

功 能 材 料

田 蔚 编著

北京航空航天大学出版社

功 能 材 料

田 蔚 编著

北京航空航天大学出版社

(京)新登字 166 号

图书在版编目(CIP)数据

功能材料/田蔚编著. —北京:北京航空航天大学出版社,1995.7

ISBN 7-81012-556-7

I. 功… II. 田… III. 工程材料,特种性能 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 03792 号

内 容 简 介

功能材料是材料工程中最活跃的领域。广泛应用于电子、激光、红外、超声、固态记忆、能源和计算机技术以及其它高技术工程中(航空、航天等)。

本书共分七章,主要内容为:简明地介绍了能带、半导体和晶体缺陷等相关理论入门;由浅入深地分别描述了电、磁、介电、光、能源转换功能材料物理性能及其主要材料的应用;概括地讨论了智能材料(包括形状记忆、电流变体等机敏材料)及其未来的发展。每章均备有练习题和主要参考文献供读者选用和查阅。

本书可作为非功能材料专业的研究生、教师和本科高年级学生的教科书。也可以作为有关设计、管理等方面科技人员的参考书。

●书 名: 功 能 材 料

GONGNENG CAILIAO

●编 著 者: 田 蔚

●责任编辑: 曾昭奇

●出 版 者: 北京航空航天大学出版社

●印 刷 者: 朝阳区科普印刷厂

●发 行: 新华书店总店科技发行所

●经 售: 北京航空航天大学出版社发行科
全国各地新华书店

●开 本: 787×1092 1/16

●印 张: 16

●字 数: 407 千字

●印 数: 1500 册

●版 次: 1995 年 8 月第一版

●印 次: 1995 年 8 月第一次印刷

●书 号: ISBN 7-81012-556-7/TB·056

●定 价: 12.60 元

前 言

1991 年海湾战争中美国激光制导炸弹的绝妙表演,代表了美国高技术发展的一个侧面。美国之所以具有这样高的技术,其原因之一是多年来投巨资进行功能材料研究的结果。从而也说明了功能材料的重要性。

种类繁多的功能材料正在从各方面进入科技、社会生活各领域,进入家庭。激光唱片、微机及其软、硬盘都有功能材料的贡献。今天的材料专家不仅要懂得材料强度,还要懂得材料物理性能;很难想象未来的工程技术管理人员对功能材料一无所知。

当前材料发展趋势可以归纳为以下几个特点:复合化,多功能化,智能化,低维化和设计、材料、工艺一体化。材料通过复合得到新的功能或使之多功能化,甚至智能化。一体化的进程要求设计者、材料工艺人员都要懂得一些材料功能化的原理。

近几十年来人类在研究结构材料取得极大成就的同时,特别注意对具有特殊物理、化学或生物特性材料的研究,即注重了功能材料的研究,从而研制一批“机敏材料”或“智能材料”(系统)。智能化不仅表现为器件,也表现为结构的智能化,飞机智能蒙皮的研制就是一例。有人把智能材料的研制视为现代炼丹术,实为对材料科学的挑战。我国高等工科院校材料科学的教育,除功能材料等有关专业外,大都局限于结构材料,这种局面应改变。本书试图在这方面做些尝试。

社会主义市场经济为人才交流创造了机会,同时也使人才流动更具竞争性。要求人才知识面宽,有更大适应性。把材料的知识面扩展到功能材料领域,这是未来材料的发展,特别是智能复合材料发展的需要,也是材料人才市场的呼唤。

北航金属材料与热处理专业于 1986 年就开设了功能材料(不含聚合物)选修课。本书是在原讲义的基础上改编的。主要服务于非功能材料专业的各方面读者。本书以程守洙、江之永编的大学《普通物理》为基础,以一般材料课为前修课,按材料的主要使用功能分类,对科技领域应用较广的主要功能材料,如电导体功能材料,磁功能材料,电介质材料,光功能材料(含红外、电光、磁光、光纤等),能量转换材料以及形状记忆材料和电流变体材料等进行了介绍。

本书编写时适当加强了理论基础,在第一章介绍了能带理论、半导体和晶体结构的不完整性。为了便于理解各类功能材料的特殊作用,还在相关部分补充阐述了有针对性的理论。理论联系实际是本书另一特色。书中对各类功能材料的代表都举出相关的应用实例,以帮助认识其功能原理。光技术在科技领域的地位不

断加强,编者注意了这种势态,加强了光功能材料的比重。本书追踪材料发展趋势,适当地介绍了低维材料。智能材料是刚刚开始研制的,还远没有工程化,但它代表未来材料的发展。为此在书的最后一章对它作了介绍,可根据实际情况决定讲授与否。各章都附有练习题和主要参考书,分别可供练习和进一步提高选读。本书编写时各章都给以足够的信息量,以便使不同的读者有更大选择余地。

本书编写过程中受到多方的支持和帮助。编者作为访问学者工作过的美国 Virginia Tech 材料工程系教授 S. B. Desu 赠给编者参考书。清华大学桂治轮和张中太二位专家认真地审阅了书稿,提出不少中肯的意见。在此,编者一并表示衷心地感谢。

由于本书信息量大,编写时间紧,内容一定有不妥或疏漏之处,敬请读者批评指正。

编 者

1994 年 5 月

目 录

绪 论

第一章 相关的固体理论入门

第一节 能带论概述	(5)
第二节 半导体	(13)
第三节 晶体结构的不完整性	(29)
习题与思考题	(37)
主要参考文献	(38)

第二章 电导体功能材料

第一节 金属导电行为和导电材料	(39)
第二节 离子导电理论和快离子导体	(44)
第三节 高温加热元件和电极	(52)
第四节 电阻元件和电阻器	(54)
第五节 超导体	(59)
习题与思考题	(65)
主要参考文献	(66)

第三章 磁功能材料

第一节 磁行为物理本质	(67)
第二节 磁记录技术和原理	(70)
第三节 软磁材料	(75)
第四节 硬磁材料	(80)
第五节 磁记录技术材料	(87)
习题与思考题	(102)
主要参考文献	(103)

第四章 电介质及其相关材料

第一节 电介质的极化	(105)
第二节 压电性和热释电性	(110)
第三节 铁电性	(117)
第四节 介电、压电、铁电材料	(120)
习题与思考题	(138)

主要参考文献.....	(139)
-------------	-------

第五章 光功能材料

第一节 光的性质.....	(140)
第二节 激 光.....	(146)
第三节 红外技术用光学和探测器材料.....	(154)
第四节 电光材料、磁光材料和光纤	(164)
习题与思考题.....	(187)
主要参考文献.....	(188)

第六章 能源转换功能材料

第一节 热电材料.....	(189)
第二节 太阳电池.....	(202)
第三节 金属氢化物和贮氢合金.....	(210)
习题与思考题.....	(222)
主要参考文献.....	(223)

第七章 智能材料

第一节 概 述.....	(224)
第二节 形状记忆材料.....	(228)
第三节 电流变体材料.....	(237)
第四节 智能材料系统的应用与未来.....	(244)
习题与思考题.....	(247)
主要参考文献.....	(248)

绪 论

人类文明社会的发展与人们所用材料的不断更新密切相关。例如,原始社会的石器时代,人们使用的是简陋的石制工具;奴隶制社会主要使用铜器;封建社会使用铁器。结果大大提高了社会生产力,推动了社会发展。当时人们对材料的要求主要是机械性能(力学性能)和可加工性。但是在科学技术高度发展的今天,人们对材料的要求不只是其力学性能,因为人们对使用的产品要求不只是寿命长、容量大,而且要求小型化、自动化、精密化、省能源和无污染。因此,对制造产品所选用的材料,除了具有强度高的材料即承载材料外,还要求使用可以传递信息、转变能量形式或具有其它特殊性能的材料。图 1 形象地表示了人类社会历史发展和材料进步的这一密切关系。这样,当今社会所需用的材料粗略地可分为两大类:结构材料和功能材料。

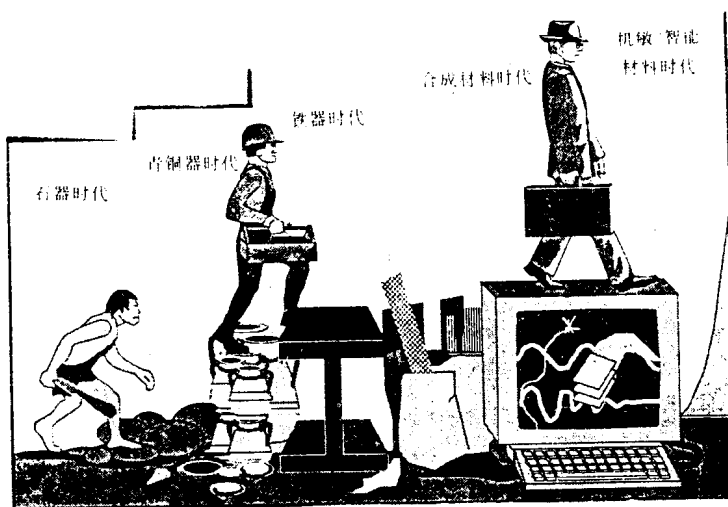


图 1 社会发展和材料进步^[1]

目前关于结构材料和功能材料分类的严格定义还不统一。多数人都认为,结构材料是以强度、刚度、韧性、耐磨性、硬度、疲劳强度等力学性能为特征的材料。功能材料是以声、光、电、磁、热等物理性能为特征的材料。以前虽然没有“功能材料”这一专门术语,但实际上已经使用了有关的功能材料。例如,精密合金(见表 1)中的磁性材料、导电合金、恒弹性合金等。现代功能材料的应用更广泛,研究更深入。有些人认为功能材料的范围特别广泛。例如,日本的大森丰明认为“功能材料是综合运用最新科技知识,用改变成分和组织、加入添加元素和改进制造工艺等方法获得的具有特殊性能的材料”^[2]。我国一些学者认为,所谓现代功能材料是指用于工业和技术中的有关物理功能,即具有特定光、电、磁、声、热等特性的各类材料^[3]。但不管定义如何,这一类的材料发展十分迅速,而且值得注意的是,科学技术的发展,各种材料的潜在性能正在被开发,同一种材料在不同的条件下使用,其功能作用也可以改变。例如,铝合金是结构材料,但二次放射性和低温特性优异,又可充当功能材料使用。

功能材料按其显示功能的过程又可分为一次功能材料和二次功能材料。图 2 为材料显示

功能过程的示意图。

表1 精密合金材料*

材料类别		主要性能特征	功能与用途	典型材料及正在发展的新材料
软磁合金		贮能高,磁导率高,矫顽力 H_c 低,稳定性好。	发电机、电动机、变压器铁芯;通讯(滤波器、电感器),自控(继电器、磁放大器)、广播电视(磁头),电子计算机(存储器、磁带、磁膜、磁鼓、磁钱)。	纯铁、硅钢片、坡莫合金,超坡莫合金,Fe-Co, Fe-Cr, Ni-Mn, Fe-Al 系合金,软磁铁氧体,磁介质。正在发展新型耐磨、耐蚀、低温、高温软磁合金和磁膜、磁泡等特殊软磁材料。
永磁合金		高的 H_c ,高的剩磁 B_r ,高的 $(B \cdot H)_{max}$ 。	磁电式仪表、示波器、电子钟、扬声器、磁录音头、极化继电器、断路器、磁分离器、磁带马达、磁开关等所用的磁铁。	铁基和铁钴基合金,Fe-Ni-Al 系(包括 Al-Ni 型和 Al-Ni-Co 型)合金,稀土钴永磁合金,永磁铁氧体。正在发展的新型稀土永磁合金 Nd-Fe-B,半硬磁材料。
弹性合金	高弹性合金	高的弹性模量 E 、高弹性极限和疲劳强度,小的热膨胀系数 α 。	精密机械和精密仪表中的波纹膜盒,接点弹簧片、发条、螺旋弹簧等。	铍青铜、磷青铜、铍白铜、Ni36CrTiAl、Monel 合金, Nimonic 合金, Co40NiCrMo 等。
	恒弹性合金	高的强度和弹性模量,低的弹性模量温度系数。	精密仪器仪表和通讯计算技术中的延迟线、游丝、精密弹簧等。	Ni42CrTi(Ni-Space), Ni36Cr12 (Elinvar), Co-Elinvar, 正在发展反铁磁性和顺磁性、恒弹性合金。
膨胀合金	低膨胀合金	极低的热膨胀系数 α 。	标准量具、精密天平、标准电容、双金属片。	因瓦(Ni36),超因瓦(Ni31Co5), 不锈因瓦(Co5-Cr9)
	定膨胀合金	α 与被封接材料匹配。	电真空技术中与玻璃、陶瓷等封接。	可伐合金(Ni29Co18), 瓷封合金(Ni33Co14)等。
	热双金属	主、被动层 α 差别大,对热敏感	温度计、温度控制器、过电流继电器。	主动层 3Ni24Cr2 等,被动层用因瓦合金 Ni36 等。
电性合金	电热合金	高的电阻率 ρ , 抗氧化。	电热元件。	Cr-Ni 合金, Fe-Cr-Al 合金, Fe-Cr-Al-Co 合金等。
	精密电阻合金	高而恒定的 ρ 。	标准电阻,精密仪器仪表中的电阻。	锰铜合金,卡玛合金等。
	热电偶合金	热电势大, 抗高温氧化。	测温元件。	NiCr-NiAl, NiCr-NiSi, 铁-康铜, 铜-康铜, Pt-PtRh, Ir-IrRh, W-WRe, 等。
	超导合金	在临界温度 T_c 以下, 出现完全导电性和迈斯纳效应。	超导电机、磁流发电机、贮能、受控、磁悬浮列车、延迟线远距离传送等。	Nb-Zr, Nb-70at. %Ti, Nb ₃ Sn, V ₃ Ga, Nb-Al-Ge, Nb ₃ Ge, Nb-Ti-Ta 等。
非晶态精密合金		无晶界、强度高、耐蚀软磁性能优良,有因瓦特性、艾林瓦特性。	作软磁、磁致伸缩、恒弹性、低膨胀、精密电阻、磁温敏感材料还可作非晶态超导材料。	Metglas(美)和 Amomet(日), Fe ₄₀ Ni ₃₈ Mo ₄ B ₁₈

* 原引[4]。作者稍加补充、修改。

一次功能 当向材料输入的能量和从材料输出的能量属于同种形式时,材料起能量传送部件作用,材料的这种功能称为一次功能。以一次功能为使用目的材料也可以称之为载体材

料。

一次功能主要有：

1. **力学功能** 惯性、粘性、流动性、润滑性、成型性、超塑性、高弹性、恒弹性、振动性和防振性。
2. **声功能** 如吸音性、隔音性。
3. **热功能** 如隔热性、传热性、吸热性和蓄热性等。
4. **电功能** 如导电性、超导性、绝缘性和电阻等。
5. **磁功能** 如软磁性、硬磁性、半硬磁性等。
6. **光功能** 如透光性、遮光性、反射光性、折射光性、吸收光性、偏振性、聚光性、分光性等。
7. **化学功能** 如催化作用、吸附作用、生物化学反应、酶反应、气体吸收性等。
8. **其它功能** 如电磁波特性(常与隐身相联系)、放射特性等。

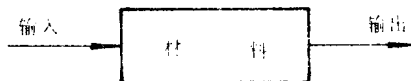


图2 材料显示功能的示意图

二次功能 当向材料输入的能量和输出能量属于不同形式时，材料起能量的转换部件作用。这种功能称为二次功能或高次功能。有人认为这种材料才是功能材料。二次功能按能量的转换系统可以分为：

1. **光能与其它形式能量的转换** 如光化反应，光致抗蚀，光合成反应，光分解反应，化学发光，感光反应，光致伸缩，光生伏特效应和光导电效应。
2. **电能与其它形式能量的转换** 如电磁效应，电阻发热效应，热电效应，光电效应，场致发光效应，电光效应和电化学效应等。
3. **磁能与其它形式能量的转换** 如热磁效应，磁冷冻效应，光磁效应和磁性转变等。
4. **机械与其它形式能量的转换** 如压电效应、磁致伸缩，电致伸缩，光压效应，声光效应，光弹性效应，机械化学效应，形状记忆效应和热弹性效应等。

按材料种类分，功能材料又可分为：金属功能材料、无机非金属功能材料和有机功能材料。

无论那种功能材料，其能量传递过程或者能量转换形式所涉及的微观过程，都与固体物理和固体化学相联系。正是这二门基础科学，为新兴学科——材料科学的发展奠定了基础，从而也推动了功能材料的研究和应用。

自从本世纪 70 年代以来，日本和欧美各国对功能材料的研究十分注意，因为功能材料在未来社会发展中具有重大战略价值。可以说，功能材料是能源、计算技术、通讯、电子、激光和空间科学等现代技术的基础。近十多年来，功能材料成为材料科学和工程领域中最活跃的部分，每年以 5% 的速度增长，相当每年有 1.25 万种新材料问世^{[5][6]}。

种类繁多的功能材料正在渗透到科技、社会生活中的各个领域，未来世界需求各种性能优异的功能材料，而且要求使用的材料多功能化、智能化，人们正在探索智能材料。

功能材料涉及的基础科学领域范围很广，例如，晶体结构、能态学(结合能、比热、相平衡…)、介电极化、磁学、热学、光学、冶金、辐射、薄膜等。要对功能材料进行详细分析实在困难。本书以工科大学《普通物理》为基础知识，以材料科学导论为材料知识的起点，根据功能材料的特色，选择在科学技术活动中重要的、应用面较广的几类功能材料对其结构功能原理和应用做了较为细致的介绍。为加深理解，首先介绍了能带理论、半导体原理初步、缺陷理论。并在具体介绍每类功能材料之前，对其有关功能的原理做了分析。

本教材是为非功能材料类专业的人员编写的。目的是试图通过对各类代表性功能材料的分析,能对浩瀚的功能材料有个概貌的了解,以便在未来研制新材料、新工艺的过程中以及在新产品开发和新材料选用上,思维聪颖,产品更加具有竞争力。使读者自身知识面拓宽,在社会主义市场经济中适应性更强。

第一章 相关的固体理论入门

为了理解功能材料其功能作用的物理本质,需要一些基础理论知识,本章把与各类功能材料相关的共同理论集中在这一章做些初步介绍,其中包括能带理论、半导体理论初步、缺陷理论等三部分,以便在后面各章介绍具体材料的功能机制时引用,加深理解。

第一节 能带论概述

金属的许多性质可以用自由电子模型加以解释,但它不能完全解释半导体和绝缘体的行为,我们只能想象价电子紧紧地被束缚在各自格点的原子上,不能自由运动。于是可以考虑有两种极端情况:有自由电子就意味着有导电性;紧束缚电子就意味着没有导电性。而对半导体如何处理呢?如今我们已掌握了硅和锗的晶体键合情况,它们是共价结合,价电子都参加了键合过程。在 0K 时,它们没有可用于导电的电子。可是当温度高于 0K 时,晶格原子混乱振动,就存在着这种几率,即得到比平均热能高得多的能量,那么,某时刻某原子有足够的能量打破共价键束缚,电子获得自由。温度愈高,电子逸出的可能性愈大。这就是今天对半导体电性的可能描述。从物理过程上看,这是完全合理的。问题是如何把这一论点处理成定量的形式,从而得到半导体导电理论。正是能带理论完成了这一任务。

初次接触能带理论是较难于接受的,但是当它变成读者自身的思想时,便可以使工程师如虎添翼。工程师的工作是发明,要探索有用的现象(有时甚至是无用的),要综合各种现象就是要创造某些新的形式。瓦特在他的那个时代发明蒸气机是不容易的,而对于现代人类来说是件容易的事。可是这样的时代已经过去,门外汉已经不能轻易的理解复杂的机构原理。甚至对于电子工程师也很难弄懂电子器件中存在的一些现象。工程师们可以轻松地在计算机上研究各种问题,但仍需模型和机制的各种图象。固态能带理论就是这样的模型。三十多年来固体器件的伟大成就应完全归功于它。

在《普通物理》第三册(程守洵、江之永主编,第三版第 305 页)已经介绍了量子力学的基本概念,并解释了固体能带的形成。在此做进一步的讨论,以便为理解半导体打下基础。

一、自由电子近似模型(Ziman 模型)

这是以固体中存在自由电子为出发点处理固体中电子能量的方法。自由电子的波函数可以表示为

$$\phi_K = e^{iKx} \quad (1.1)$$

其中 K 为波矢量($K = \frac{2\pi}{\lambda}$)。它是自由电子平面波。

我们知道波(无论是 x 射线还是电子波)很容易通过晶格点阵,自由电子的平面波也是这样。但是当电子处于某一特定情况下,其反射波彼此增加时,反射波对于入射的电子波的干扰是相当强的。也就是当满足下式时:

$$n\lambda = 2a\cos\theta \quad n = 1, 2, 3\cdots \quad (1.2)$$

式中 n 为正整数, λ 为入射电子波长, θ 为入射波与晶体反射原子面所形成角(见图 1.1)。

式(1.2)是著名的 x 射线布拉格全反射公式。对于电子波也是完全适用的。可以想象,这时电子波的传播受到很强的干扰。在一维情况下,当 $\theta=0^\circ$ 时,方程式为

$$n\lambda = 2a \quad (1.3)$$

将 $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ 代入,则得

$$K = \frac{n\pi}{a} \quad (1.4)$$

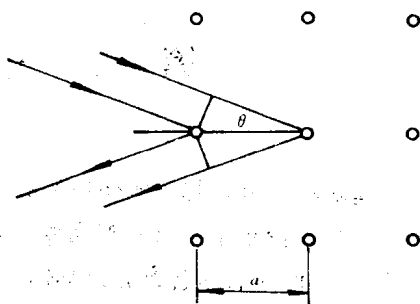


图 1.1 原子平面对电子波的反射

那么可以认为,这时自由电子运动状态已不能

代表电子的状态,因为反射波足够的强,其波函数应含有代表相反方向运动波的波函数。即

$$\phi_{-K} = e^{-iKx} \quad (1.5)$$

因为这个特殊波长的波来回反射,可以预计,多次反射之后,向前传播和向后传播的波存在的比例完全相同。因此其波函数具有以下形式

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(e^{iKx} \pm e^{-iKx}) = \sqrt{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \cos Kx \\ \pm i \sin Kx \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

式中的常数由归一化决定。其 $\pm$ 代表波的二种不同的位相。

下面,我们计算这二种情况下电子的位能。计算方法是电子的平均位能 $V(x)$ 乘以其出现的几率密度,即

$$V_{\pm} = \frac{1}{L} \int |\psi_{\pm}|^2 V(x) dx = \frac{1}{L} \int \begin{pmatrix} 2\cos^2 Kx \\ 2\sin^2 Kx \end{pmatrix} V(x) dx \quad (1.7)$$

式中 L 为一维晶体长度, $V(x)$ 是电子在晶体势场中所具有位能随位置变化的函数,且认为与晶格周期变化一致。

因为 $K = \frac{n\pi}{a}$, 且位能变化与晶格周期变化一致,故可以把对整个 L 的平均位能变为一周期内取平均值:

$$\begin{aligned} V_{\pm} &= \frac{1}{a} \int_0^a \begin{pmatrix} 2\cos^2 Kx \\ 2\sin^2 Kx \end{pmatrix} V(x) dx = \frac{1}{a} \int_0^a \begin{pmatrix} 1 + \cos 2Kx \\ 1 - \cos 2Kx \end{pmatrix} V(x) dx \\ &= \pm \frac{1}{a} \int_0^a \cos 2Kx V(x) dx \end{aligned} \quad (1.8)$$

因为 $V(x)$ 一周期内的平均值为 0。设

$$\pm \frac{1}{a} \int_0^a \cos 2Kx V(x) dx = \pm V_n \quad (1.9)$$

式(1.9)的积分很容易进行,但我们对真正的数值并不感兴趣,重要的是 $V_n \neq 0$, 并且对于波函数 $\psi_{\pm}$ 有相反的符号。

讨论一下电子能量。若电子波函数满足方程式(1.4),那么它被晶格点阵全反射,对于每一个 K 值,可以对应 ψ_+ 和 ψ_- 两个波函数,相应的位能是 $+V_n, -V_n$ 。两个电子具有的动能是相同的,即

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (1.10)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, K 为波矢量, m 为电子质量。那么, 电子总能量应为动能加上位能, 即

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \pm V_n \quad (1.11)$$

若在电子能量和波矢关系图上取 $n=1$ 时, 其图象如图 1.2。电子的能量可以是 $\frac{\hbar^2 K^2}{2m} - V_1$ 或 $\frac{\hbar^2 K^2}{2m} + V_1$, 但不能是这两个值的中间任何值, 因此存在一间隙。

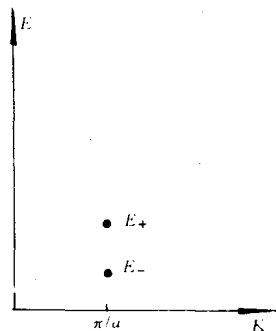


图 1.2 当 $K = \frac{\pi}{a}$ 时, 电子总能量可取两个可能值

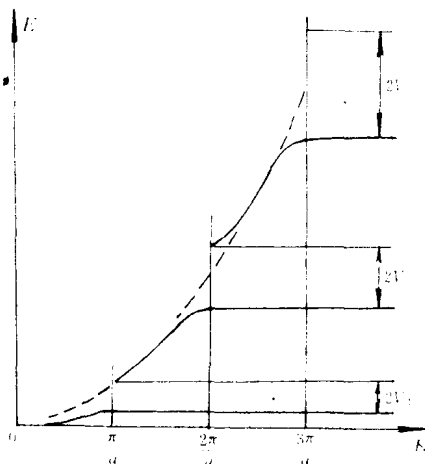


图 1.3 自由电子近似模型导出的电子的 $E-K$ 曲线

当 $K \neq \frac{n\pi}{a}$ 时, 就不会发生这种能量分离的情况, 那么 $E-K$ 关系图将是平滑的, 准连续的。因此我们可以得出固体中电子能量的 $E-K$ 关系曲线。先绘出自由电子的抛物线关系 $E-K$ 曲线, 然后在 $K = \frac{n\pi}{a}$ 处加上或减去 V_n , 并使端点和抛物线呈平滑吻接(见图 1.3)。

二. 紧束缚电子近似模型(Feynman 模型)

这是一种把数学的简便和有说服力的物理图象结合起来的模型。

我们知道, 两个相互作用的原子能级一定要分裂, 其中一能级稍高于未分裂能级, 另一个稍低于未分裂的能级。当几个原子相互聚集到一起时将会发生什么变化呢? 已经证明, 当 n 个原子聚集时, 则能级将发生 n 级分裂。当 n 个原子彼此远离时, 则它们各自具有最初的能级, 见图 1.4(a)中的 $E_1, E_2 \dots$ 。当它们彼此靠近并发生相互作用时, 能级将分裂为 n 个分立的亚能级。由于 n 很大, 所以亚能级很接近, 形成允许能带和禁止的能隙(亦称禁带)。下面我们进行定量的考察。

设有一维的原子列, 其一原子为 j (见图 1.5)并放入能级 E_1 上, 称为 j 状态。相邻的原子为 $j-1$ 和 $j+1$ 。 j 原子的外层电子有一定的几率, 从原子 j 运动到原子 $j+1$ 处, 也就是从状态 j 进入状态 $j+1$; 电子也向另一方向跳动, 即从状态 j 进入状态 $j-1$ 。很明显, 电子还可以进一步跳动, 但几率小得多, 我们把这种情况忽略。由量子力学可知, 电子波函数对时间的变化率满足方程

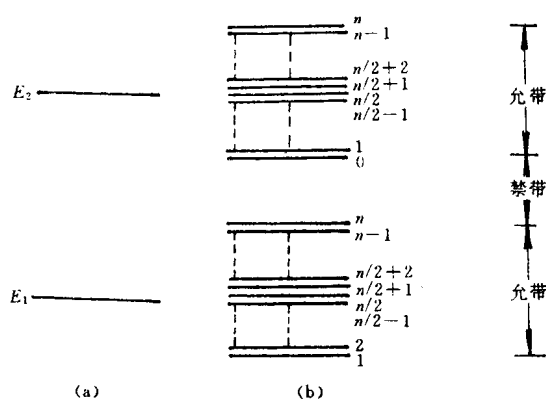


图 1.4 几个原子聚集时的能级分裂

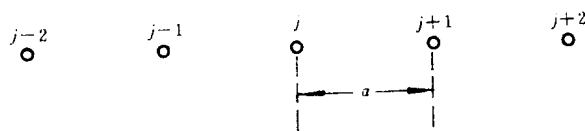


图 1.5 一维原子阵列

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = E\psi$$

式中 ψ 为电子波函数(含位置变量), $i = \sqrt{-1}$, t 为时间。由此可以进一步论证, 设 w_j 为 j 原子只与时间有关的波函数, 那么, j 原子与最邻近原子的耦合, 满足以下方程

$$i\hbar \frac{dw_j}{dt} = E_1 w_j - A w_{j-1} - A w_{j+1} \quad (1.12)$$

式中 E_1 是不存在耦合时的能量, $-A$ 为耦合系数, w_j, w_{j-1}, w_{j+1} 分别为第 j 、第 $j-1$ 、第 $j+1$ 原子的只与时间有关的波函数。设此方程的一般解形式为

$$w_j = K_j e^{iE_1 t/\hbar} \quad (1.13)$$

其中 E 为要求解的能量, 把式(1.13)代入式(1.12)得

$$EK_j = E_1 K_j - A(K_{j-1} + K_{j+1}) \quad (1.14)$$

注意原子 j 被局限于 x_j 处, 它的最邻近原子分别为 $x_j \pm a$ 。若把波矢 K 视为坐标 x 的函数, 则式(1.14)变为

$$EK(x_j) = E_1 K(x_j) - A[K(x_j - a) + K(x_j + a)] \quad (1.15)$$

这一方程的解可以假设为 $K(x_j) = e^{iKx_j}$ 并代入方程(1.15)得

$$E e^{iKx_j} = E_1 e^{iKx_j} - A[e^{iK(x_j-a)} + e^{iK(x_j+a)}] \quad (1.16)$$

用 e^{iKx_j} 除方程, 则得

$$E = E_1 - 2A \cos Ka \quad (1.17)$$

按此式可以绘出关系图 1.6。从而再一次得到了允带和禁带的电子能量的分布形式。允带宽度为 $E_1 - 2A$ 和 $E_1 + 2A$ 之间。

紧束缚近似模型的优点是可以得到能带内的简单的数学关系。如果把电子放入孤立原子 E_2 能级上, 则可以得到另一个能带, 即

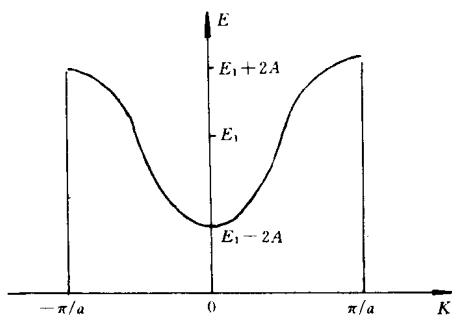


图 1.6 紧束缚近似模型的 E - K 关系

$$E = E_1 - 2B \cos Ka \quad (1.18)$$

式中 B 为近邻原子之间的耦合系数。

这种模型的另一个优点是对粒子没有限制,不仅适用于电子而且也可以用于带正电荷的空穴。它们可以视为电子的缺位,于是也可以从一个原子跳到另一个原子。并且可能有更多的有趣现象发生。例如,一个原子处于激发态(即它的电子之一处于较高能级)而且这原子可以有一定的几率把能量传给邻近原子。这样,我们可以借用粒子穿过晶格来描述这个过程。这种粒子称为激子。据称在某些生物过程中,作为能量载体对传递能量起重要作用。

当然,还可以把这种模型推广到三维空间去。如感兴趣请参阅文献[8]。

三、有效质量

电子是有确定的质量的。当它被电场加速时,服从牛顿力学定律。那么,电子在晶体中被电场加速时将会怎样呢?它对电场的反应如何?晶体中电子质量一般不同于自由电子的质量,通常称之为有效质量,以 m^* 表示。

我们使用半经典图象来描述它。量子力学描述电子在晶格周期势场中运动的速度为群速度,即所谓合成波的速度,以 v_k 表示

$$v_k = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dK} \quad (1.19)$$

设电子受到电场强度为 ϵ 的作用,作用力为 $e\epsilon$,在 dt 时间内,电子运动的距离为 $v_k dt$,电场力做的功为 dE 为

$$dE = e\epsilon \cdot v_k dt$$

将式(1.19)代入上式得

$$dE = e\epsilon \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dK} dt \quad (1.20)$$

将 v_k 对时间微分,得加速度

$$\frac{dv_k}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dK^2} \frac{dK}{dt} \quad (1.21)$$

由(1.20)式得 $\frac{dK}{dt}$ 代入(1.21)得

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dK^2} e\epsilon \quad (1.22)$$

将式(1.22)与牛顿第二定律比较,则得电子的 m^*

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dK^2} \right)^{-1} \quad (1.23)$$

可以证明,在自由电子情况下, $m^* = m$ 。对于一维晶格来说,电子能量可取式(1.17)的形式,那么, m^* 可计算为

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Aa^2} \sec Ka \quad (1.24)$$

为了便于比较,我们根据电子能量、群速度、有效质量与波矢量 K 的各自关系,把它们绘于图 1.7 中。由图可见, m^* 很特殊,既可以是负值,又可以为无限大。

设电子处于 $K=0$ 的状态。当它被电场加速时,它将移到较高的 K 值,并变得愈来愈重,在 $K = \frac{\pi}{2a}$ 时达到无限;对于更高的 K 值,有效质量成为负的。

如果把方程(1.23)推广到三维时,则在 x, y, z 方向上电子有效质量的表达式分别为:

$$\begin{aligned} m_x^* &= \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar^2}{2A_x a^2} \sec K_x a \\ m_y^* &= \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar^2}{2A_y b^2} \sec K_y b \\ m_z^* &= \frac{\hbar^2}{2A_z c^2} \sec K_z c \end{aligned} \quad (1.25)$$

式中 a, b, c 为 x, y, z 方向上的点阵间距, A_x, A_y, A_z 分别为 x, y, z 方向上的相邻原子耦合系数。这说明有效质量在不同方向上可以完全不同。从物理上讲,它表明同一电场在不同方向上将引起不同的加速度。可见有效质量是个张量。

四、自由电子的有效数目

我们可以使用导出有效质量的方法,导出参加导电的电子数目。

由式(1.22)可知,一个电子的加速度表达式为

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dK^2} e\epsilon$$

实际上,固体中不只是一个电子,而是有好多电子,而且每个状态都可能被电子占有,故全部电子都要受到电场的加速,其效果相当于把电子所可能占有的状态相加。我们设想把所有电子的 $\frac{dv_g}{dt}$ 加起来,并乘以电荷 e ,则

$$e \sum \frac{dv_g}{dt} = \sum \frac{d}{dt} (ev_g)$$

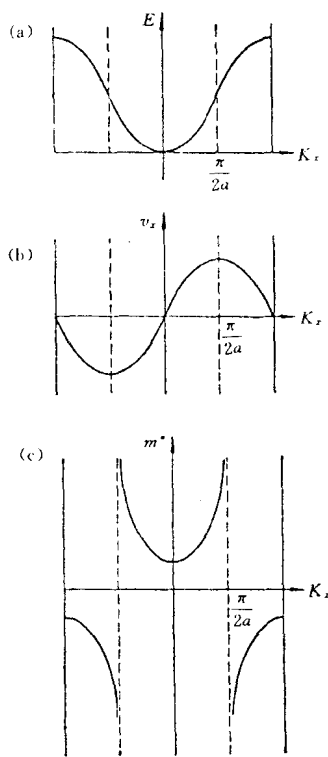


图 1.7 电子能量(a)群速度
(b)有效质量 (c)随 K 值的变化