构,铍、镁、锌、镉属立方密积结构,锂、钠、钾属体心立方晶格结构。

(4) 分子晶体 占据晶格中格点位置的是分子或饱和原子,依靠范德瓦耳斯力结合成的晶体称为分子晶体。由于形成分子晶体时,分子的电子结构不改变,分子间的相互作用通过分子的永久性电偶极矩,感生偶极矩或瞬时偶极矩而产生。例如对于非极性分子,由于原子核的振动,电子云重心和原子核不重合,引起瞬时偶极矩,根据玻耳兹曼统计,引力大于斥力,故存在净余引力即范德瓦耳斯力。分子晶体中分子内部的结合力较强,但分子之间结合力则较弱。惰性元素氮、氩以及许多有机化合物,在低温时形成分子晶体。值得注意的是,并非所有晶体都可以严格地区分属于上述四种类型晶体中的某一种。一种晶体可以具有几种结合方式,结合的方式和原子结构有关系。

2. 晶体的结合

尽管不同类型的晶体其结合力的性质不相同,这是矛盾的特殊性,但也具有共同性。例如各种晶体都有一定的熔点、热膨胀系数、弹性形变、比热、等等。虽然在数量上不同,但是其共通性说明了晶体质点的相互作用在定性上具有共同的一面:表现为质点间相互作用力和能量随质点间距离的变化关系存在着普遍的规律,原子能够组成晶体是排斥作用和吸引作用相互矛盾的结果。远程的吸引作用来自异性电荷间的库仑引力;近程的排斥作用来自同性电荷间的库仑斥力和泡里原理引起的斥力。晶体结合的强度一般由结合能来表示。所谓结合能是指把晶体拆散成单个原子或分子所需的功或把单个原子或分子结合成晶体所放出的能量。结合能单位为千卡/克分子(1千卡 = 4.1868kJ)或 eV/分子(或原子)。一般两个原子间距为 r 的相互作用能的形式为

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (1-1)$$

式中: a, b, m, n 是特征常量,第一项是吸引能,第二项是排斥能。不同的晶体 m 和 n 的值不相同,例如离子晶体 $m=1, n=5 \sim 9$; 金属的 $m=1, n=3$ 。已知互相作用能的形式为 $u(r)$ 时,互相作用力可以写为

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr} \quad (1-2)$$

当 $f(r) < 0$ 时为引力;当 $f(r) > 0$ 时为斥力。在平衡时(则 $r = r_0$ 时)引力和斥力相互抵消,即

$$f(r_0) = -\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (1-3)$$

当 $r = r_m$ 时,有效外力为最大,即

$$\left. \frac{df(r)}{dr} \right|_{r=r_m} = -\left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r=r_m} = 0 \quad (1-4)$$

由式(1-3)可求出平衡距离 r_0 ,及由式(1-4)可求出有效吸引力最大时的距离 r_m 。图 1-10 表示了把原子拉开到无限远时,相互作用力和作用能随距离的变化过程。图中 D 的大小表示把原子拉开到无限远处所需的功。图中所示的相互作用特性是一种普遍的规律,为各种晶体所共有。不同的晶体其变化规律在定性上是一致的,但在定量上并不相同。

对三维情况,晶体系统的总能量可看做对各质点相互作用能之和。设 N 为晶体的总质点数, $u_{ij} = u(r_{ij})$ 是第 i 和第 j 个质点的相互作用能,即第 i 个质点与所有其他质点的相互作用能为

$$u_i = \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij})$$

求和时应除去 $j = i$ 的项。那么总的相互作用能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad i \neq j \quad (1-5)$$

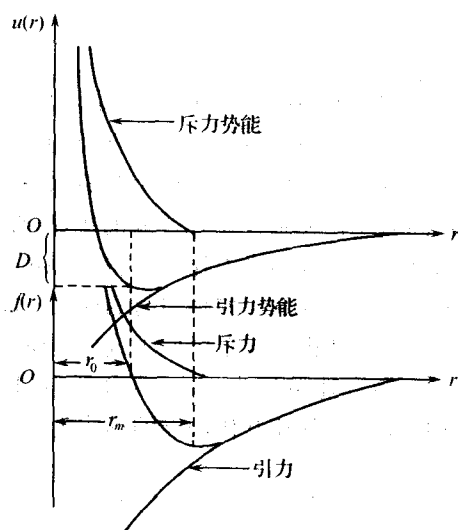


图 1-10 将原子拉开无限远时,相互作用力和作用能随距离的变化过程

式(1-5)中之所以出现因子 $1/2$, 是由于相互作用是在一对质点之间发生的, 求和出现两次。由于晶体中所包含的质点数 N 很大, 可以忽略表面效应(即表面质点和内部质点所处的情况没有差别), 故每个质点与晶体中所有其他质点的相互作用是相同的, 亦即 u_i 与 i 无关, 因此式(1-5)可以写为:

$$U = \frac{1}{2} N u_i = \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \quad (1-6)$$

由式(1-6)算得的结果, 晶体总的相互作用能常常可以表达为相邻原子间距离 r 的函数 $U(r)$, 这种总的相互作用能, 又常称为晶体的结合能。上述仅是就如何由双原子之间相互作用的模型来计算结合能, 但在实际计算各种晶体的结合能时, 往往不一定能用双原子模型来进行计算, 而是可以取用不同的特殊方法来计算。作为例子, 这里讨论在 $T = 0\text{K}$ 时离子晶体的结合能。

离子晶体的结合能主要决定于静电库仑力。根据维恩—马德隆的假设: 每一离子(电子云分布)是球对称的, 并以离子作为组成晶体的基本单位, 即不考虑离子的内部结构, 两离子间的相互作用力和势能($T = 0\text{K}$ 时的静止情况)分别表示为

$$f(r) = -\frac{z_1 z_2 q^2}{r^2} + \frac{a_s}{r^S} \quad (1-7)$$

式中: z_1 和 z_2 是离子的价数, 并满足 $r = \infty$ 以及 $r = r_0$ 时 $f(r) = 0$; q 为电子电荷; r 为距离; S 为整数。

$$u(r) = \int_n^{\infty} f(r) dr = -\frac{z_1 z_2 q^2}{r} + \frac{a_s}{(S-1)r^{S-1}} \quad (1-8)$$

也可以写为

$$u(r) = -\frac{z_1 z_2 q^2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (\text{其中: } b = \frac{a_s}{S-1}, S-1 = n) \quad (1-9)$$

式中:第一项可看做点电荷的库仑能;第二项可看做包括电子间的排斥能和泡利原理所引起的斥力势能。根据晶体结合的普遍规律,互作用势能等于各对离子互相作用势能的总和,即

$$U = \frac{1}{2} N u_k = \frac{N}{2} \sum_i' u(r_{1i}) \quad (1-10)$$

式中: N 是离子数; u_k 为某一离子与所有其他离子间的互作用能; $\sum'$ 表示 $i \neq 1$ 的所有项相加。

所以

$$U = -\frac{N}{2} \sum_i' \left\{ \pm \frac{z_1 z_i q^2}{r_{1i}} - \frac{b(z_i)}{r_{1i}^n} \right\} \quad (1-11)$$

正负号由离子电荷符号来决定。令 R 为离子间最短的距离,即 $r_{1i} = a_i R$ (R 看做变量)。得到

$$U = -\frac{N}{2} \left\{ \frac{z_1 q^2}{R} \sum_i' \left(\pm \frac{z_i}{a_i} \right) - \frac{1}{R^n} \sum_i' \frac{b(z_i)}{a_i^n} \right\}$$

再令

$$\sum_i' \frac{b(z_i)}{a_i^n} = B$$

对两种离子

$$z_1 \sum_i' \pm \frac{z_i}{a_i} = \alpha z_1 z_2$$

式中: $\alpha = \sum_i' \pm \frac{1}{a_i}$ 称马德龙常数。

所以

$$U = -\frac{N}{2} \left(\frac{\alpha z_1 z_2 q^2}{R} - \frac{B}{R^n} \right) \quad (1-12)$$

当离子晶体处于平衡状态时,假设 R_0 是平衡时最近离子间的距离,即晶格常数。又因为平衡时结合能取得极值:由 $[\partial U(R)/\partial R]_{R_0} = 0$ 可以求得

$$B = \frac{\alpha z_1 z_2 q^2}{n} R_0^{n-1} \quad (1-13)$$

将式(1-13)代入式(1-12)得到平衡时各对离子间相互作用势能的总和

$$U_0 = -\frac{N}{2} \frac{\alpha z_1 z_2 q^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1-14)$$

平衡时的体弹性模量为

$$K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (1-15)$$

而晶体体积 $V = \beta N R_0^3$ 其中 β 为与结构相关的常数。故有

$$K = \frac{1}{9\beta R_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \quad (1-16)$$

由式(1-12) 可求得

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0} = + \frac{N}{2} \frac{\alpha z_1 z_2 q^2}{R_0^3} (n-1)$$

将上式代入式(1-16), 并利用式(1-13)。可得

$$n = 1 + \frac{18\beta R_0^4}{\alpha z_1 z_2 q^2} K \quad (1-17)$$

α 和 β 可由晶体的几何结构算出, R_0 可由 X 射线实验测定, K 也可以由实验得到, n 可由实验数据代入式(1-17)算出, 对多数的离子晶体 n 在 5~9 之间。表 1-1 列出了几种离子晶体的 K 和 n 及结合能 U_0 的计算值和实验值。

表 1-1 几种离子晶体的 K 和 n 及结合能 U_0 的计算值和实验值

晶体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
$K/(\times 10^{-12}\text{Pa})$	2.40	1.99	1.51	1.74	7.76
n	7.9	8.41	8.33	9.62	5.4
$U_0/(\text{千卡/克分子})$	180.4	171.7	160.8	164.4	819
$U_0^*/(\text{千卡/克分子})$	182.8	173.3	166.4	164.4	851
注: U_0^* 为结合能实验值					

需要指出的是, 当晶体结合能 $U(r)$ 已知时, 便可以算出晶体的某些物理特性。

(1) 晶体常数 当质点结合成稳定的晶体时, 结合能 $U(r)$ 为极小, 因此由 $U(r)$ 的极小条件

$$\left.\frac{\partial U(r)}{\partial r}\right|_{r=r_0} = 0 \quad (1-18)$$

解得 r_0 为晶格常数。

(2) 压缩系数 根据热力学, 晶体的压缩系数定义为

$$k = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1-19)$$

式中: V 为晶体体积, P 为压力。

P 与 V 的关系为

$$P = - \frac{\partial U}{\partial V} \quad (1-20)$$

所以

$$K = \frac{1}{k} = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \quad (1-21)$$

K 称为体弹性模量。当 $T=0\text{K}$ 时, 晶体的平衡体积为 V_0 , 在这种情况下

$$K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V=V_0} \quad (1-22)$$

(3) 抗张强度 晶体所能负荷的最大张力, 叫抗张强度。负荷超过抗张强度时, 晶体

会断裂。若晶体所受的张力使两原子之间距离正好在相互作用力曲线的极小值处,即当 $r = r_m$ 时,如图 1-10 所示,则所受的张力就达到了最大允许的程度,超过此程度,就使两原子间所受的张力超过最大张力而分裂。设与 $r = r_m$ 时,对应的体积为 V_m ,则由式(1-20)可以算出抗张强度为

$$-P_m = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_m} \quad (1-23)$$

又由式(1-20)看出 P 为 V 的函数,当 $V = V_m$ 时, P 为极大,故 P_m 可由下式求出:

$$-\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = 0 \quad (1-24)$$

由此式可算出 V_m 的数值,代入式(1-20)即可算出 P_m 。

1.3 晶体中的热缺陷及位错

1. 热缺陷

假设 $T = 0K$ 时原子静止在格点处于平衡位置上。原子是有规则地顺序排列在格点上构成晶体,这种有规则的周期性排列是十分完整的一种理想情况。然而,实际的晶体由于 $T \neq 0K$,原子可以在晶格的平衡位置上做热振动而产生热缺陷,或者由于杂质的存在以及位错等都使晶体的周期性受到破坏。晶体中的一切非周期性结构都称为晶体缺陷或称晶体的不完整性。缺陷的存在影响晶体的许多性质,例如晶体的强度、导电性、对光的吸收作用等。许多物理性质如原子在晶体中的扩散就是通过缺陷的运动而进行的。根据涨落理论,晶体中在格点平衡位置做热振动的原子的能量是有起伏的。当某原子的能量起伏足够大时,它能脱离格点跑到邻近晶体的空隙中去,并在失去多余的能量后就被束缚在那里而成为间隙原子,而原来的位置则成为空格点或空位,如图 1-11 所示。这种缺陷在晶体中的数量强烈地依赖于温度故称之为热缺陷。热缺陷属于点缺陷,热缺陷主要有下面三种情形。

(1) 弗仑克尔缺陷 原子脱离格点后,同时形成空格点和间隙原子,空格点数等于间隙原子数,这称为弗仑克尔缺陷,如图 1-11 所示。

(2) 肖脱基缺陷 原子从内部跑到表面以外的一个正常格点位置上构成新的一层,其原来位置成为一个空格点。实际过程是表面上先有一原子跑到表面以外另一层上的正常格点位置上,所形成的空格点由热运动扩散到内部去。这样在晶体中只有空位而不存在间隙原子,这称为肖脱基缺陷,如图 1-12 所示。

(3) 间隙原子 晶体表面上的原子跳到晶体内部晶格的间隙位置上,晶体内部只有间隙原子。一般来说三种热缺陷都可能同时存在,但当晶格结构比较紧密时,原子不容易进入晶体间隙位置,这时形成肖脱基缺陷的可能性很大。

2. 位错

晶体中还有线缺陷和面缺陷等,其中一个重要的线缺陷就是位错。位错是晶体中已滑移区域和未滑移区域的交界线。所谓滑移就是当晶体受到应力作用时晶体会发生形