

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering

HEP
MSE

材料的物理性能

主 编 龙 毅

副主编 强文江 常永勤

高等教育出版社

材料的物理性能

主 编 龙 毅

副主编 强文江 常永勤



CAILIAO DE WULI XINGNENG

高等教育出版社·北京

内容提要

本书共分6章。第1章简明地论述了固体材料中的电子能量结构和状态,为没有学过固体物理的读者提供基础知识。第2章至第6章分别介绍了材料的热学性能、导电性能、介电性能、磁学性能和光学性能,内容涵盖了材料各种物理性能的物理学概念及微观机制,材料成分、组织结构与物理性能的关系及主要制约规律。本书的特点是简单明了地阐述了与材料物理性能相关的基本概念,并列举了典型实用材料的物理性能计算例题,除第1章外每章后都给出了大量的习题。与本书配套的课件及章后习题解答可从网上浏览及下载,以利于读者更好地掌握材料物理性能的一般规律和特殊性。本书给出了一些和工程实际问题结合的查阅文献习题,有利于提高读者解决材料物理性能工程实际问题的能力。

本书可供高等院校材料科学与工程专业本科生或低年级硕士生选作教材或参考书,也可作为材料科学与工程领域的大专院校教师和科技工作者的参考资料和自学教材。

图书在版编目(CIP)数据

材料的物理性能/龙毅主编.--北京:高等教育出版社,2019.4

ISBN 978-7-04-051245-8

I. ①材… II. ①龙… 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(2019)第 011958 号

策划编辑	李文婷	责任编辑	李文婷	封面设计	王 洋	版式设计	童 丹
插图绘制	于 博	责任校对	窦丽娜	责任印制	毛斯璐		

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街4号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.hepmall.com.cn
印 刷	北京玥实印刷有限公司		http://www.hepmall.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.hepmall.cn
印 张	14		
字 数	340千字	版 次	2019年4月第1版
购书热线	010-58581118	印 次	2019年4月第1次印刷
咨询电话	400-810-0598	定 价	28.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 51245-00

材料的 物理性能

主 编 龙 毅

副主编 强文江

常永勤

- 1 计算机访问<http://abook.hep.com.cn/1256681>, 或手机扫描二维码、下载并安装 Abook 应用。
- 2 注册并登录, 进入“我的课程”。
- 3 输入封底数字课程账号 (20 位密码, 刮开涂层可见), 或通过 Abook 应用扫描封底数字课程账号二维码, 完成课程绑定。
- 4 单击“进入课程”按钮, 开始本数字课程的学习。



课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制, 部分内容无法在手机端显示, 请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题, 请发邮件至 abook@hep.com.cn。



扫描二维码

下载 Abook 应用

<http://abook.hep.com.cn/1256681>

前 言

“材料的物理性能”属于材料科学与工程学科领域的专业基础课,是材料专业本科生的必修课。本书是根据编者多年来教授本科和研究生“材料的物理性能”课程的教学经验而编写的。本书为北京科技大学 2016 年度校级“十三五”规划教材,编写和出版得到北京科技大学教材建设经费资助。

本书较为系统地介绍了材料的热学、导电、介电、磁学和光学性能,在编写上注重简单明了地阐述材料物理性能的基本概念,尽量避免复杂的数学推导。为了使概念清晰,书中使用了大量插图。本书除第 1 章外,每章后都配有大量习题,并且提供习题答案,有利于读者自主学习。特别选取了一些和工程实际问题结合的查阅文献习题,有利于读者掌握解决材料物理性能工程实际问题的方法。对于以物理性能为基础的新功能材料,考虑到材料发展日新月异,本书没有作过多介绍,在教学中可以根据新材料的发展现状,将新材料作为应用例子在相应的物理性能教学中给出。考虑有些学校没有相关内容的课程安排,本书中将固体物理基础内容作为基础知识(第 1 章,第 2 章)来处理。

本书第 2 章、第 4 章和第 5 章由北京科技大学龙毅编写,第 1 章和第 3 章由北京科技大学强文江编写,第 6 章由北京科技大学常永勤编写。全书由龙毅任主编,强文江、常永勤任副主编。北京航空航天大学教授毕晓昉认真地审阅了本书,并提出许多建议及意见,在此表示衷心感谢。由于编者水平有限,书中谬误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2018 年 8 月

目 录

第 1 章 固体材料中电子运动状态的

基础知识 1

1.1 电子的波动性与量子自由电子

理论 1

1.1.1 电子的波粒二象性 1

1.1.2 电子的量子自由电子理论 1

1.1.3 自由电子运动状态的 k

空间描述 2

1.1.4 电子的能态密度 $N(E)$ 3

1.1.5 费米-狄拉克 (Fermi-Dirac)

分布律 3

1.2 固体能带理论 4

1.2.1 潘纳-克龙尼克模型 4

1.2.2 电子能量 E 与波矢 k 的关系 5

1.2.3 能带形成的定性解释 6

1.2.4 晶体的布里渊区 7

1.2.5 能带间隙与能带重叠 8

1.2.6 能带中的能态 9

1.3 固体材料中典型的电子能带 9

1.3.1 传统金属材料 9

1.3.2 半导体材料与绝缘体材料 10

第 2 章 材料的热学性能 12

2.1 晶格振动 12

2.1.1 一维单原子的晶格振动 12

2.1.2 一维双原子的晶格振动 15

2.1.3 声学支格波和光学支格波 16

2.1.4 周期性边界条件[玻恩-

冯卡门 (Born-von Karman)

边界条件] 18

2.1.5 晶格振动的量子化——

声子 19

2.1.6 格波态密度函数和晶格

振动能量 21

2.2 材料的热容 22

2.2.1 材料热容的定义 22

2.2.2 晶态固体热容的理论和

经验定律 23

2.2.3 其他热容的贡献 25

2.2.4 材料热容和其他物理参数的

关系 27

2.3 材料的热膨胀 27

2.3.1 材料的热膨胀及热膨胀系数 27

2.3.2 热膨胀的物理本质 28

2.3.3 热膨胀与其他物理性能的

关系 29

2.3.4 影响热膨胀性能的因素 30

2.4 材料的导热性 32

2.4.1 材料的导热性及热导率 32

2.4.2 热传导的物理机制 33

2.4.3 影响材料导热性能的因素 35

2.5 材料的热稳定性 37

2.5.1 热应力 37

2.5.2 抗热冲击断裂性能	39	4.1.1 介电性能与极化	90
2.5.3 抗热冲击损伤性能	40	4.1.2 介质的极化机制	94
2.5.4 抗热震标准试验	41	4.1.3 有效电场和克劳修斯- 莫索提方程	99
2.5.5 影响材料抗热冲击性能的 因素	41	4.2 交变电场中的相对介电常数 ..	102
习题	43	4.2.1 弛豫时间和电介质的损耗 ..	102
第3章 材料的导电性能	44	4.2.2 复数相对介电常数和德拜 方程	104
3.1 材料的导电性概述	44	4.2.3 无机电介质的介质损耗	107
3.1.1 各类材料的导电性概况	44	4.3 固体电介质的击穿	109
3.1.2 材料导电性的微观机理	46	4.4 铁电体	112
3.1.3 材料导电性理论	48	4.4.1 铁电体和铁电性	112
3.2 金属材料的导电性	53	4.4.2 铁电体的介电特性及其 应用	113
3.2.1 金属材料导电性的典型 实验规律	53	4.5 压电性	114
3.2.2 金属材料的导电性控制 因素	55	4.5.1 压电效应及其形成原因	114
3.2.3 温度对金属导电性的影响	56	4.5.2 机-电耦合	116
3.2.4 合金元素与晶体缺陷对 金属导电性的影响	57	4.5.3 压电振子及其参数	117
3.2.5 相变对金属导电性的影响	60	4.5.4 压电材料及其应用	118
3.2.6 其他因素对金属导电性的 影响	61	4.5.5 压电陶瓷的极化处理及其 性能稳定性	119
3.2.7 金属材料电阻率检测的 应用	64	习题	120
3.3 半导体材料的导电性	64	第5章 材料的磁学性能	122
3.3.1 半导体材料及其特征	64	5.1 材料磁性概述	122
3.3.2 半导体材料的导电性	66	5.1.1 基本磁学量	122
3.3.3 半导体材料导电性的光效应 ..	75	5.1.2 磁性系统的单位	125
3.3.4 半导体器件及导电特性	76	5.1.3 磁性起源和自由原子的磁矩 ..	126
3.4 离子导电性及超导性简介	79	5.1.4 材料按磁性分类	128
3.4.1 离子导电性	79	5.1.5 材料中的原子磁矩	131
3.4.2 超导性	83	5.2 自发磁化理论	134
习题	88	5.2.1 铁磁材料的自发磁化理论 ..	134
第4章 材料的介电性能	90	5.2.2 亚铁磁性自发磁化理论	136
4.1 电介质的极化	90	5.2.3 亚铁磁性材料	138
		5.3 磁各向异性、磁致伸缩和 退磁场	140

5.3.1 磁晶各向异性性能	140	第 6 章 材料的光学性能	180
5.3.2 磁致伸缩效应	142	6.1 概述	180
5.3.3 退磁场能	144	6.2 光传播的基本理论——波粒二 象性	180
5.4 磁畴	146	6.3 光通过材料时的折射、反射、 吸收和散射特性	183
5.4.1 磁畴壁	147	6.3.1 光通过材料时的折射	183
5.4.2 磁畴	148	6.3.2 光在材料界面上的反射	186
5.4.3 不均匀和多晶材料的磁畴 结构	150	6.3.3 光的吸收	187
5.4.4 单畴结构	151	6.3.4 材料的光散射	192
5.4.5 磁畴在磁场下的运动	151	6.3.5 材料的透光性和颜色	194
5.5 磁性材料的磁学参数	155	6.4 材料的光发射	195
5.5.1 初始磁化曲线和磁滞回线	155	6.4.1 分立中心发光	196
5.5.2 磁导率	156	6.4.2 复合发光	197
5.5.3 剩余磁化强度	157	6.5 材料的受激辐射和激光	199
5.5.4 磁滞回线上的矫顽力	159	6.5.1 自发辐射与受激辐射	199
5.5.5 磁化强度趋近饱和定律	161	6.5.2 产生激光的必要条件	200
5.5.6 永磁性和永磁体	163	6.5.3 固态激光材料	201
5.6 铁磁性材料在交变磁场中的 磁化	166	6.6 光纤、光电和非线性光学效应	204
5.6.1 动态磁化过程的特点和 复数磁导率	166	6.6.1 光导纤维	204
5.6.2 磁谱和截止频率	168	6.6.2 光电效应与太阳能电池	205
5.6.3 磁性材料的交流损耗	168	6.6.3 非线性晶体	207
5.7 磁电阻效应	174	习题	209
习题	177	参考文献	211

第 1 章 固体材料中电子运动状态的基础知识

1.1 电子的波动性与量子自由电子理论^[1]

1.1.1 电子的波粒二象性

电子是微观粒子,同时具有粒子性和波动性,其运动状态用波函数描述。根据德布罗意关于微观粒子的波动性假设,自由电子的动量 p 和能量 E 与其频率 ν 和波长 λ 的关系为

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1-1)$$

$$p = \hbar k \quad (1-2)$$

式中: $h = 2\pi\hbar = 6.623 \times 10^{-34}$ Js, 为普朗克常数; k 为电子的波矢。电子的波矢与波长之间的关系为

$$k = \frac{2\pi n_0}{\lambda} \quad (1-3)$$

式中: n_0 为粒子波传播方向上的单位矢量,也就是粒子运动方向上的单位矢量。

1.1.2 电子的量子自由电子理论

固体材料中的电子可以分成芯电子和外层电子。芯电子的运动状态可以由主量子数 n 、角量子数 l 、磁量子数 m 和自旋量子数 m_s 表述,与孤立原子相似。外层电子的运动状态不能通过上述四个量子数来表达。

固体材料中外层电子的运动状态,可通过求解薛定谔方程获得。对这些外层电子运动状态的分析,在历史的发展中经历了经典自由电子理论、量子自由电子理论和能带理论三个不同阶段。其中,19 世纪末,由特鲁德(P. Drude)与洛伦兹(L. A. Lorentz)基于经典物理学建立的经典自由电子理论存在着根本缺陷,不再介绍。

20 世纪 30 年代,应用量子力学理论,基于经典自由电子理论提出的金属的结构模型——由离子实(即原子核与核外的芯电子)和自由电子(又称价电子)构成,并假设金属内的自由电子在平均势场中运动,得到自由电子运动状态的理论结果,这就是量子自由电子理论。

根据该理论,边长为 L 的正方体金属内部,自由电子的状态波函数 ψ 遵循薛定谔方程:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (1-4)$$

式中: E 为电子的能量,而且在这里只是其动能; m_0 为电子的静止质量。

求解上述薛定谔方程并用周期性边界条件约束自由电子的波函数,得到自由电子的状态波函数为

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \left(\frac{1}{L}\right)^{3/2} \exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \sqrt{\frac{1}{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (1-5)$$

式中: $\mathbf{r}$ 为几何空间位置矢量; $\mathbf{k}$ 为自由电子在几何空间中的波矢,在笛卡儿坐标系中三个垂直分量为 k_x, k_y, k_z ; V 为金属的体积。

自由电子的状态波函数表达式中,波矢的所有分量都受到如下的取值限制:

$$k_{x_i} = \frac{2n_i \pi}{L} \quad (1-6)$$

其中,

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i = 1, 2, 3)$$

也就是说自由电子波矢 $\mathbf{k}$ 的取值是不连续的,是量子化的。与此相对应,电子的能量取值也受到局限。

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (1-7)$$

该式反映了金属中自由电子的能量量子化特征。除非金属在空间中无限伸展,否则其中自由电子的能量不能连续变化。但是,在传统金属材料中,相邻能级之间的能量差非常小,故可以近似为连续变化。故此,又称这种能级为准连续能级。而在纳米材料中,电子能级中相邻能级的能量差很大,因而显现非常明显的量子化效应。

1.1.3 自由电子运动状态的 $\mathbf{k}$ 空间描述

金属中自由电子的运动状态,可以由量子数组 (n_1, n_2, n_3, m_s) 描述。但是,通常人们采用电子的波矢空间或 $\mathbf{k}$ 空间来描述电子的运动状况。因为电子的波矢与能量直接相关,并且反映电子的速度及动量,为分析自由电子的空间运动特征提供方便。

为此,建立直角坐标系的 $\mathbf{k}$ 空间,并将金属中自由电子的允许状态在此 $\mathbf{k}$ 空间中表达出来,得到“允许电子状态点”分布。这些状态点为一些孤立的点,构成一个简单的立方点阵,点阵常数为 $\frac{2\pi}{L}$ 。

在量子自由电子理论范围内,自由电子的能量 E 与波矢 $\mathbf{k}$ 的关系为

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \quad (1-8)$$

该关系显示: $\mathbf{k}$ 空间中某状态点上电子的能量正比于该点矢径的平方。因此,与原点等距离的状态点上,电子具有相同的能量,或者说, $\mathbf{k}$ 空间中的等能面是以原点为球心的球面。

1.1.4 电子的能态密度 $N(E)$

能态密度是单位体积的材料中,单位能量间隔内的允许电子态数目。依据量子自由电子理论,金属中自由电子的状态点构成一个点阵常数为 $2\pi/L$ 的简单立方点阵。因此, $\mathbf{k}$ 空间中,每个体积为 $(2\pi/L)^3$ 的空间中含有 2 个允许的电子态。在 $\mathbf{k}$ 空间中,处于 $k \sim (k+dk)$ 之间的球壳空间中电子态的数目为

$$\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi/L)^3} \times 2$$

利用式(1-8)的关系,用 E 替换该式中的 k 。另外,考虑金属体积为 $V=L^3$,于是得到 $E \sim (E+dE)$ 之间的电子态数目为

$$\frac{8\pi}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{E dE}{2\sqrt{E}} V = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} V dE$$

所以,金属中自由电子的能态密度 $N(E)$ 为

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (1-9)$$

即自由电子的能态密度正比于能级能量的平方根。

1.1.5 费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 分布律

自由电子属于费米粒子,在允许的能级上其分布规律服从费米-狄拉克分布律,即体系中,能量为 E 的状态被粒子占据的概率为

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1} \quad (1-10)$$

式中; E_F 为自由电子的费米能; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度,单位为 K。

图 1.1 中给出了费米函数曲线。

图 1.2(a)、(b) 分别以二维波矢 ($\mathbf{k}$) 空间和能态密度曲线示意性给出了 0 K 时自由电子的分布情况,阴影区为被占据态。图(a)中的局部放大图中,较大的圆点代表被自由电子占据的状态,而较小的圆点为空的允许状态点。圆点中心几何点以外的区域都是禁止自由电子占据的状态。图中还标明了费米能 E_F 及对应的费米波矢 $\mathbf{k}_F$ 的位置。

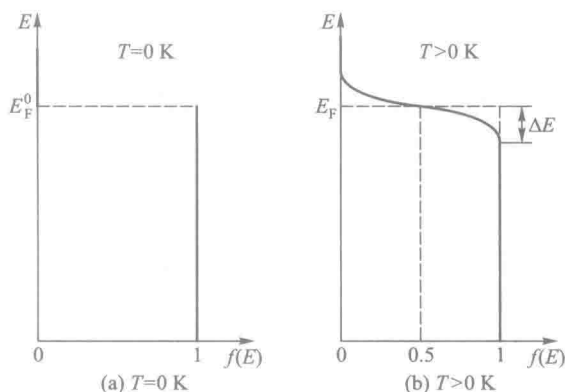


图 1.1 费米函数曲线

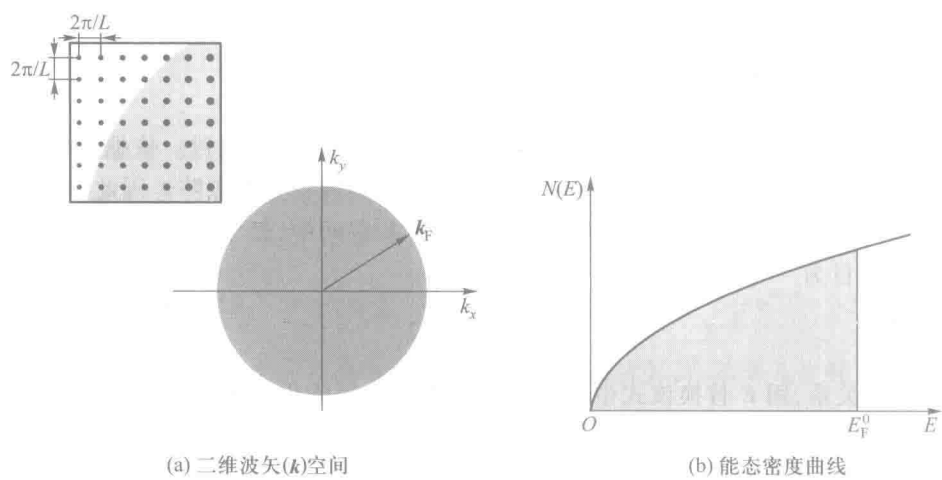


图 1.2 金属中自由电子的运动状态分布图

金属中自由电子体系的费米能是 0 K 下电子所占据的最高能级的能量,是体系中再增加一个自由电子时体系的能量增加值,或者说是新加入的一个电子的平均能量。因此,费米能相当于自由电子体系的化学位。在 $T>0\text{ K}$ 的情况下,费米能级上电子态被占据的概率为 0.5。金属中自由电子体系的费米能随着温度升高略有降低,但降低幅度非常小,可以看作近似恒定不变。

1.2 固体能带理论

实际固体材料中,电子与原子核及电子之间存在着静电交互作用。能带理论考虑了晶态固体材料中离子实的周期势场对外层电子运动状态的影响。

1.2.1 潘纳-克龙尼克模型

潘纳与克龙尼克采用最简单的周期势场模型——如图 1.3 所示的方势垒,研究电子的运动状态。该周期性方势垒由势垒区和势阱区构成,势能分别为 V_0 和 0,周期性表现为

$$V(x+a) = V(x)$$

它的周期 a 就是晶格中原子排列的周期,也就是相邻原子的间距。

这种方势垒中,描述电子运动的定态薛定谔方程为:

① 势阱区
$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dx^2} \psi_1(x) = E \psi_1(x)$$

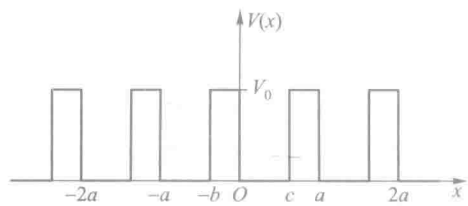


图 1.3 潘纳-克龙尼克模型势场

$$\textcircled{2} \quad \text{势垒区} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_{\text{II}}(x) + V_0 \psi_{\text{II}}(x) = E \psi_{\text{II}}(x)$$

求解上面方程组,并且考虑波函数在势垒边界上的连续性及其一阶导函数的连续性,得

$$P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a) = \cos(ka) \quad (1-11)$$

式中: $P = \frac{m_0 V_0 b a}{\hbar^2}$, 为包含势垒强度及宽度的参数,恒为正值; $\alpha^2 = 2m_0 E/\hbar^2$ 。

式(1-11)的右侧是电子波矢 k 的函数 $\cos(ka)$ 。由于 k 与 a 均是实数,因此该函数的值为 $[-1, 1]$ 。显然式(1-11)左侧的函数 $f(\alpha a)$ 的数值也要求在 $[-1, 1]$ 范围内。

$$f(\alpha a) = P \frac{\sin(\alpha a)}{\alpha a} + \cos(\alpha a)$$

图 1.4 中给出了 $P=3\pi/2$ 时的函数 $f(\alpha a)$ 曲线。依据图 1.4, αa 只能取某些特定区间的值。与之相应,电子的能量 E 取值区域受到限制,因为

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0 a^2} (\alpha a)^2 \quad (1-12)$$

因此,周期性方势垒中电子能量是量子化的,具体特征是:能量轴被分割成交替出现的允带和禁带,电子能量本征值的分布呈现“带状”结构。

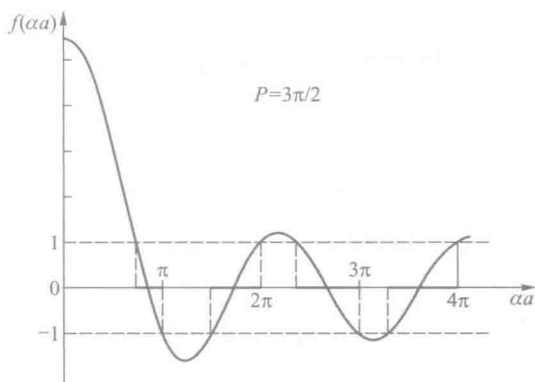
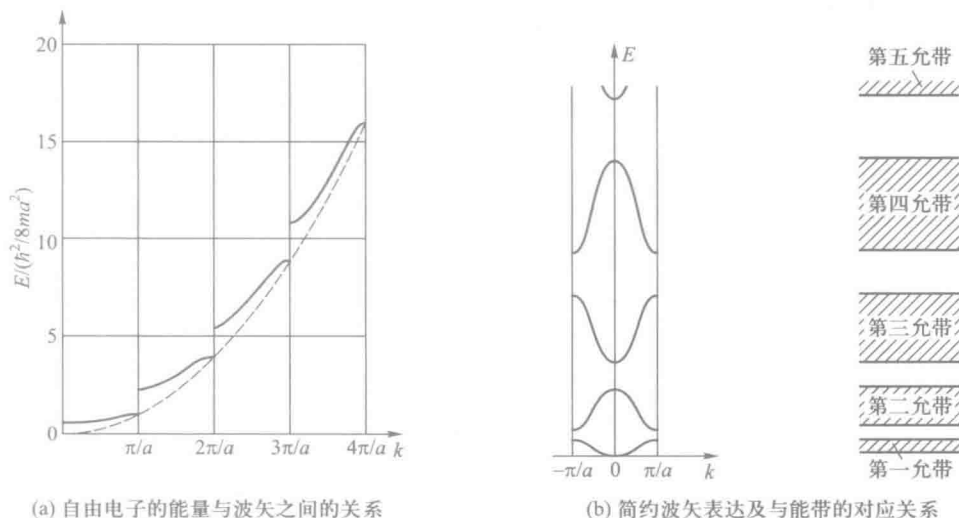


图 1.4 $f(\alpha a)$ 函数曲线(取 $P=3\pi/2$, 图中只给出偶函数曲线的右半部分)

1.2.2 电子能量 E 与波矢 k 的关系

在允许取值范围内,由 αa 通过式(1-11)和式(1-12)可以计算出能带中电子的能量 E 与波矢 k 之间的对应关系。图 1.5 给出了这样的关系曲线。图(a)中同时用虚线给出了自由电子的能量与波矢之间的关系,图(b)中给出了简约表达方式及其与能带的对应关系。



(a) 自由电子的能量与波矢之间的关系

(b) 简约波矢表达及与能带的对应关系

图 1.5 能带理论给出的电子能量-波矢关系及与能带的对应关系

依据能带理论,固体中电子态的最主要特征之一是电子的能带被禁带分割开。其中,需要特别关注电子能量的突变处,也就是能量与波矢关系 $E(\mathbf{k})$ 中的突变。在相邻原子间距为 a 的一维晶体中, $E(\mathbf{k})$ 突变处的电子波矢的大小 k 是 π/a 的整倍数。

这种 $E(\mathbf{k})$ 的突变性与晶体的衍射特征相对应:能量的突变点对应于所有满足布拉格衍射条件的电子波矢 $\mathbf{k}$,原因是这些电子波在晶体中被散射而无法传播。不满足布拉格衍射条件时,电子的能量与波矢的关系 $E(\mathbf{k})$ 连续变化。

1.2.3 能带形成的定性解释

将固体材料看作是其各组成原子从彼此相距很远处互相接近至其平衡间距的结果,这样,固体中的电子态就是由单个原子中的孤立能级变化而来的。计算结果表明:随着相邻原子间距 R 减小,电子态由孤立的原子能级演变成能带。原因是电子云在空间发生重叠时,必须遵守泡利不相容原理。因此,原属于不同原子但处于相同能级上的电子,其能量要产生变化。该过程从外层电子开始,随着相邻原子间距的减小而逐渐地向内层发展。如图 1.6 所示,是依据能带理论对金属 Na 的计算结果。

由此我们很容易理解以下两点:

(1) 固体中的一个能带,对应于由量子数组 (n, l, m) 表达的孤立能级。因此,也经常将能带用相对应的孤立原子中的电子态符号来命名。一个这样的能带,理所当然地应当能容纳每个原子带来的正负自旋各一个电子,因此所具有的电子态数目等于固体中原子数目的两倍。有时所给出的能带是将具有相同的 n 与 l ,但磁量子数 m 不同的几个能带合并在一起的“大能带”,此时一个能带中所包含的电子态数目不再是原子数目的 2 倍。如 2p 能带包含着孤立原子中相对应的磁量子数 m 为 -1、0 和 1 的三个状态,所具有的电子态数目为原子数的 6 倍,而 3d 能带可以容纳原子数 10 倍的电子。

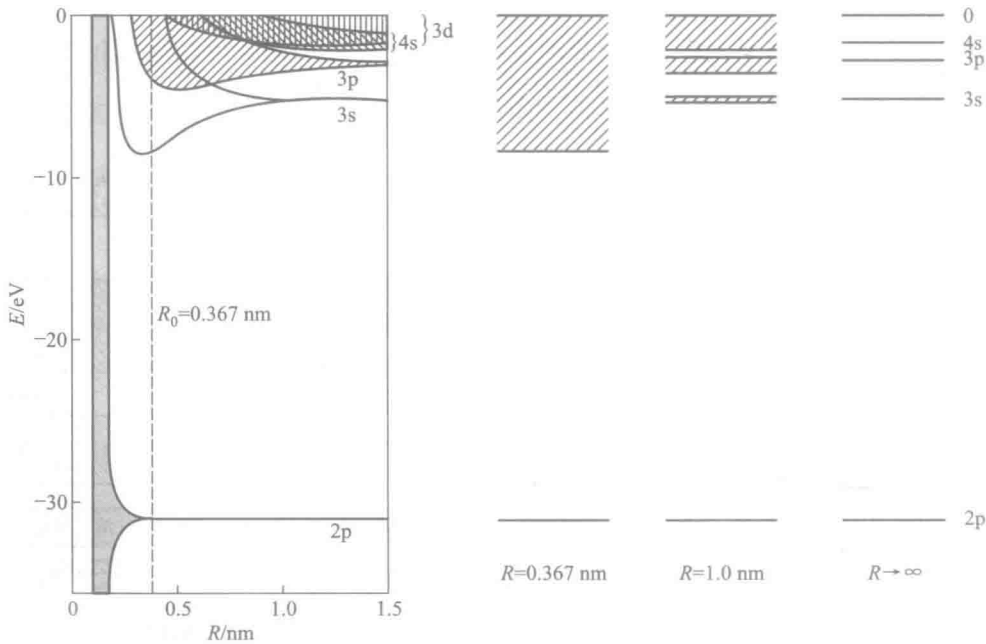


图 1.6 金属 Na 孤立能级展宽成能带的过程

(2) 使用能带所描述的电子主要是固体中参与成键的电子,因为这些来自不同原子的电子运动空间在固体结合过程中发生重叠,它们甚至基本上公有化。如果其他电子的运动空间也发生重叠,就也需要用能带来描述其运动状态。反之,如果分别隶属于不同原子的电子,在固体形成过程中电子云在空间基本不重叠,彼此之间也就不受泡利不相容原理的约束,那将继续保持在原来的能级上,即单个原子的孤立能级上。这些电子的运动状态无须用能带描述,它们就是固体材料中真正意义上的芯电子。

1.2.4 晶体的布里渊区

描述固体材料中电子状态特征时,人们常采用电子波矢空间中的布里渊区来描述电子能量与波矢关系 $E(\mathbf{k})$ 中的能量突变特征。波矢空间中,电子的能量 E 随波矢 $\mathbf{k}$ 连续变化的区域称为一个布里渊区。布里渊区边界上能量发生突变,一个布里渊区对应于一个能带。

晶体的布里渊区由晶体结构决定。由于布里渊区边界对应于电子波矢满足布拉格衍射条件,借用晶体衍射分析的倒易空间可以给出布里渊区边界。此时,需将晶体倒易空间与波矢空间等同起来。图 1.7(a) 给出了二维正方晶体的原子排列及相应的倒易点阵,图 1.7(b) 中给出了该晶体的前三个布里渊区,以 I、II、III 标识。请注意:各个布里渊区大小相同。布里渊区边界对应于倒易阵点与原点连线的平分线。

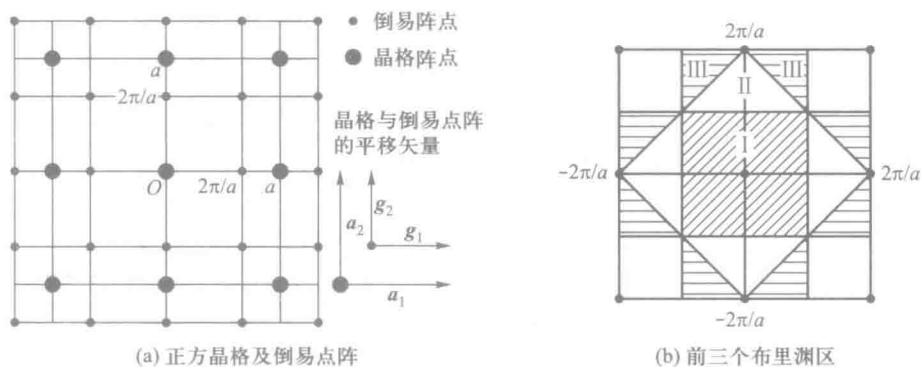


图 1.7 二维正方晶格、倒易点阵及其前三个布里渊区

体心立方和面心立方是金属中常见的两种晶体结构,它们的第一布里渊区在图 1.8 中给出。

图 1.8(a) 给出了体心立方晶体的倒易空间单胞与第一布里渊区。正六面体为面心立方结构的倒易点阵单胞(将一个倒易阵点置于中心位置上),图中除 3 个坐标轴外的 12 个箭头顶点就是该单胞的各倒易阵点的位置(图中省略了倒易阵点)。第一布里渊区是由 12 个完全相同的四边形组成的十二面体。

图 1.8(b) 中给出了面心立方晶体的倒易空间单胞及第一布里渊区。倒易空间单胞中同样省略掉位于箭头顶点处的倒易阵点。面心立方晶体的第一布里渊区为十四面体,它由 8 个相同的正六边形平面和 6 个相同的正方形平面组成,是将正八面体的 6 个角截切掉的结果,该布里渊区又称为截角八面体。

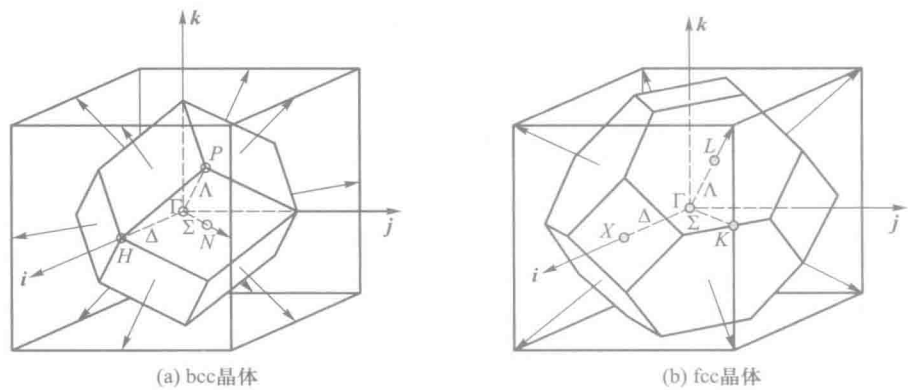


图 1.8 立方晶体的第一布里渊区

1.2.5 能带间隙与能带重叠

固体材料中外层(及某些情况下的次外层)电子都具有自己的能带,每个能带又都具有自己的能量范围。考察相邻能带之间能量的相对高低,具有两种可能性。

一种可能性是能量较高的能带,其能量最低值高于能量较低的能带中能量最高值,此时两个能带之间存在着能带间隙。能带间隙的能量等于“高能能带”的能量最低值与“低能能带”的能量最高值之差,通常将此能量差简称为能带间隙。另一种可能性为“高能能带”的能量最低值低于“低能能带”的能量最高值,此时这两个能带发生了能带重叠。图 1.9(a)以能量框图的方式给出了这两种情况的对比。图 1.9(b)在一个二维正方晶格的布里渊区中通过等能线示意性地表达了能带重叠,图中方框代表第一布里渊区的边界。

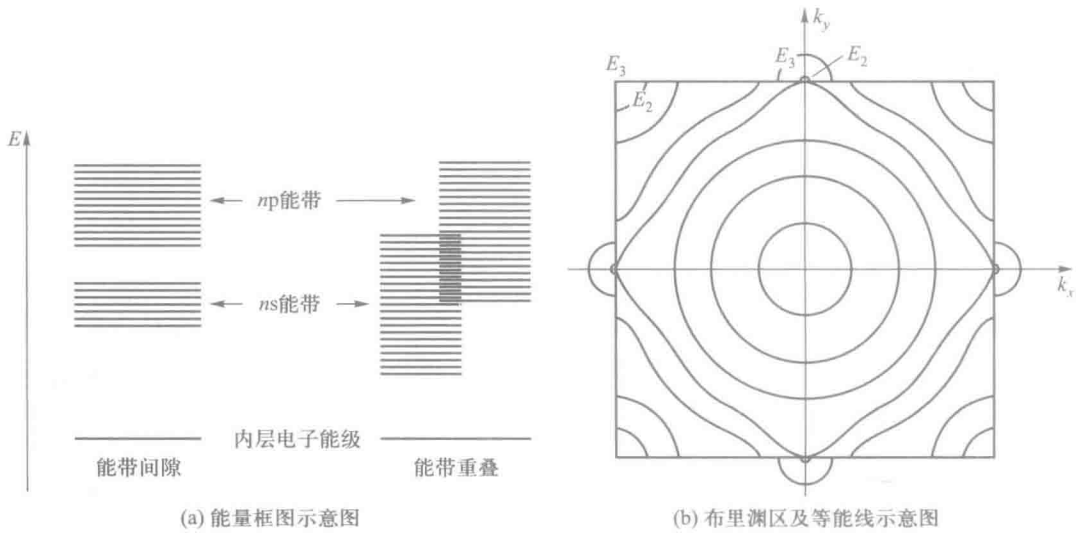


图 1.9 相邻能带之间的能量关系示意图

注意:在 k 空间中任意一个直线方向上,电子的 $E(k)$ 在跨越布里渊区边界时均有能量的突变。这一点与固体材料中存在能带重叠或者能带间隙无关。只有在一维晶体材料中,布里渊区

边界两侧的能量差才等于相邻两个能带之间禁带的宽度。

1.2.6 能带中的能态

固体材料中,一个能带或布里渊区内的电子具有类似于金属中自由电子的能级结构——形成准连续的分立能级,其波矢也是量子化的,即 $k_{n_1 n_2 n_3}$ 的分量为

$$k_{x_i} = \frac{2n_i\pi}{L}$$

式中 $n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots (i = 1, 2, 3)$ 。

另外,每个能带(或布里渊区)内所拥有的电子态数目等于晶体中原子数目的 2 倍。也就是说,当晶体中平均每个原子提供两个电子时,这些电子正好将一个能带填满。

1.3 固体材料中典型的电子能带

1.3.1 传统金属材料

传统金属材料是指用比较传统的方法制备的金属材料。它们都是晶态材料,其晶粒尺寸一般在微米级以上而且内部微观组织均匀,其制成品大小都是典型的宏观尺度。

金属的特点是具有在整个金属内运动的自由电子,它们由组成固体的各金属原子的价电子公有化形成。金属中自由电子的能带具有共同的结构特征:相邻能带之间发生重叠,没有能带间隙。自由电子能带内的能级呈准连续态,在费米能级上方有大量的空能级可以接纳由低能级激发跃迁上来的电子。

图 1.10(a) 给出了一价金属 Cu 的 4s 能带电子填充情况。第一布里渊区处于半满状态,阴影区为电子占据态区域,同时给出了这个立体区域的一个截面。图 1.10(b) 为二价金属自由电子的能带及电子填充情况示意图,其中 s 能带与 p 能带发生重叠,图中给出了费米能级的位置。

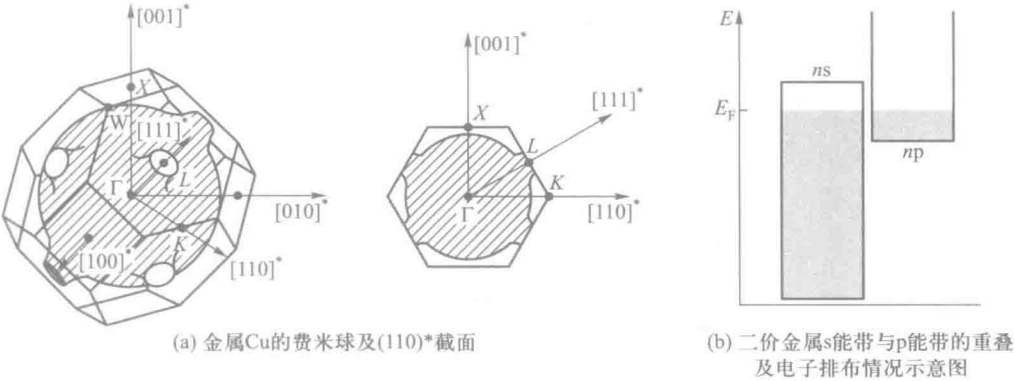


图 1.10 金属能带结构及电子排布情况