



“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

功能材料概论

An Introduction to Functional Materials

● 殷景华 王雅珍 鞠刚 主编

哈尔滨工业大学出版社



“十三五”国家重点图书出版规划项目

材料科学研究与工程技术系列

内容简介

功能材料概论

An Introduction to Functional Materials

● 殷景华 王雅珍 鞠刚 主编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书由五大部分组成。第一部分是功能材料的科学基础,包括晶体学基础及材料性能、高分子基础;第二部分是金属功能材料,包括超导材料、贮氢合金、形状记忆合金、非晶态合金、磁性材料;第三部分是无机非金属功能材料,包括半导体材料、光学材料、精细功能陶瓷、功能转换材料;第四部分是功能高分子材料,包括高分子试剂及固相合成、高分子催化剂、固定化酶及高分子螯合剂、感光及导电性高分子材料、高分子药物;第五部分是低维功能材料,包括功能薄膜材料、新型功能材料等。

本书可作为高等学校材料学科各专业本科生教材,亦可作为研究生教学参考书,也可供从事材料研究与应用工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

功能材料概论/殷景华,王雅珍,鞠刚主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2017.8

ISBN 978-7-5603-6861-0

I. ①功… II. ①殷… ②王… ③鞠… III. ①功能材料-概论 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 191001 号

策划编辑 许雅莹 张秀华

责任编辑 张秀华

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 460 千字

版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-6861-0

定 价 36.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

能源、信息和材料是现代文明的三大支柱,而材料又是一切技术发展的物质基础。功能材料是指具有特定光、电、磁、声、热、湿、气、生物等特性的各类材料。这些材料在能源、计算技术、通信、电子、激光、空间、医药等现代技术中有着广泛的应用。

材料科学的迅速发展,要求即将成为材料工作者的在校本科生、研究生有一个较高的学习起点,掌握这一领域的基本知识、概念和方法,并能够独立地学习和掌握更多的知识,能够接触一些材料科学前沿领域和新的进展。本书是在这种思想指导下,根据国家教育部1998年调整的最新专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会的精神,为材料科学与工程专业学生编写的教科书。

本书是作者在使用多年功能材料讲义的基础上,修改补充而成的。全书共分18章,分别介绍了超导、贮氢合金、形状记忆合金、非晶态合金、磁性材料、半导体材料、微器件材料、光学材料、功能陶瓷、纳米材料、功能转换材料、高分子试剂、高分子催化剂、高分子螯合剂、感光导电性高分子、功能薄膜、新型功能材料等内容。

在此基础上,书中介绍了目前材料领域较热的有机发光材料,聚合物光析变材料,光存储材料和碳纳米管、石墨烯等内容。

我们希望通过上述内容的介绍,使读者对功能材料的性能、制备、应用有一定的了解和掌握。

本书第1章,第8~13章(其中第10章10.4.6,10.8,10.9;第12章12.6.2,12.6.3由王玥编写)和第17~18章由殷景华编写;第2章和第14~16章由王雅珍编写;第3~7章由鞠刚编写。本书由顾大明,杨尚林主审。

由于时间仓促,编者学识、水平有限,书中不当之处在所难免,诚恳欢迎读者批评指正。

编 者

2016年7月

目 录

第1章 晶体学基础及材料性能	1
1.1 晶体特征	1
1.2 化学键与晶体类型	3
1.3 晶体结构	4
1.4 晶体缺陷	8
1.5 导体、半导体和绝缘体	9
1.6 功能材料的性能	10
第2章 高分子基础	13
2.1 高分子的概念	13
2.2 合成高分子的化学反应	17
2.3 高聚物的分类和命名	18
2.4 高分子材料的特性	20
2.5 高聚物的溶解过程及溶液性质	23
第3章 超导材料	24
3.1 超导的微观图像	24
3.2 超导体的临界参数	27
3.3 低温超导材料	28
3.4 超导材料的应用	31
第4章 贮氢合金	34
4.1 金属贮氢原理	34
4.2 贮氢合金分类	37
4.3 贮氢合金的应用	42
第5章 形状记忆合金	47
5.1 形状记忆原理	47
5.2 形状记忆合金材料	52
5.3 形状记忆材料的应用	57
第6章 非晶态合金	60
6.1 非晶态合金的结构	60
6.2 非晶态材料的制备	62
6.3 非晶态合金材料	68
6.4 非晶态合金的性能及应用	68
第7章 磁性材料	75
7.1 软磁材料	75
7.2 硬磁材料	81
7.3 磁记录材料	89

7.4	其他磁性材料	94
第8章	半导体材料	97
8.1	半导体材料分类	97
8.2	硅和锗半导体材料	98
8.3	化合物半导体材料	100
8.4	半导体微结构材料	104
8.5	非晶态半导体	108
8.6	半导体光电子材料	112
8.7	半导体陶瓷	113
第9章	微电子器件材料	117
9.1	集成电路概述	117
9.2	衬底材料	117
9.3	互连材料	118
9.4	光刻掩膜版材料	119
9.5	基板材料	120
9.6	封装材料	121
9.7	多芯片组件材料	123
第10章	光学材料	124
10.1	激光材料	124
10.2	光纤材料	128
10.3	红外材料	132
10.4	发光材料	134
10.5	光色材料	144
10.6	非线性光学材料	146
10.7	液晶材料	147
10.8	聚合物光析变材料	150
10.9	光存储材料	153
第11章	精细功能陶瓷	158
11.1	导电陶瓷	158
11.2	介电铁电陶瓷	159
11.3	气敏陶瓷和湿敏陶瓷	163
11.4	铁氧体	166
11.5	生物陶瓷	167
11.6	高温超导陶瓷	169
第12章	纳米材料	173
12.1	纳米材料分类	173
12.2	纳米材料特性	173
12.3	纳米材料制备	175

12.4	纳米磁性材料	176
12.5	纳米陶瓷材料	177
12.6	纳米碳分子材料	178
第 13 章	功能转换材料	192
13.1	压电材料	192
13.2	热释电材料	195
13.3	光电材料	197
13.4	热电材料	199
13.5	电光材料	201
13.6	磁光材料	204
13.7	声光材料	206
第 14 章	高分子试剂及固相合成	209
14.1	高分子试剂的特点	209
14.2	高分子氧化试剂	210
14.3	高分子还原试剂	214
14.4	氧化还原树脂	217
14.5	高分子转递试剂	221
14.6	高分子偶合剂	226
14.7	高分子载体上的固相合成	227
第 15 章	高分子催化剂、固定化酶及高分子螯合剂	238
15.1	高分子催化剂和固定化酶	238
15.2	高分子螯合剂	246
第 16 章	感光及导电性高分子	258
16.1	感光性高分子材料	258
16.2	导电性高分子材料	263
第 17 章	功能薄膜材料	271
17.1	薄膜制备技术	271
17.2	导电薄膜	274
17.3	光学薄膜	276
17.4	磁性薄膜	278
17.5	高温超导薄膜	281
17.6	离子交换膜	282
第 18 章	新型功能材料	285
18.1	智能功能材料	285
18.2	梯度功能材料	287
18.3	功能复合材料	289
18.4	多孔硅材料	292
参考文献		294

第 1 章 晶体学基础及材料性能

1.1 晶体特征

1.1.1 空间点阵

原子或分子结合成金属和陶瓷时,形成晶体。在晶体中,原子和原子集团在三维空间中有规律分布。如果将每一个可重复的单位用一个点来表示,就能形成一个有规则的三维点阵,称为空间点阵。图 1.1 为二维晶体结构和空间点阵示意图。为了便于分析各种晶体中原子排列的规律,空间点阵常用空间格子来表示,如图 1.2(a)所示,这种空间格子称为晶格。由于晶格具有周期性,可取一单位体积(平行六面体)作为重复单元,来概括整个晶格的特征。这样选取的重复单元称为原胞,如图 1.2(b)所示。

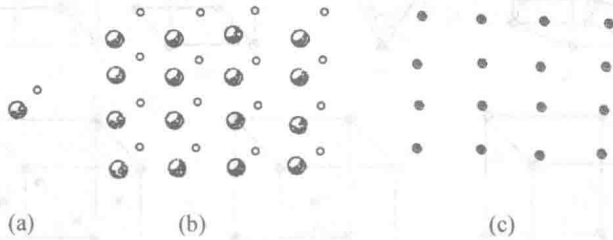


图 1.1 二维晶体结构和空间点阵示意图

(a) 包含两种原子的结构单元; (b) 晶体结构; (c) 空间点阵

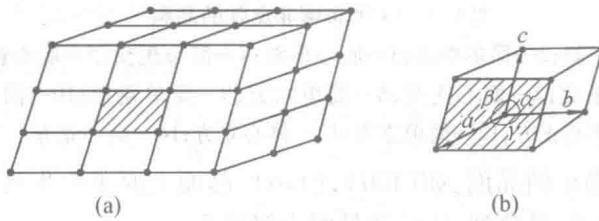


图 1.2 晶格和原胞

(a) 晶格; (b) 原胞

空间点阵就其对称性,可以分为十四种类型,见图 1.3,隶属于七个晶系。

1.1.2 晶面指数

在晶体中,为了表达与晶轴相关的晶面方向或晶向,常使用三个整数,称为密勒指数。如图 1.4 所示,设有一晶面与 a, b, c 轴交于 M_1, M_2, M_3 三点,通过求出三个截距值倒数的最小整数比,即可得到该晶面的晶面指数(236)。图 1.5 中标出了晶体中一些晶面的

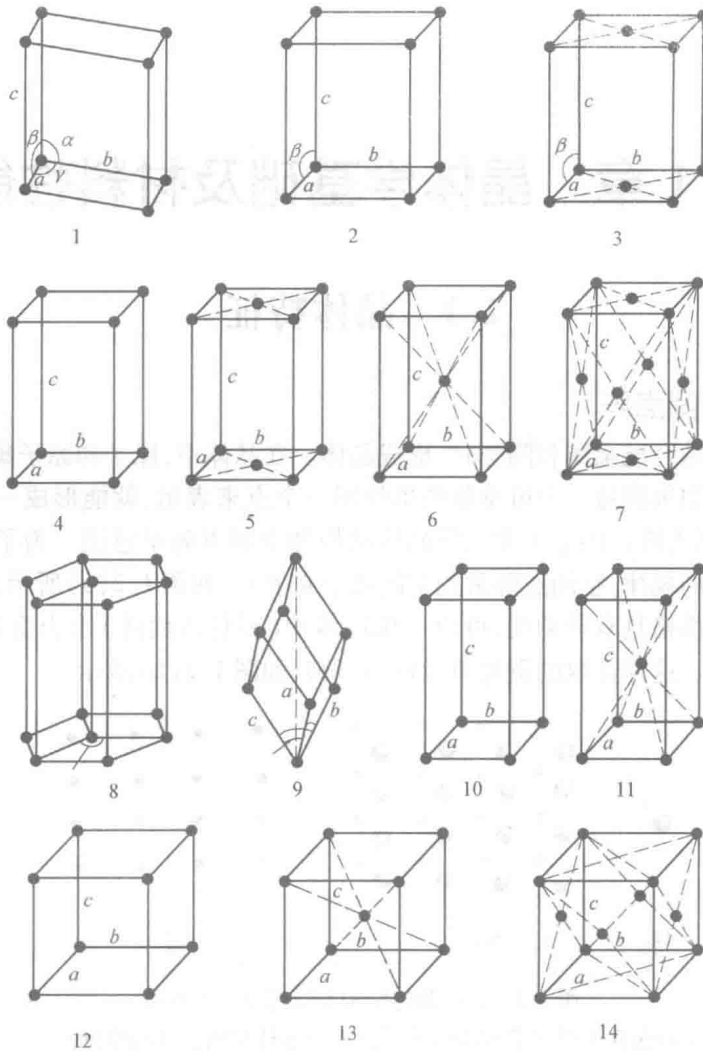


图 1.3 14 种布喇菲点阵的晶胞

1—简单三斜;2—简单单斜;3—底心单斜;4—简单正交;5—底心正交;
 6—体心正交;7—面心正交;8—简单六方;9—简单菱形;10—简单正
 方;11—体心正方;12—简单立方;13—体心立方;14—面心立方

密勒指数。密勒指数简单的晶面,如(100),(110),晶面上原子聚集密度较大,晶面之间的距离较大,结合力较弱,易分裂,这样的晶面为解理面。

1.1.3 对称性

晶体具有一定的对称性,晶体的对称性是指晶体经过某些对称操作后仍然能回复原状的特性。基本的对称操作为旋转与反映,对称操作所依赖的几何要素,如点、线、面,称为对称元素。

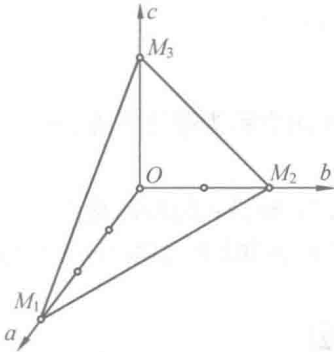


图 1.4 晶面指数

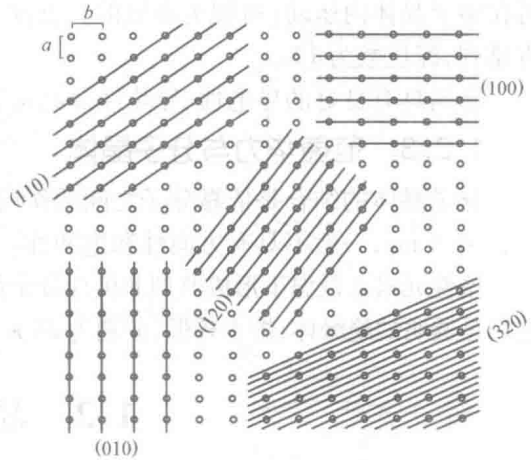


图 1.5 晶面指数与面间距

1.2 化学键与晶体类型

研究表明,当自由原子结合成晶体时,其最外层价电子的分布情况将要发生变化,并由此产生不同类型的结合力,晶体的结构和性质则主要决定于组成晶体的原子结构以及它们之间结合力的性质。

1.2.1 离子键与离子晶体

原子间最简单的作用力是离子键,它产生于正、负电荷之间的静电引力,典型的离子晶体是元素周期表中 I A 族的碱金属元素 Li, Na, K, Rb, Cs 和 VII A 族的卤族元素 F, Cl, Br, I 之间形成的化合物晶体。这种晶体是以正、负离子为结合单元的,最典型的结构有两种:一种是 NaCl 型结构,配位数为 6;另一种是 CsCl 型结构,配位数为 8。离子晶体结构稳定,结合能较大,具有导电性差、熔点高、硬度高和膨胀系数小等特点。大多数离子晶体对可见光是透明的,但在红外区域有一个特征吸收峰。

1.2.2 共价键与原子晶体

在晶体中,一对为两个原子所共有的自旋相反、配对的电子结构称为共价键。共价键有两个基本特点:饱和性和方向性。IV A ~ VI A 族元素是共价键结合,大多数共价键的最大数目符合 $8-N$ 定则,其中 N 为原子的价电子数目,并且原子总是在其价电子波函数最大的方向上形成共价键。

元素周期表中第 IV A 族元素 C(金刚石), Si, Ge, Sn(灰锡)的晶体是这类晶体的典型代表,它们的结构是金刚石结构。共价键结合是一种强的结合,晶体有很高的熔点和硬度,如金刚石是目前所知最硬的晶体,其熔点高达 $3\ 550\ ^\circ\text{C}$ 。同时,共价晶体中价电子定域在共价键上,因而其导电性很弱,一般属于绝缘体或半导体。

1.2.3 金属键与金属晶体

金属键的基本特征是电子为晶体共有,即原属于各原子的价电子不再束缚在原子上,

可在整个晶体内运动(可视为离域的共价键),原子间结合较强。多数金属晶体以面心立方排列,配位数为12。

金属具有良好的导电性、导热性及高延展性,其熔点较高。

1.2.3 范德华力与分子晶体

分子晶体的结合是依靠分子之间的作用力,这种作用力称为范德华力,其作用范围为0.2~0.5 nm,一般不具有方向性和饱和性。

惰性元素在低温下形成典型非极性分子晶体。Ne, Ar, Kr, Xe 的晶体是面心立方结构。它们是透明的绝缘体,熔点较低,分别为24 K, 84 K, 117 K 和 161 K, 温度升高时,易升华。

1.3 晶体结构

1.3.1 元素的晶体结构

表1.1把元素的晶体结构分为三类。周期表左面的元素属于第一类,它们都是金属,具有面心立方、六方和体心立方等密堆积型的晶体结构,如图1.6所示。

表1.1 元素的晶体结构*

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
Li b.	Be c.									B hex	C					
Na b.	Mg c.									Al f.	Si	P	S	Cl		
K b.	Ca f.c.	Sc f.c.	Ti c.	V b.	Cr b.c.	Mn cub	Fe b.f.	Co c.f.	Ni f.c.	Cu f.	Zn hex	Ga orh	Ge	As	Se	Br
Rb b.	Sr f.	Y c.	Zr c.b.	Nb b.	Mo b.	Tc c.	Ru c.	Rh f.cub	Pd f.	Ag f.	Cd hex	In tet	Sn	Sb	Te	I
Cs b.	Ba b.	La c.f.	Hf c.	Ta b.	W b.cub	Re c.	Os c.	Ir f.	Pt f.	Au f.	Hg rho	Tl c.f.	Pb f.	Bi		
			Th f.			U orh										
第一类结构										第二类结构			第三类结构			

*表中, b 为体心立方, c 为六方密堆积, f 为面心立方密堆积, cub 为立方, hex 为六方, orh 为正方, tet 为四方, rho 为三方

周期表右面的元素属于第三类结构,它们是非金属。由于形成共价键,这类结构的配位数不超过8,遵守8-N规则,N为非金属元素在周期表中所处的族数。图1.7(a)为碘的晶体结构,配位数为2,形成链状结构;图1.7(b)为Te的结构,配位数为3,形成层状结构;图1.7(c)为As的结构,配位数为4,形成三维伸展的网状结构。

处于周期表中间的一些少数元素属于第二类结构。它们之中锌和镉虽属六方结构,但不是密堆积。汞是简单三方结构,镓的结构复杂。具有六方密堆积的 α -Tl,具有面心立方的铅以及具有四方结构的铟,在结构上均相似于金属,但从原子间距上看,结构中却存在着原子部分离解。硼和锡结构介于第二类和第三类结构之间。

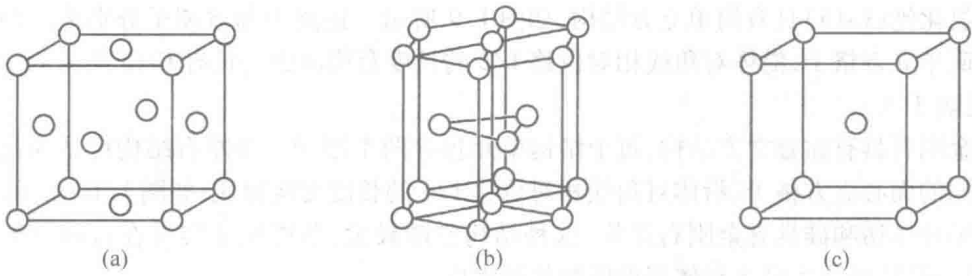


图 1.6 典型密堆积型的金属晶体结构
(a) 面心立方；(b) 六方密堆积；(c) 体心立方

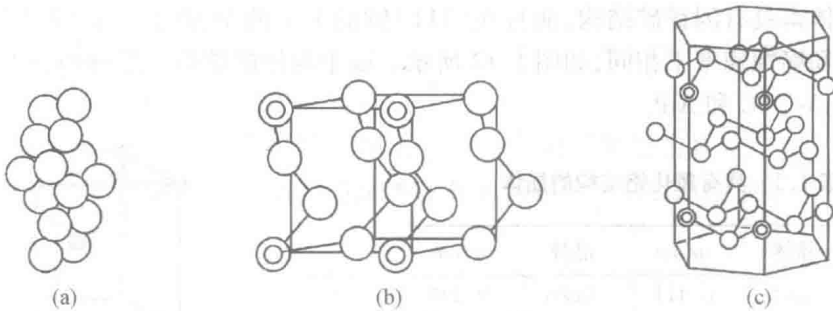


图 1.7 典型非金属的晶体结构
(a) 碘的晶体结构；(b) 砷的晶体结构；(c) 锑的晶体结构

有些元素具有一种以上的结构形式,称其为同素异构体。一种元素是否有同素异构体,如果有,它的每种同素异构体在什么条件下生成,均取决于元素本身特性以外的温度、压力等外部条件。碳可以立方金刚石结构存在,也可以六方石墨结构存在。把石墨变成金刚石需 1 000 ℃ 以上的高温及巨大压强。铁的情形有所不同,具有体心立方的 α -Fe,在室温稳定存在,当温度升至 906 ~ 1 400 ℃ 之间,具有面心立方的 γ -Fe 取代了 α -Fe 成为主要晶型;当温度从 1 400 ℃ 升至熔点 1 535 ℃ 时,晶型又变回体心立方 δ -Fe。

1.3.2 典型晶体结构

氯化钠 (NaCl) 具有面心立方结构。每个结构单元含一个钠离子和一个氯离子,该结构可认为是分别由钠离子和氯离子组成的两个相同的面心立方格子,沿体对角线相对位移 1/2 对角线长度套构而成,如图 1.8 所示。属于 NaCl 结构的一些有代表性的晶体,见表 1.2,其中 a 为晶格常数。

表 1.2 具有氯化钠结构的晶体

晶体	a/nm	晶体	a/nm
LiH	0.408	AgBr	0.577
NaCl	0.563	MgO	0.422
KCl	0.629	MnO	0.443
PbS	0.592	kBr	0.659

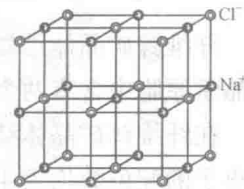


图 1.8 氯化钠晶体结构

氯化铯(CsCl)具有简单立方结构,如图 1.9 所示。铯离子和氯离子分别组成两个相同的简单立方格子,沿体对角线相对位移 1/2 的长度套构而成。具有 CsCl 结构的一些晶体,见表 1.3。

金刚石具有面心立方结构,每个结构单元包含两个原子。金刚石结构可认为是由两个相同的面心立方格子,沿体对角线相对位移 1/4 的长度套构而成,如图 1.10 所示。

半导体锗和硅具有金刚石结构,这种结构空隙较大,杂质原子容易在这些材料中扩散,这一特性被应用到半导体器件的制作技术中。

如果把金刚石结构中的两个面心立方晶格上的碳原子,一个换成锌原子,另一个换成硫原子,则形成闪锌矿结构,如图 1.11 所示。一些重要的化合物半导体材料,如砷化镓、锑化铟等晶体都具有闪锌矿结构,而且在 [111] 轴的上下两个方向上,表现出不同性质,其生长速率和腐蚀速率不相同,如图 1.12 所示。属于闪锌矿结构的晶体还有 CuF, CuCl, ZnSe, CdS, InAs, SiC 和 AlP。

表 1.3 具有氯化铯结构的晶体

晶体	a/nm	晶体	a/nm
CsCl	0.411	CuZn	0.294
TlBr	0.397	AgMg	0.328
TlI	0.420	LiHg	0.329
NH ₄ Cl	0.387	AlNi	0.288
CuPd	0.299	BeCu	0.270

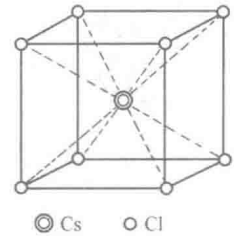


图 1.9 氯化铯晶体结构

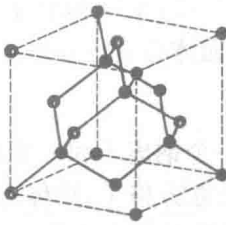


图 1.10 金刚石晶体结构

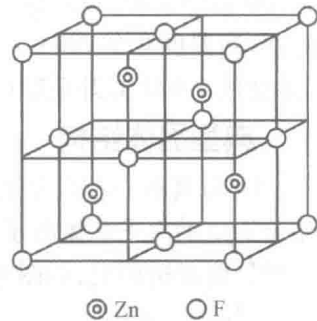


图 1.11 闪锌矿晶体结构

纤维锌矿晶体结构属于六方晶系,晶格常数为 $a=0.384 \text{ nm}$, $c=0.5180 \text{ nm}$ 。在一个结晶学原胞中含有两个 Zn 原子、两个 S 原子,纤维锌矿晶体结构,如图 1.13 所示。

在纤维锌矿晶体结构中, S^{2-} 构成六方最紧密堆积,而 Zn^{2+} 占有 1/2 四面体空隙中,两种离子的配位数均为 4。属于纤维锌矿型结构的晶体有 CuBr, CuI, AgI, ZnO, CdS, CdSe, ZnSe, BN, GaN, AlN 等晶体。

萤石(CaF₂)晶体属于立方晶系,面心立方晶格,晶格常数 $a=0.545 \text{ nm}$ 。在一个结晶学原胞中含有 4 个 Ca 离子和 8 个 F 离子。整个萤石晶体结构可看作是三个相同的面心

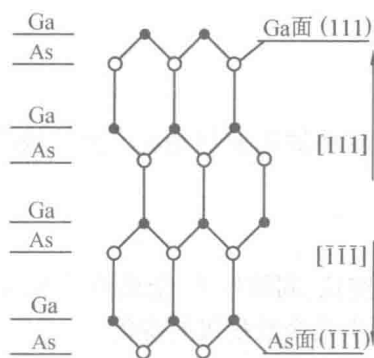


图 1.12 砷化镓晶体的
[111]和 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 晶向

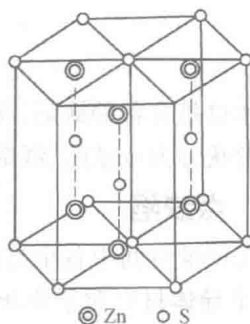


图 1.13 纤维锌矿晶体结构

立方点阵套叠而成,其结构如图 1.14 所示。 Ca^{2+} 的配位数为 8, F^- 的配位数为 4。属于萤石结构的晶体有 BaF_2 , CdF_2 , ZrO_2 , CeO_2 等晶体。

钙钛矿 (CaTiO_3) 型结构是以天然钙钛矿命名的。在钙钛矿结构中, Ca^{2+} 和 O^{2-} 共同构成近似立方最紧密堆积, Ca^{2+} 周围有 12 个 O^{2-} , 每一个 O^{2-} 被 4 个 Ca^{2+} 包围, Ti^{4+} 占据着由 O^{2-} 形成的全部八面体空隙, CaTiO_3 晶体结构模型, 如图 1.15 所示。

理想的钙钛矿型结构属立方晶系, 但许多属于这种结构的晶体却扭曲为正方、斜方或单斜晶系的晶体, 这种扭曲与晶体的压电、热释电和非线性光学性质有着密切的关系, 已成为一类十分重要的技术晶体。属于钙钛矿结构的晶体有 BaTiO_3 , PbTiO_3 等。

图 1.16 为尖晶石 (AB_2O_4) 的紧密堆积。在尖晶石结构中, 能相互代替的三价元素有 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , 二价元素有 Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} 。该晶体属立方晶体, 晶胞内含有 8 个分子。在天然矿物中有以下几种尖晶石型矿物: 锌尖晶石 (ZnAl_2O_4), 铁尖晶石 (FeAl_2O_4), 锰尖晶石 (MnAl_2O_4) 和镁铁尖晶石 [$\text{Fe}^{3+}(\text{MgFe}^{3+})\text{O}_4$] 等。

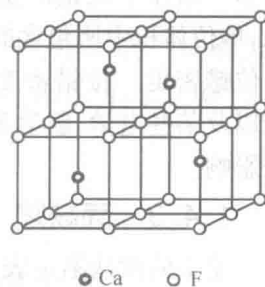


图 1.14 氟化钙晶体结构

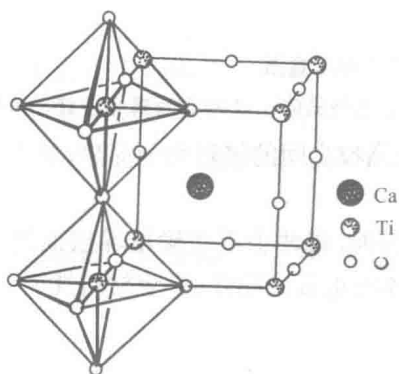


图 1.15 钙钛矿 (CaTiO_3) 的晶体结构模型

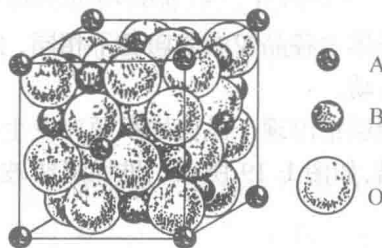


图 1.16 尖晶石的紧密堆积

1.4 晶体缺陷

实际晶体总是有各种缺陷,功能材料的一些性能与这些缺陷密切相关。晶体缺陷按它们的几何形状分为点缺陷、线缺陷和面缺陷。

1.4.1 点缺陷

点缺陷在三维空间中各个方向上的尺寸都很小,如空位、间隙原子、杂质原子等,如图 1.17 所示。半导体材料对杂质非常敏感,其性能可以发生几个数量级的变化。

1.4.2 线缺陷

线缺陷即为位错。晶体中最简单的位错是刃型位错和螺型位错,如图 1.18 所示。晶体中位错的量常用位错密度表示,单位体积中所包含的位错线总长度称为位错密度。位错密度对晶体的机械性能以及某些电学、磁学和光学性能都有显著影响。

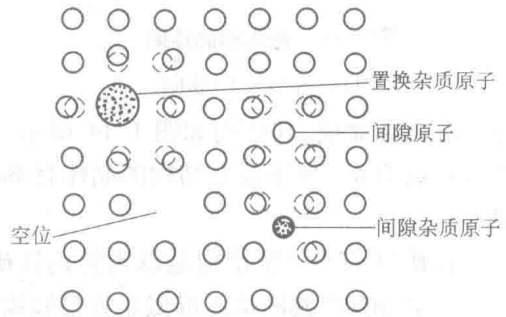


图 1.17 点缺陷示意图

1.4.3 面缺陷

主要的面缺陷是表面、界面和堆垛层错。表面层的原子既受到体内原子的束缚,又受环境影响,所以表面的组成和结构在很大程度上与形成条件及随后的处理有关,表面对材料和器件的性能影响很大。

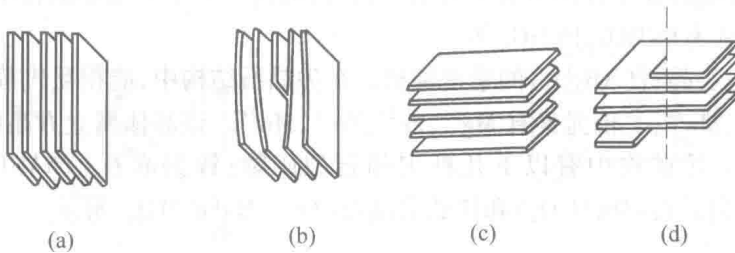


图 1.18 晶体中原子平面示意图

(a)完整晶体; (b)含有刃型位错的晶体; (c)完整晶体; (d)含有螺型位错的晶体

多晶体中各晶粒的取向各不相同,不同取向晶粒之间的接触面为晶界,晶界能阻止沿位错的运动。

堆垛层错出现于晶面堆积顺序发生错误的层面,将两个不正确堆垛层面隔开的就是堆垛层错,如图 1.19 所示。堆垛层错破坏了晶体的正常周期性,影响材料性能。

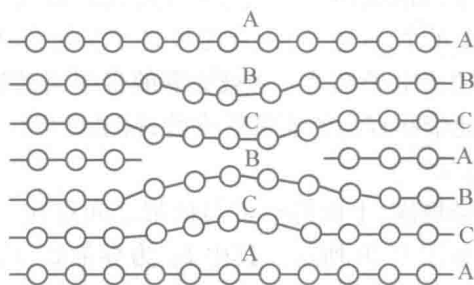


图 1.19 堆垛层错

1.5 导体、半导体和绝缘体

固体中含有大量的电子,但不同固体中的电子导电性相差很大,导体的电阻率为 $10^{-5} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$,半导体的电阻率为 $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$,绝缘体的电阻率可高达 $10^{10} \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ 。固体能带理论可以说明导体、半导体和绝缘体的区别。

1.5.1 能带填充与晶体导电性

当大量原子构成固体时,电子能级结构发生很大变化,能级会极端密集,形成能带。

对于 N 个原胞组成的晶体,简约布里渊区中可取 N 个不同的波矢 \mathbf{k} ,标志单电子态,每个能带可容纳 $2N$ 个电子。 \mathbf{k} 态电子以速度 $\mathbf{V}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E/\hbar$ 运动,并产生电流 $\mathbf{J} = -e\mathbf{V}(\mathbf{k})$ 。由于能带结构函数具有反演对称性, $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, $-\mathbf{k}$ 态电子的速度与 \mathbf{k} 态电子速度等值反号, $\mathbf{V}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{V}(\mathbf{k})$,所以 $-\mathbf{k}$ 态电子产生的电流 $\mathbf{J}(-\mathbf{k}) = -e\mathbf{V}(-\mathbf{k}) = e\mathbf{V}(\mathbf{k})$,恰好与 \mathbf{k} 态电子产生的电流相抵消。

若一个能带被 $2N$ 个电子填满,则一切 \mathbf{k} 与 $-\mathbf{k}$ 态所产生的电流正好一一抵消,不会产生电流,并且电场不改变满带中电子的分布。因此,可以得到满带中的电子不导电的结构。

若一个能带被电子部分填充, $T=0 \text{ K}$,无外场时,电子填充至费米面,费米面内的态均有电子,这些态对 \mathbf{k} 空间的原点是对称分布的。费米面内的 \mathbf{k} 态与 $-\mathbf{k}$ 态对电流的贡献一一相互抵消,不存在宏观电流。若存在外电场,由于电场的作用,电子在布里渊区中的分布不再是对称,总的电流不为零。若 $T>0 \text{ K}$,情况大致与 0 K 相似,只是比费米能 E_F 高约 $k_B T$ 的态有一定的几率成为非空态。因此,得到部分填充能带中的电子可以导电的结论。

1.5.2 导体、半导体和绝缘体的区别

由上面讨论可知,在电场的作用下,一个充满了电子的能带不可能产生电流,如果孤立原子的电子都形成满壳层,当有 N 个原子组成晶体时,能级过渡成能带,能带中的状态是能级中的状态数目的 N 倍,因此,原有的电子恰好充满能带中所有的状态,这些电子并不参与导电。相反,如果原来孤立原子的壳层并不满,如金属钠,一共有 11 个电子

($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$), 当 N 个原子组成晶体时, $3s$ 能级过渡成能带, 能带中有 $2N$ 个状态, 可以容纳 $2N$ 个电子。但钠只有 N 个 $3s$ 电子, 因此能带是半满的, 在电场作用下, 可以产生电流。周期表中第一族元素的价电子都处于未被充满的带中, 它们都是金属, 这种能带称为价带。碱土金属由于其 s 能带和较高的能带有交叠, 价电子仍在不满的能带中参与导电, 使其晶体具有金属的性质。

绝缘体的价电子把价带填满, 上面的空带与价带之间存在一个较宽的禁带。在非强电场作用下不会产生电流如图 1.20 所示。其中 E_C 为导带底, E_V 为价带顶, E_F 为费米能级, E_g 为禁带宽度。

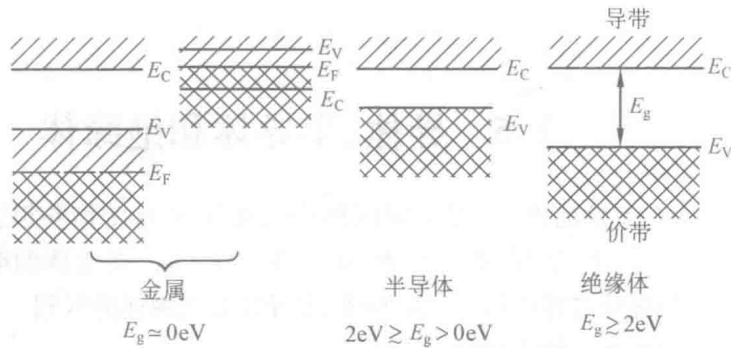


图 1.20 金属、半导体和绝缘体的能带结构

半导体的能带结构, 与绝缘体的能带相似, 只是禁带较窄。禁带宽度在 2 eV 以下, 通过热激发, 把满带的电子激发到空带, 而具有导电能力。由于热激发的电子数目随温度按指数规律变化, 所以半导体的电导率随温度的变化也是呈指数的, 这是半导体的主要特征。

1.6 功能材料的性能

1.6.1 半导体电性

根据能带理论, 晶体中并非所有电子或价电子参与导电, 只有导带中的电子或价带顶部的空穴才能参与导电。由于半导体禁带宽度小于 2 eV , 在外界作用下(如热、光辐射), 电子跃迁到导带, 价带中留下空穴。这种导带中的电子导电和价带中的空穴导电同时存在的情况, 称为本征电导。这类半导体称为本征半导体。

杂质对半导体的导电性能影响很大, 例如在硅单晶中掺入十万分之一的硼原子, 可使硅的导电能力增加一千倍, 杂质半导体分为 n 型半导体和 p 型半导体, 在四价的硅单晶中掺入五价的原子, 成键后, 多余一个电子, 其能级离导带很近, 易激发。这种多余电子的杂质能级称为施主能级。这类掺入施主杂质的半导体称为 n 型半导体, 如图 1.21(a), 其中 E_D 为施主能级。

若在硅中掺入三价原子, 成键后少一个电子, 在距价带很近处, 出现一个空穴能级, 这个空穴能级能容纳由价带激发上来的电子, 这种杂质能级称为受主能级。受主杂质的半