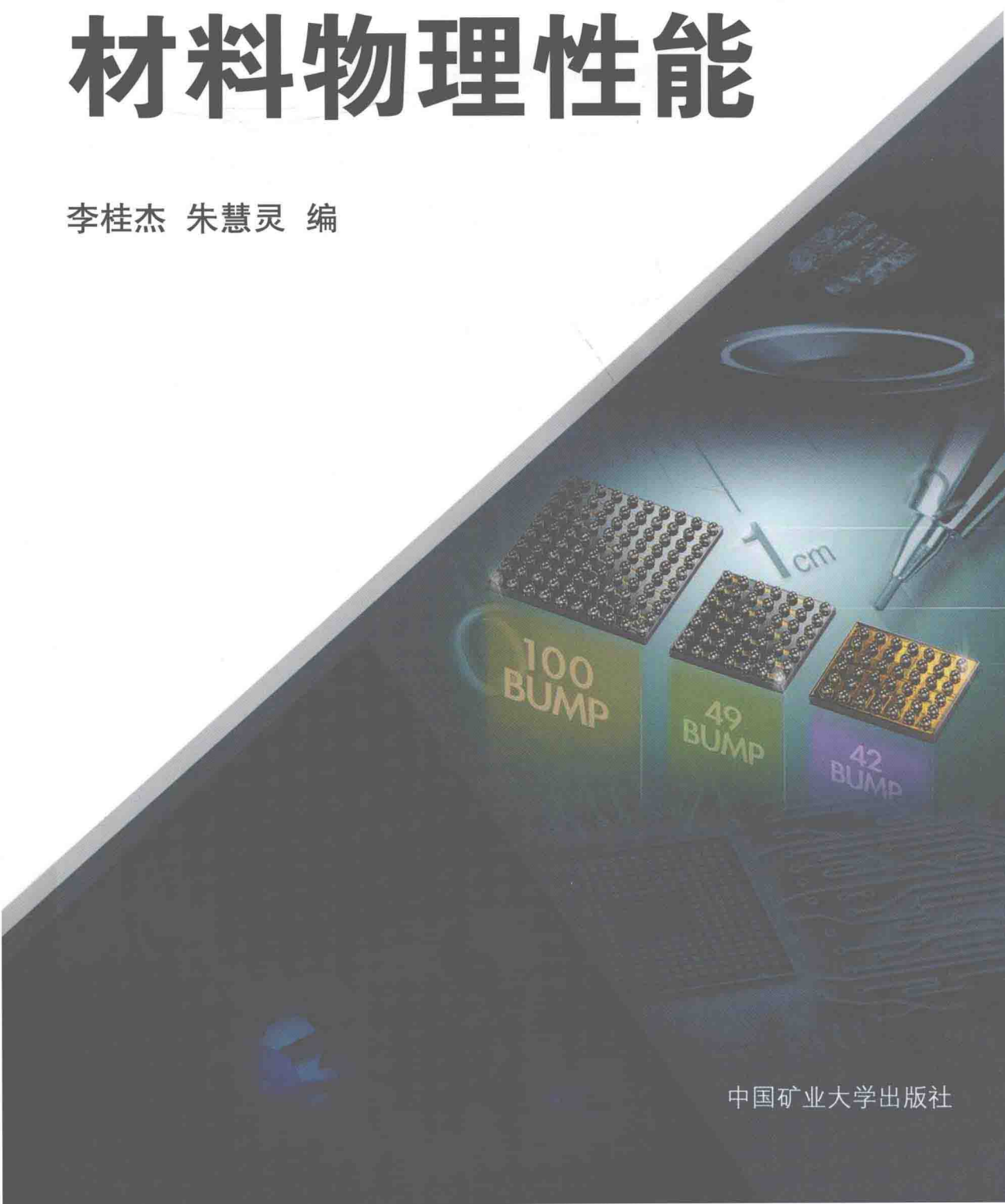


Materials Physics Properties

材料物理性能

李桂杰 朱慧灵 编



中国矿业大学出版社

材料物理性能

李桂杰 朱慧灵 编

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

全书共分7章;第1章为固体材料中电子能量结构和状态;第2章为材料的导电性能;第3章为材料的介电性能;第4章为材料的光学性能;第5章为材料的热学性能;第6章为材料的磁学性能;第7章为材料的弹性与内耗性能。每章内容均包括物理性能的概念、表征参量、物理本质、影响因素、性能测试方法、物理性能分析在材料科学研究中的应用及与各种物理性能相关的重要功能材料。每章后面附有本章小结和复习题,供学习时使用。

本书可作为高等工科院校金属材料工程、无机非金属材料工程等材料类专业本科生的教材,也可供材料研究的工程技术人员和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料物理性能 / 李桂杰,朱慧灵编. — 徐州:中国矿业大学出版社,2018.12

ISBN 978 - 7 - 5646 - 4323 - 2

I. ①材… II. ①李… ②朱… III. ①工程材料—物理性能—高等学校—教材 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第299121号

书 名 材料物理性能

编 者 李桂杰 朱慧灵

责任编辑 杨 洋

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83884103 83885105

出版服务 (0516)83995789 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 江苏淮阴新华印务有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 14.75 字数 368 千字

版次印次 2018年12月第1版 2018年12月第1次印刷

定 价 29.50 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

材料物理性能是材料的重要性能。研究材料物理性能,是设计、发展和制造功能材料的基础,是结构材料的使用性和服役安全性的重要保证,也是研究材料相变等问题的重要手段。笔者从事材料物理性能课程教学十余年,积累了一定的教学经验,在此基础上组织编写了本教材。

本书共7章,包括固体材料中电子能量结构和状态、材料的导电性能、材料的介电性能、材料的光学性能、材料的热学性能、材料的磁学性能、材料的弹性与内耗性能。每章内容均包括物理性能的概念、表征参量、物理本质、影响因素、性能测试方法、物理性能分析在材料科学研究中的应用及与各种物理性能相关的重要功能材料。本书的主要特色如下:

(1) 注重物理概念的阐述。材料物理性能方面的概念较多,本书对每章所涉及物理概念进行了简明扼要的介绍。

(2) 注重理论的可读性。材料物理性能涉及理论较多,有些是固体物理方面的理论,本书在介绍理论的时候,尽量避免烦琐的理论推导,注重用材料类专业学生容易理解的语言阐述相关理论。

(3) 基础知识和实际应用相结合。本书在介绍各种物理性能时,既介绍了基础知识,又介绍了物理性能在生产、科研方面的应用及相关的功能材料。

本书由山东科技大学李桂杰、朱慧灵编写。编写分工如下:第1章、第3章由朱慧灵编写,其余由李桂杰编写,全书由李桂杰统稿。

本书的编写得到了山东科技大学材料科学与工程学院的相关领导和教师的大力支持和帮助,在此向他们致以衷心的感谢!

在本书编写过程中,参考和引用了一些教材等文献,在书后已经列出主要的参考文献,但是由于条件限制,可能未将所有参考文献一一列出,在此向所有作者表示诚挚的谢意。

本书可作为高等工科院校金属材料工程、无机非金属材料工程等材料类专业本科生的教材,也可供材料研究的工程技术人员和科研人员参考。

由于编者水平有限,书中难免有欠妥之处,敬请读者批评指正。

作者

2018年10月

目 录

第 1 章 固体材料中电子能量结构和状态	1
1.1 概述	1
1.2 经典自由电子理论	1
1.3 金属的费密—索末菲电子理论	2
1.4 自由电子的能级密度	5
1.5 自由电子按能级分布	7
1.6 晶体能带理论基本知识概述	8
1.7 能带理论应用举例	14
1.8 晶体能带理论的局限性	18
本章小结	19
复习题	19
第 2 章 材料的导电性能	21
2.1 引言	21
2.2 金属材料的导电	23
2.3 离子材料的导电	33
2.4 半导体的导电	40
2.5 超导电性	49
2.6 电导功能材料	54
2.7 导电性能的测量	57
2.8 电阻分析的应用	60
本章小结	62
复习题	62
第 3 章 材料的介电性能	65
3.1 电介质及其极化	66
3.2 介电强度	67
3.3 极化机制	68
3.4 交变电场下的电介质	73
3.5 电介质的电导	78
3.6 压电性及热释电性	79
3.7 铁电性	84

本章小结	90
习题	90
第 4 章 材料的光学性能	91
4.1 光的基本性质	91
4.2 光在固体中的传播特性	92
4.3 材料的发光	103
4.4 无机材料的红外光学性能	108
4.5 光导纤维	110
本章小结	115
复习题	115
第 5 章 材料的热学性能	116
5.1 材料的热容	116
5.2 材料的热膨胀	129
5.3 材料的热传导	144
5.4 热电性	151
本章小结	153
复习题	153
第 6 章 材料的磁学性能	155
6.1 磁学基本量及其磁性分类	155
6.2 抗磁性和顺磁性	159
6.3 铁磁性和亚铁磁性材料的特性	163
6.4 磁性材料的自发磁化和技术磁化	170
6.5 磁性材料的动态特性	181
6.6 磁性材料	185
6.7 铁磁性的测量	193
6.8 磁性分析的应用	199
本章小结	202
复习题	202
第 7 章 材料的弹性与内耗性能	204
7.1 弹性的表征	204
7.2 弹性模量的微观本质	205
7.3 弹性模量与其他物理量的关系	207
7.4 弹性模量的影响因素	209
7.5 内耗	213
7.6 内耗产生的机制	218

目 录

7.7 内耗的测量方法	219
7.8 内耗分析的应用	221
7.9 弹性合金和高阻尼合金	224
本章小结.....	226
复习题.....	226
参考文献.....	227

第1章 固体材料中电子能量结构和状态

1.1 概述

材料的物理性能与材料原子间的键合、晶体结构和电子能量状态密切相关。原子与分子间的结合曾是化学家的主要研究内容,而物质的气态、液态、固态的变化又往往被认为仅是一个物理问题。实质上导致气态、液态凝聚成固态的“物理力”,其本质都是原子或分子的原子核外电子的“电”相互作用,亦即物质凝结成固体的凝结力学中经常提到的键。已知原子间的键合类型有金属键、离子键、共价键、分子键和氢键,结合晶体结构均会影响固体材料中的电子能量结构和状态,因此,键合、晶体结构、电子能量结构都是解释材料物理性能的理论基础。

1.2 经典自由电子理论

对固体电子能量结构和状态的认识大致可以分为经典自由电子学说、量子自由电子学说、能带理论。

经典电子理论认为,在金属晶体中,正电子构成了晶体点阵,并形成一个均匀的电场,价电子是完全自由的,成为自由电子,它们弥散分布于整个点阵之中,就像气体分子充满整个容器一样,因此又称为“电子气”。它们的运动遵循理想气体的运动规律,服从麦克斯韦—玻耳兹曼统计,自由电子之间及它们与正离子之间的相互作用类似于机械碰撞。在没有外加电场时,金属中的自由电子沿各个方向运动的概率相同,因此不产生电流。当对金属施加外电场时,自由电子沿电场方向作定向加速运动,从而形成了电流。在自由电子定向运动过程中,要不断与正离子发生碰撞,使电子受阻,这就是产生电阻的原因。若设电子两次碰撞之间的平均距离(自由程)为 l ,电子运动的平均速度为 $\bar{v}$,单位体积内的自由电子数为 n ,自电导率 σ 为:

$$\sigma = \frac{ne^2 l}{2m\bar{v}} = \frac{ne^2}{2m} \bar{t} \quad (1-1)$$

式中, m 为自由电子质量; e 为自由电子电荷; $\bar{t}$ 为电子两次碰撞之间的平均时间。

从式(1-1)可以看出,金属的导电性取决于自由电子的数量 n 、平均自由程 l 和平均运动速度 $\bar{v}$ 。 n 越大,导电性应当越好。但事实却是二、三价金属的价电子虽然比一价金属的多,但导电性反而比一价金属还差。实际测量到的电子平均自由程比经典理论估计的大得多。此外,这一理论也不能解释超导现象。这些都说明这一理论还不完善。

1.3 金属的费密—索末菲电子理论

经典自由电子理论在解释金属电导率方面取得了重要的成就,但是在解决一些问题时遇到了困难:

- (1) 实际测量的电子平均自由程比经典理论估计的大得多;
- (2) 金属电子比热容测量值只有经典自由电子理论估计值的 10%;
- (3) 金属导体、绝缘体、半导体导电性差异巨大;
- (4) 解释不了霍尔系数的“反常现象”。

因此,学者们后来将量子力学的理论引入到对金属电子状态的认识中,称之为量子自由电子学说,具体来讲,就是金属的费密—索末菲的自由电子理论。量子自由电子理论同样认为金属中正离子形成的电场是均匀的,价电子与离子间没有相互作用,可以在整个金属中自由运动,电子运动服从量子力学原理。

量子自由电子理论的基本观点是:金属正离子所形成的势场各处都是均匀的;价电子是共有化的,它们不束缚于某个原子上,可以在整个金属内自由地运动,电子之间没有相互作用;电子运动服从量子力学原理。该理论认同经典自由电子学说认为价电子是完全自由的,但是量子自由电子学说认为自由电子的状态不服从麦克斯韦—玻耳兹曼统计规律,而是服从费密—狄拉克(Fermi-Dirac)的量子统计规律。因此,该理论利用薛定谔(Schrödinger)方程求解自由电子的运动波函数,计算自由电子的能量。这一理论克服了经典电子理论所遇到的一些矛盾,成功处理了金属中的若干物理问题。

电子具有波粒二象性,运动着的电子作为物质波,其波长 λ 与速度 v 和动量 p 之间的关系是

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (1-2)$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi mv}{h} \quad (1-3)$$

式中, m 为电子的质量; v 为电子的速度; λ 为波长; p 为电子的动量; h 为普朗克常数。

在一价金属中,自由电子的动能 E 等于 $\frac{1}{2}mv^2$,由式(1-3)便可得到

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 m} K^2 \quad (1-4)$$

式中, $\frac{h^2}{8\pi^2 m}$ 为常数; K 称为波数,是表征金属中自由电子可能具有的能量状态的参数, $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。

电子运动既有颗粒性又有波的性质,致使电子的运动速度、动量、能量都与普朗克常数有关。德国物理学家普朗克在研究晶体辐射时,首先发现了物质辐射或吸收的能量只能是某一最小能量单位($h\nu$)的整数倍。微观粒子的某些物理性质不能连续变化,而只能取某些分立值,相邻两分立值之差称为该物理量的一个量子。电子运动的能量变化是不连续的,是以量子为单位进行变化的,这是量子自由电子论的一个基本观念。

电子运动具有物质波的性质。实验证明,电子的波性就是电子波,是一种具有统计规律的概率波,它取决于电子在空间某处出现的概率。既然概率波决定微观粒子在空间不同位置出现的概率,那么在 t 时刻概率波应当是空间位置 (x, y, z) 的函数,此函数可以用波函数 $\psi(x, y, z)$ 表示,而 $|\psi|^2$ 代表微观粒子 t 时刻在空间位置 (x, y, z) 出现的概率密度。若用电子的疏密程度来表示在空间各点出现的概率密度, $|\psi|^2$ 大的地方电子较密, $|\psi|^2$ 小的地方电子较疏,这种图形称为“电子云”。假设电子是绵延地分布在空间的云状物——“电子云”,则 $\rho = -e|\psi|^2$,是电子云的电荷密度,这样电子在空间的概率密度分布就是相应的电子云电荷密度的分布。当然电子云只是对电子运动波性的一种虚拟图像性描绘,实际上电子并非真像“云”那样弥散分布在空间各处,但这样的图像对于讨论和处理许多具体问题很有帮助,所以一直沿用至今。

由物理学可知,频率为 ν ,波长为 λ ,沿 x 方向(一维)传播的平面波可以表示为

$$\psi(x, t) = A \exp \left[2\pi i \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] = A \exp [i(Kx - \omega t)] \quad (1-5)$$

式中, A 为振幅; K 为波数, $K = \frac{2\pi}{\lambda}$,考虑方向时 K 为矢量, $|K| = \frac{2\pi}{\lambda}$, K 为波矢量(简称波矢); ω 为角频率, $\omega = 2\pi\nu$ 。

将式(1-2)、式(1-3)代入式(1-5)得

$$\psi(x, t) = A \exp \left[\frac{2\pi i}{h} (px - Et) \right] = A \exp \left[\frac{i}{h} (px - Et) \right] \quad (1-6)$$

式中, $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。

式(1-6)对应的二阶偏微分方程为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (1-7)$$

即为一维空间自由运动粒子德布罗意波(物质波)的薛定谔方程。

式(1-7)也可以推广到三维空间。当粒子处在不随时间变化的势能场 $U(x, y, z)$ 中时,粒子的总能量由动能和势能两部分组成,即

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z) \quad (1-8)$$

此时式(1-7)推广为

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 + U) \psi \quad (1-9)$$

式(1-9)就是薛定谔建立的微观粒子运动状态随时间变化的普遍方程,式中 ∇^2 称为拉普拉斯(Laplace)算符, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。

许多情况下微观粒子处于稳定状态,波函数可以分离成空间坐标的函数 $\varphi(x, y, z)$ 与时间坐标的函数 $f(t)$ 的乘积,称之为定态波函数,即

$$\varphi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z) f(t) \quad (1-10)$$

式(1-6)可改写为

$$\varphi(x, t) = A \exp \left[\frac{i}{h} (px - Et) \right] = A \exp \left(\frac{ipx}{h} \right) \exp \left(-\frac{iEt}{h} \right) \quad (1-11)$$

这时就可以得到定态薛定谔方程

$$\nabla^2 \varphi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \varphi = 0 \quad (1-12)$$

式中, φ 只是空间坐标函数, 与时间无关。

当势能场 U 不随时间变化时, 微观粒子的运动状态一般能用薛定谔方程来描述。

电子在金属中运动可看作在势阱中运动, 电子要从势阱中逸出, 必须要克服“逸出功”。为便于说明, 先分析一维势阱的情况, 势能 U 满足

$$U(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ 0 & (0 < x < L) \\ \infty & (x \geq L) \end{cases} \quad (1-13)$$

这样的势场相当于一个无限深的势阱, 电子在势阱内时 U 为零, 如图 1-1 所示, 此时, 电子运动定态薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \varphi = 0 \quad (1-14)$$

由式(1-6)可得

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1-15)$$

利用式(1-13)的边界归一化条件及波函数的归一化条件, 解方程(1-14), 得该方程一般解为

$$\varphi = A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x + B \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (1-16)$$

式中, A 、 B 为常数。

由边界条件知: $x=0, \varphi(0)=0$, 所以 A 必须等于零, 则

$$\varphi = B \sin \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (1-17)$$

由波函数归一化条件得

$$\int_0^L |\varphi(x)|^2 dx = 1 \quad (1-18)$$

将式(1-17)代入式(1-18)得 $B = \sqrt{2/L}$, 又由边界条件: $x=L, \varphi(L)=0$ 且 $B \neq 0$, 得

$$\sin \frac{2\pi}{\lambda} L = 0 \quad (1-19)$$

故 λ 只能取 $2L, 2L/2, 2L/3, \dots, 2L/n$ 。式中 $1, 2, 3 \dots$ 整数, 称为金属中自由电子能级的量子数, 它改变着波函数。至此解出了自由电子的波函数

$$\varphi(x) = \sqrt{2/L} \sin \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\pi n}{L} x \quad (1-20)$$

把 λ 值代入式(1-15)中得

$$E = \left(\frac{\hbar^2}{8L^2} \right) n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (1-21)$$

由于 n 只能取正整数, 所以由式(1-21)可见, 金属丝中自由电子的能量不是连续的, 而是量子化的。

当电子处在边长为 L 的三维无限深的势阱中,电子在三维坐标 (x, y, z) 的所有方向运动,因势阱内 $U(x, y, z) = 0$,对应的三维定态薛定谔方程为

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi = 0 \quad (1-22)$$

可以采用分离变量法求解 $\varphi(x, y, z) = \varphi(x)\varphi(y)\varphi(z)$ 。

根据一维势阱中自由电子模型分别求解,可得到

$$\begin{cases} \varphi(x) = A_x \sin \frac{\pi n_x x}{L} \\ \varphi(y) = A_y \sin \frac{\pi n_y y}{L} \\ \varphi(z) = A_z \sin \frac{\pi n_z z}{L} \end{cases}$$

即存在 3 个相互垂直的 x, y, z 轴上的分量,因此有 3 个量子数: n_x, n_y, n_z 。

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (1-23)$$

式中, $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, n_x, n_y 和 n_z 每个都可以独立取整数列 $1, 2, 3, \dots$ 中的任意数值,而与另外两个所取的数值无关。

由上面的讨论可见,金属晶体中自由电子的能量是量子化的,其各分立能级组成不连续的能谱,而且由于能级间能量差很小,故又称之为准连续的能谱。另外值得注意的是,电子的能量与三维量子数 $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 成正比。显然,只要 n 值是相当的,对应不同的 n_x, n_y 和 n_z 值,电子就具有相同的能量。例如,设 $n_x = n_y = 1, n_z = 2$; $n_x = n_z = 1, n_y = 2$; $n_y = n_z = 1, n_x = 2$ 。3 组量子数对应的波函数分别是:

$$\begin{cases} \varphi_{112}(x, y, z) = A \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{2\pi z}{L} \\ \varphi_{121}(x, y, z) = A \sin \frac{\pi x}{L} \sin \frac{2\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L} \\ \varphi_{211}(x, y, z) = A \sin \frac{2\pi x}{L} \sin \frac{\pi y}{L} \sin \frac{\pi z}{L} \end{cases}$$

但它们对应同一能级

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{6h^2}{8mL^2}$$

若几个状态(不同波函数)对应于同一能级,则称它们为简并态。上例中三种状态对应同一能量数值 $\frac{6h^2}{8mL^2}$, 则称之为三重简并态。若考虑自旋,那么金属中自由电子至少是二重简并态。能量最低的状态称为基态,即两种能量状态可容纳两个电子。因此 $n_x = n_y = n_z = 0$ 和 $m_s = \pm 1/2$ 为系统的基态。随着量子数取值的增加,能态数目同样增加,电子依能量由低到高占据相应的能态。

1.4 自由电子的能级密度

在 $T = 0$ K 时,大块金属中的自由电子从低能级排起,直到全部价电子均占据了相应的能级为止,能量为 $E_F(0)$ 以下的所有能级都被占满,而在 $E_F(0)$ 之上的能级都空着, $E_F(0)$

称为费密能,相应的能级称为费密能级。

为了计算金属中自由电子的能量分布,或者计算某能量范围内的自由电子数,需要了解自由电子的能级密度 $Z(E)$,亦称为状态密度,代表单位能量范围内所能容纳的电子数,其表达式为 $Z(E) = dN/dE$,其中 dN 为 E 到 $E+dE$ 能量范围内总的状态数。

在前面求解薛定谔方程采用的边界条件是 $\varphi(0) = \varphi(L) = 0$,这种解是驻波形式的。其物理意义是电子不能逸出金属表面,可视为电子波在其内部来回反射。但这种处理方法有两个缺点:一是很难考虑表面状态对金属内部电子态的影响,使问题复杂化;二是没有充分考虑晶体结构的周期性。因此,拟采用行波方式处理。在大块金属中,自由电子并不是处于无限深的势阱中,这时要采用周期性边界条件的假设来求解,设一个全同的金属大系统,由边长为 L 的子立方体组成,电子运动的周期性边界条件为

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x + L, y, z) = \varphi(x, y + L, z) = \varphi(x, y, z + L)$$

这样的波函数边界条件的物理图像是电子从一个小立方体的边界进入,然后从另一侧进入另一个小立方体,对应点的情况完全相同。因此可以满足在体积 L^3 内的金属自由电子数 N 不变,并且可以证明

$$\exp(ik_x L) = \exp(ik_y L) = \exp(ik_z L) = 1$$

为此, K_x 、 K_y 、 K_z 必须满足下列条件

$$K_x = 2\pi n_x / L, K_y = 2\pi n_y / L, K_z = 2\pi n_z / L$$

式中, n_x, n_y, n_z 必须是整数。

上式给出了周期性边界条件下波矢量子化条件,它与前面用驻波形式处理问题的结果是一致的,但是用波矢量 K 可建立一个 K_x, K_y, K_z 的直角坐标系,称为 K 空间。

具有量子数为 n_x, n_y, n_z 的自由电子,便可在 K 空间中找到相应的状态点,这样 K 空间便分割为 $2\pi/L$ 的小方格子(每个小方格对应一种电子状态)。每个电子态占有 K 空间的小体积,即 $(2\pi/L)^3$ 。

电子状态(即轨道)占据 K 空间相应的点。因此在 K 空间中求状态密度是容易的,每个点就是一种状态,每个点所占的体积为 $(2\pi/L)^3$,则单位体积所包含的点数为 $(2\pi/L)^{-3} = V/8\pi^3$ 。

电子运动状态必须标明其自旋状态,自旋的 z 方向分为 $1/2$ 和 $-1/2$ 两种,根据泡利不相容原理, K 空间每个小格子可以填充 2 个自旋不同的电子态。下面以 K 空间状态密度为基础,说明一下单位能量所具有的能级,即能级密度。设能量为 E 及其以下能级的状态总数为 $N(E)$,考虑自旋,便可以得到

$$N(E) = 2 \frac{V}{8\pi^3} \frac{4\pi}{3} K^3 = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{\frac{3}{2}}$$

式中, $\frac{4\pi}{3} K^3$ 为电子态所占 K 空间体积,对 E 微分

$$Z(E) = \frac{dN}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}} \quad (1-24)$$

显然, $Z(E)$ 和 E 有抛物线关系,如图 1-2 所示。图中带影线部分是 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能量。

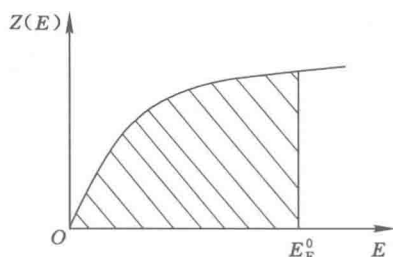


图 1-2 自由电子的能态密度曲线

1.5 自由电子按能级分布

金属中自由电子的能量是量子化的,构成准连续谱。金属中大量的自由电子是怎样占据这些能级的呢?理论和实验证实,在温度高于0 K时,自由电子服从费密—狄拉克分布率,具有能量为 E 的状态被电子占有的概率 $f(E)$ 由费密—狄拉克分布率决定,即在热平衡状态下自由电子处于能量 E 的概率为

$$f = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1} \quad (1-25)$$

式中, f 为费密—狄拉克分布函数; E_F 为 T 温度下费密能——体积不变时系统中增加1个电子的自由能增量; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度, K。

式(1-25)表明,在0 K温度下,如果 $E \leq E_F$, 则 $f=1$; 若 $E > E_F$, 则 $f=0$ 。这意味着,在绝对零度下能量小于 E_F 的状态均被电子填满($f=1$),而能量大于 E_F 的状态皆不出现电子($f=0$)。图1-3中实线表示自由电子在0 K时的能态分布规律。

现在分析一下温度高于0 K的情况。此时 $T > 0$ K 且 $E_F \gg kT$ (室温时 kT 大致为0.025 eV,金属在熔点以下都满足此条件)。

当 $E = E_F$ 时, $f(E) = \frac{1}{2}$ 。分析式(1-25)同理可得

(1) $E < E_F$

$$\begin{cases} E \ll E_F, f(E) = 1 \\ E_F - E \leq kT, f(E) < 1 \end{cases}$$

(2) $E > E_F$

$$\begin{cases} E \gg E_F, f(E) = 0 \\ E_F - E \leq kT, f(E) < \frac{1}{2} \end{cases}$$

于是获得温度高于0 K但又不是特别高的温度时,费密分布函数的图像(图1-3中的 $T > 0$ K 曲线),此图像具有重要意义。它说明金属在熔点以下,虽然自由电子都受到热激发,但只有能量在 E_F 附近 kT 范围内的电子吸收能量,从 E_F 以下能级跳到 E_F 以上能级。即温度变化时,只有一小部分的电子受温度的影响。所以量子自由电子学说正确解释了金属电子比热容较小的原因,其值只有德鲁德理论值的百分之一。

在温度高于0 K条件下,对电子平均能量和 E 的近似计算表明,此时平均能量略有提高,即

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (1-26)$$

而 E_F 值略有下降,减小值数量级为 10^{-5} , 即

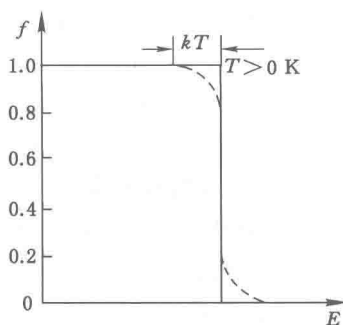


图1-3 费密—狄拉克分布曲线

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

故可以认为金属费密能不随温度变化。

1.6 晶体能带理论基本知识概述

量子自由电子学说较经典电子理论有了巨大的进步,但模型与实际情况比较仍过于简化,解释和预测实际问题仍遇到不少困难,例如,镁是二价金属,为什么导电性却比一价金属铜还差?量子力学认为,即使电子的动能小于势能位垒高度,电子也有一定概率穿过位垒,称为隧道效应。产生这个效应的原因是电子波到达位垒时波函数并不立即降为零,据此可以认为固体中一切价电子都可位移。那么,为什么固体导电性有如此巨大的差异:Ag 的电阻率只有 $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$,而熔融硅的电阻率却高达 $10^{16} \Omega \cdot \text{m}$? 诸如此类问题,都是在能带理论建立起来以后才得以解决的。

能带理论是研究固体中电子运动规律的一种近似理论,是现代固体电子技术的理论基础,也是半导体材料和器件发展的理论基础,对微电子技术的发展起到了不可估量的作用,在金属领域可以半定量地解决问题。固体由原子组成,原子又包括原子实和最外层电子,它们均处于不断运动的状态。实际上,一个电子是在晶体中所有格点上离子和其他所有电子共同产生的势场中运动的,它的势能不能视为常数,而是位置的函数。严格来说,要了解固体中的电子状态,必须首先写出晶体中所有相互作用的离子和电子系统的薛定谔方程,并求解。然而这是一个极其复杂的多体问题,很难得到精确解,所以只能采用近似处理方法来研究电子状态。假定固体中的原子核不动,并设想每个电子是在固定的原子核的势场及其他电子的平均势场中运动。这样就把问题简化成单电子问题,这种方法称为单电子近似。用这种方法求出的电子在晶体中的能量状态,将在能级的准连续谱上出现带隙,即分为禁带和允带,因此,用单电子近似法处理晶体中的电子能谱的理论称为能带理论。

能带理论首先由布洛赫和布里渊在解决金属的导电性问题时提出,经过几十年的发展,内容十分丰富,具体的计算方法有自由电子近似法、紧束缚近似法、正交化平面波法和原胞法等。一类能带模型是近自由电子近似,对于金属经典简化假设,是将价电子考虑成可在晶体中穿越的自由电子,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。

能带理论和量子自由电子学说一样,把电子的运动看作基本独立,它们的运动遵守量子力学统计规律——费密—狄拉克统计规律,但是两者的区别在于能量理论考虑了晶体原子的周期势场对电子运动的影响。

近自由电子近似是能带理论中一个简单模型。量子自由电子模型忽略了离子实的作用,而且假定金属晶体势场是均匀的,处处相同,显然这不完全符合实际情况。近自由电子近似模型的基本出发点是:电子经受的势场应该随着晶体中重复的原子排列而呈周期性变化,因此晶体中的价电子行为接近于自由电子,而周期势场的作用可以看作很弱的周期性起

伏的微扰处理。近自由电子近似尽管模型简单,但给出了周期场中运动电子本征态的一些最基本特点。

1.6.1 周期势场中的传导电子

图 1-4 为一维晶体场势能变化曲线,晶体场势能周期性变化可表征为一周期性函数

$$U(x + Na) = U(x) \quad (1-27)$$

式中, a 为点阵常数。

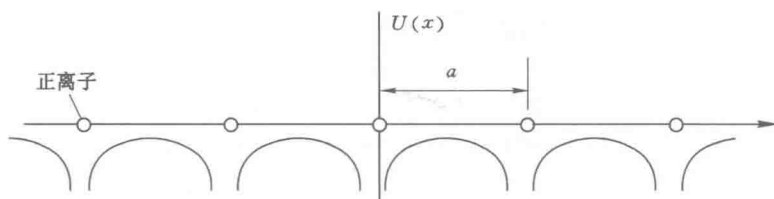


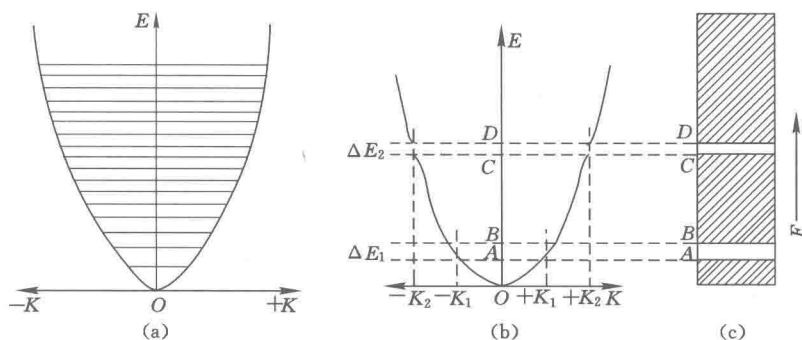
图 1-4 一维晶体场势能变化曲线

求解电子在周期势场中运动波函数,原则上要找出 $U(x)$ 的表达式,并把 $U(x)$ 代入薛定谔方程中求解。为了尽量使问题简化,假设:① 点阵是完整的;② 晶体无穷大,不考虑表面效应;③ 不考虑离子热运动对电子运动的影响;④ 每个电子独立地在离子势场中运动(若考虑电子间的相互作用,其结果有显著差别)。采用以上假设后,便可以认为价电子是准自由电子,其一维运动状态可由方程式(1-12)解出,且 $U(x)$ 满足式(1-27)的周期性。

准自由电子受到晶体周期势场作用之后,其 $E-K$ 关系变为图 1-5(b)所示的情况。由图 1-5(a)可见,对于大多数 K 值,式(1-15)仍成立。但对于某些 K 值,即使 $U(x)$ 变化很小,这种与自由电子的类似性也完全消失。此时准自由电子的能量不同于自由电子的能量。金属和其他固体性质的许多差别正是起源于这种效应。应用量子力学数学解法,按准自由电子近似条件对式(1-12)求解,可以得到结论:当 $K = \pm \frac{n\pi}{a}$ 时,在准连续的能谱上出现能隙,即出现了图 1-5(b) 所示的允带和禁带。允带和禁带相互交替如图 1-5(c)所示。电子可以具有允带中各能级的能量,但允带中每个能级只允许有两个不同自旋磁量子数的电子存在。在外加电场的作用下电子有无活动的余地,即能否转向电场正端运动的能级上去而产生电流,这要取决于物质的能带结构。而能带结构与价电子数、禁带的宽窄及允带的空能级等因素有关。所谓空能级,是指允带中未被电子填满的能级,具有空能级允带中的电子是自由的,在外电场的作用下参与导电,所以这样的允带称为导带。禁带的宽度取决于周期势场的变化幅度,变化越大,禁带越宽;若势场没有变化,则能量间隙为零,此时的能量分布情况如图 1-5(a)所示的 $E-K$ 曲线。

1.6.2 禁带起因

下面采用布拉格定律对禁带产生进行推证。假设 $A_0 e^{iKx}$ 是一电子波,沿着 $+x$ 方向且垂直于一组晶面传播, $A_0 e^{iKx}$ 便可看作一入射波。当这个电子波通过每列原子时就发射子波,且由每个原子相同地向外传播。这些子波相当于光学中由衍射光栅的线条传播出去的惠更斯子波。由同一列原子传播出去的所有子波是同相位的,因为它们都同时由入射波的同一波峰或波谷形成,结果它们因干涉而形成两个与入射波同类型的波(平面波)。这两个

图 1-5 晶体中电子能量 E 与波矢量 K 的关系(a) 自由电子模型的 $E-K$ 曲线; (b) 准自由电子模型的 $E-K$ 曲线; (c) 与 (b) 对应的能带

合成波中有一个是向前传播的,与入射波不能区分;另一个合成波向后传播,相当于反射波。一般来说,对于任意 K 值,不同列原子的反射波相位不同,由于干涉而相抵消,即反射波为零。这个结果表明,具有这样波矢 K 值的电子波,在晶体中传播没有受到影响,好像整齐排列的点阵,对电子完全是“透明”的,这种状态的电子在点阵中完全是自由的。但是,是否对任意波矢 K 的电子都是这样呢?

描述能带结构的模型是布里渊区 (Brillouin zone) 理论。由于电子运动具有波的性质,它与 X 射线的性质一样,因此可以把金属中价电子的运动看作 X 射线在金属晶体中的运动,电子波在晶体中运动时也符合布拉格 (Bragg) 衍射定律,即当电子波长的整数倍 $n\lambda$ 等于点阵周期长度 a 的 2 倍时,电子波就会受到原子面的反射。布拉格反射条件为 $n\lambda = 2d \sin \theta$ 。

式中, d 为晶面间距, θ 为电子波与晶面的夹角。在禁带处,有 $k = \pm \frac{n\pi}{a}$, 而波数 $k = 2\pi/\lambda$,

则 $n\lambda = 2a$, 满足布拉格反射条件,即当 $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ 时,电子遭到布拉格反射,从而出现能隙,导致将 K 空间划分为区的概念,这些区称为布里渊区。简单地说,在 K 空间中以倒格矢作倒格点,选取一个格点为原点,作由原点到各倒格点的垂直平分面,这些面相交所围成的多面体区域称为布里渊区。

1.6.3 布里渊区

1.6.3.1 一维 K 空间

一维晶体中,在 $k = \pm \frac{\pi}{a}$ 处出现第一个能隙,所以布里渊区的划分方法为:空间中倒格矢的垂直中分面,由 $k = -\frac{\pi}{a}$ 至 $k = +\frac{\pi}{a}$ 的区域是第一布里渊区, $k = -\frac{2\pi}{a}$ 至 $k = +\frac{2\pi}{a}$ 决定第二布里渊区的边界,并依此类推,如图 1-6 所示。

1.6.3.2 二维 K 空间与等能线

二维 K 空间布里渊区的求法与一维的情况类似。设二维正方晶格的点阵常数为 a , 先做出它的倒易点阵,然后引出倒易矢量,作最短倒易矢的垂直平分线,其围成的封闭区就是二维正方晶格的第一布氏区。如果设想向 K 空间逐步加入“准自由”电子,那么电子将按系统能量最小原理,由能量低的向能量高的能级填充。如果把能量相同的 K 值连接