

普通高等教育机电类规划教材

功 能 材 料

摇主编摇华南理工大学摇朱摇敏

参编 华南理工大学摇车晓舟

大连理工大学摇张利文

河北工业大学摇崔春翔

华南理工大学摇曾德长

主审摇西安交通大学摇宋晓平



机 械 工 业 出 版 社

摇摇本书以材料学、材料物理等为主要基础，系统地介绍了功能材料的基本原理、微观结构与特性、功能材料及其器件的制备技术和功能材料的应用等内容。全书共分八章。第一章为绪论；第二章较全面地介绍了包括金属导体、超导体、非金属导体等在内的导电功能材料；第三章详细地介绍了磁性功能材料；第四章系统论述了形状记忆材料并简要介绍了智能材料；第五章讲述了包括光电转换、热电转换、储氢材料等在内的能源转换与储存材料；第六章简要介绍了用于各类传感器的敏感器件材料；第七章介绍了声学与光学功能材料；第八章介绍了生物医学功能材料。

摇摇本书为材料工程专业教学指导委员会规划及指导下编写的高等院校材料专业本科生教材。也可供从事材料科学与工程和相关专业的科技人员和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

摇摇功能材料 / 张敏主编. —北京：机械工业出版社，

2009.12

摇摇普通高等教育机电类规划教材

摇摇I. ①张… II. ①张… III. ①功能材料—高等学校—教材

摇摇I. ①张… II. ①张… III. ①导电材料 ②超导材料 ③磁性材料 ④光电材料 ⑤热电材料 ⑥储氢材料 ⑦声学材料 ⑧光学材料 ⑨生物医学材料

摇摇张敏

摇摇中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第123456号

摇摇机械工业出版社(北京市百万庄大街22号) 邮政编码100037

责任编辑：常燕宾 摇版式设计：张世琴 摇责任校对：张摇佳

封面设计：鞠摇杨 摇责任印制：

北京铭成印刷有限公司印刷·新华书店北京发行所发行

2009年12月第1版·第1次印刷

开本：185mm×260mm 1/16 印张：12.5 字数：300千字

印数：1—5000册

定价：29.00元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

本社购书热线电话(010)68993821 远地区邮购：010-68993821

前 言

随着材料科学与技术的发展,功能材料在人类社会的活动中发挥着愈来愈重要的作用,在旧的材料科学与工程专业的课程体系中这方面的内容未得到充分的重视。近年来,对这一领域的重视程度愈来愈高,各高校的材料专业相继开始开设这方面的课程。

1985年在大连召开的全国金属材料及热处理专业教学指导小组二届一次会议上确定编写一本功能材料的教材,并责成华南理工大学就教材的内容向有关高校调研、咨询、制订出编写大纲。1988年于昆明召开的教学指导小组会议上通过了大纲,并组织力量开始教材编写工作。初稿完成后,在河北工业大学召开了审稿会,编著者根据审稿意见对书稿作了进一步修改。

由于功能材料涉及众多的学科领域、繁杂的材料、大量的新技术和新工艺,很难在一本篇幅有限的教材中作详尽的介绍。因此,本书选择一些重要的功能材料为代表,着重阐述功能材料产生功能特性的物理原理、材料的组织结构与性能、材料的制备技术及材料的应用等内容。以图反映功能材料学科的基本原理和内容,并反映功能材料领域的一些新进展。从而使读者对功能材料基本原理、功能的利用及其在工程技术中的作用有较深刻的认识,为今后在工作中进一步研究、运用功能材料奠定基础。

全书共分八章,第一章为绪论,其余章节依次为导电功能材料、磁性功能材料、形状记忆材料与智能材料、能源转换与储存材料、敏感器件材料、声学及光学功能材料、生物医学功能材料。

本书由华南理工大学朱敏教授主编,西安交通大学宋晓平教授主审。参加编写工作的有华南理工大学朱敏教授(第一、四、五章,第八章员圆节)、华南理工大学曾德长副教授(第二章员~缘节,部分第远节第六章)、华南理工大学车晓舟副教授(第三章)、大连理工大学张利文副教授(第七章)、河北工业大学崔春翔教授(第二章部分第远节,第八章猿源缘节)。

需要指出的是,本书是一本篇幅有限的、对功能材料作概论性介绍的书。因此,难以全面、深入地论述功能材料的基本理论,也不可能把所有的功能材料都包括进来。我们希望读者能够通过这本书对功能材料的重要作用和地位有充分的认识,对一些主要的功能材料的制备、性能特点及应用有一定的了解。由于作者学识所限,书中一定有不妥和疏漏之处,敬请使用本书的读者批评指正。

本书是高等院校材料科学与工程专业的《功能材料》课程通用教材,也可供从事材料科学与工程专业的研究生、科技工作者和工程技术人员参考。

目摇摇录

摇摇前言

第一章摇摇绪论	员
摇摇第一节摇摇功能材料在材料科学与工程中的地位	员
摇摇第二节摇摇功能材料发展的概况	圆
摇摇第三节摇摇功能材料的定义、特点及分类	猿
摇摇参考文献	源

第二章摇摇导电功能材料	缘
-------------------	---

摇摇第一节摇摇固体的导电性	缘
摇摇摇摇一、自由电子论	缘
摇摇摇摇二、能带理论	远
摇摇摇摇三、近代电导理论	员
摇摇摇摇四、导电功能材料的分类	猿
摇摇第二节摇摇金属导电材料	猿
摇摇第三节摇摇电阻材料	员
摇摇摇摇一、精密电阻合金	员
摇摇摇摇二、电热器用电阻材料	愿
摇摇摇摇三、热敏电阻材料	圆
摇摇摇摇四、膜电阻材料	圆
摇摇第四节摇摇半导体材料	愿
摇摇摇摇一、元素半导体	猿
摇摇摇摇二、化合物半导体	猿
摇摇摇摇三、有机物及玻璃半导体	猿
摇摇摇摇四、非晶态半导体	猿
摇摇摇摇五、陶瓷半导体	猿
摇摇第五节摇摇超导材料	猿
摇摇摇摇一、金属与化合物超导材料	猿
摇摇摇摇二、氧化物超导体	源
摇摇摇摇三、约瑟夫森(分数量子霍尔)效应与应用	源
摇摇第六节摇摇非金属导电材料	源
摇摇摇摇一、快离子导体陶瓷材料	源

摇摇二、导电高分子材料	缘
摇摇三、介电陶瓷	缘
摇摇参考文献	远

第三章摇磁性材料

摇第一节摇磁学基础	远
摇摇一、物质的磁性	远
摇摇二、磁化过程与技术磁参量	远
摇第二节摇软磁材料	远
摇摇一、铁(磁)心材料	远
摇摇二、磁记录材料	愿
摇摇三、其它软磁材料	愿
摇摇四、非晶态、微晶与纳米晶软磁合金	愿
摇第三节摇永磁材料	愿
摇摇一、永磁材料分类与基本特征	愿
摇摇二、永磁体的制备工艺	猿
摇第四节摇半硬磁材料	猿
摇摇一、淬火硬化钢	猿
摇摇二、 α 鄢相变合金	猿
摇摇三、两相分解型合金	猿
摇第五节摇永磁体的设计原理	猿
摇摇一、永磁材料的选择与磁体工作点的测定	猿
摇摇二、永磁体的基本设计原理	猿
摇摇参考文献	猿

第四章摇形状记忆材料与智能材料

摇第一节摇马氏体相变与形状记忆效应	员
摇摇一、热弹性马氏体相变与形状记忆效应	员
摇摇二、形状记忆效应的晶体学机制	员
摇摇三、应力诱发马氏体相变与记忆合金的超弹性	员
摇摇四、双程记忆效应	员
摇第二节摇主要的几类记忆合金及其性能	员
摇摇一、栽鄢鄢基形状记忆合金	员
摇摇二、悦鄢基形状记忆合金	员
摇摇三、云鄢基形状记忆合金	员
摇摇四、记忆合金的应用	员
摇第三节摇形状记忆陶瓷	员
摇摇一、氧化锆陶瓷的基本结构与相变	员

摇摇二、氧化锆陶瓷的形状记忆效应	页
摇摇第四节摇形状记忆高分子	页
摇摇一、热敏型形状记忆高分子的形状记忆原理	页
摇摇二、形状记忆高分子的主要品种及其特性	页
摇摇第五节摇智能材料	页
摇摇一、智能材料的设计思想及基本结构	页
摇摇二、形状记忆合金智能材料系统	页
摇摇三、智能变色材料	页
摇摇参考文献	页

第五章摇能源转换与储存材料

摇摇第一节摇光电转换与太阳能电池材料	页
摇摇一、光生伏特效应	页
摇摇二、太阳能电池	页
摇摇三、太阳能电池材料	页
摇摇四、太阳能电池材料的制备	页
摇摇五、太阳能电池的应用	页
摇摇第二节摇热电转换材料	页
摇摇一、热电效应	页
摇摇二、热电偶材料	页
摇摇三、热电转换材料	页
摇摇第三节摇储氢材料	页
摇摇一、金属氢化物与储氢合金	页
摇摇二、储氢材料的结构与性能特点	页
摇摇三、主要的几类储氢合金	页
摇摇四、储氢合金的制备	页
摇摇五、储氢合金的应用	页
摇摇参考文献	页

第六章摇敏感器件材料

摇摇第一节摇金属敏感器件材料	页
摇摇一、温度敏感金属材料	页
摇摇二、形变敏感金属材料	页
摇摇三、磁敏金属材料	页
摇摇第二节摇半导体敏感器件材料	页
摇摇一、半导体器件原理及其特点	页
摇摇二、光电导型半导体材料	页
摇摇三、半导体薄膜材料与摄像管等固体摄像元器件	页

摇第三节摇陶瓷敏感器件材料	页码
摇摇一、压敏半导体陶瓷	页码
摇摇二、湿敏与气敏半导体陶瓷材料	页码
摇摇参考文献	页码

第七章摇声学与光学材料..... 页码

摇第一节摇声学材料	页码
摇摇一、声的产生与传播	页码
摇摇二、声的物理量度	页码
摇摇三、发声材料和声探测材料	页码
摇摇四、声阻尼材料	页码
摇摇五、声吸收材料	页码
摇第二节摇光学材料	页码
摇摇一、光学材料分类及其基本特性	页码
摇摇二、一般光学材料	页码
摇摇三、固体激光器材料	页码
摇摇四、信息显示材料	页码
摇摇五、光学纤维	页码
摇摇六、非线性光学晶体	页码
摇摇参考文献	页码

第八章摇生物医学材料..... 页码

摇第一节摇生物医学材料的用途、基本特性及分类	页码
摇摇一、生物医学材料的用途	页码
摇摇二、对生物医学材料的基本要求	页码
摇摇三、生物医学材料的分类	页码
摇第二节摇金属生物医学材料	页码
摇摇一、不锈钢	页码
摇摇二、钴基合金	页码
摇摇三、钛基合金	页码
摇第三节摇生物陶瓷	页码
摇摇一、生物陶瓷的特点、类型与应用范围	页码
摇摇二、惰性生物陶瓷材料	页码
摇摇三、可吸收生物陶瓷	页码
摇摇四、生物活性陶瓷	页码
摇摇五、可治疗癌症的生物陶瓷	页码
摇第四节摇生物医用高分子材料	页码
摇摇一、用于药物释放的高分子材料	页码

摇摇二、用于人工器官和植入体的高分子材料	圆愿
摇摇第五节摇摇生物材料的制备	圆怨
摇摇一、羟基磷灰石生物材料的制备	圆怨
摇摇二、组织工程支架材料的制备方法	圆怨
摇摇三、金属表面生物活化医用材料的制备	圆园
参考文献	圆园

第一章 绪论

第一节 功能材料在材料科学与工程中的地位

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是人类进步的里程碑。人类社会的发展史上的石器时代、青铜器时代和铁器时代就是按照人类所使用的主要材料来划分的。在高度文明的今天，材料与信息、能源、生物技术并称为现代文明的四大支柱。

在长期的社会活动中，人类从利用天然材料逐步发展到制造人工材料。高性能新材料的发现往往导致新技术和产业的兴起，如半导体材料的发现为微电子工业奠定了基础。反过来，工程技术和产业发展的要求又有力地推动着材料的发展，如随着对计算机存储器记录密度要求的不断提高，计算机的记录介质材料不断发展。由磁性颗粒(如 α -磁铁矿)涂覆在高分子基片上发展到磁性薄膜记录介质，磁性薄膜的记录方式由纵向记录发展到垂直记录，进而又发展到光记录介质材料。这方面的例子不胜枚举。随着新材料的不断出现，性能的日益提高，材料的种类十分繁多，它所涉及的领域也十分宽广。通常按材料组成物质的属性特点将材料划分为三大类，即：

(一) 金属材料

(二) 无机非金属材料(或称陶瓷材料)

(三) 高分子材料

实质上，这种划分方法也体现了材料内部结合键的特征。金属材料的原子主要是以金属键相结合，无机非金属材料主要是以离子键相结合，而高分子材料则是以共价键和分子键相结合。随着复合材料的发展，复合材料已逐渐被提到与上述三大材料并列的地位。其组成由上述三类材料中的一种、两种或三种构成。

另一方面，也常按用途将材料分为两大类，一类是结构材料，通常是指利用其力学性能制造机器和工程结构中构件的材料。另一大类是指利用材料的物理、化学和生物学等性能制造具有电、磁、光、声、热、生物等功能器件的材料。如磁性材料、光学材料、电子材料等。近年来把这些材料统称为功能材料。

与结构材料一样，功能材料也有十分悠久的历史。例如：罗盘的使用在我国至少可追溯到公元 11 世纪，并在公元 15 世纪传到欧洲。随着工业革命的兴起，机器制造业、交通、航运、建筑等快速发展，结构材料的发展十分迅速，形成了

庞大的生产体系，产量急剧增加。而就功能材料而言，除了电工材料随电力工业的发展而有较大的增长外，功能材料的发展相对较为缓慢。但是，随着二战之后高科技的发展，微电子工业、信息产业、新能源、自动化技术、空间技术、海洋技术、生物和医学工程等高技术产业迅速兴起并飞速发展，在国民经济中占据了日益重要的地位。而功能材料则是支撑这些高技术产业的重要物质基础。因此，功能材料在近几十年来受到日益广泛的重视，功能材料的品种越来越多，功能材料的应用范围越来越广。尽管从产量上看，功能材料仍远远低于结构材料。但从其产生的经济效益和在国民经济中的作用看，功能材料已大有与结构材料并驾齐驱之势，尤其是在高技术领域，其作用与地位十分重要。

第二节 摇摇功能材料发展的概况

摇摇功能材料的发展历史与结构材料一样悠久，最早的功能材料主要是满足电工行业的需求而发展的材料，如导电材料、磁性材料、电阻材料、触头材料等。但是其产量和产值远远少于结构材料。近几十年来随着科学技术的进步和金属、高分子、陶瓷和复合材料的飞速发展，传统的以金属结构材料为主导地位的格局已被打破，新型功能材料的开发受到了高度重视，高性能的新功能材料不断涌现。20世纪 50年代随着微电子技术的发展，半导体电子功能材料得到了飞速发展，推动了光电转换、热电转换、半导体传感器等材料的出现；20世纪 70年代出现的激光技术推动了一系列新型光学材料的发展；20世纪 70年代的石油危机直接导致了发达国家投入大量的人力和财力开展新能源的研究，推动了太阳能电池材料、储氢材料等的发展和应用；近年来信息产业的快速发展强有力地推动着信息功能材料，如磁记录材料、光记录材料、显示材料等的广泛使用和不断进步；近年来随着现代人类对资源与环境保护的高度重视，智能材料、环境材料等相继出现。在具有新功能材料随科学技术的发展不断涌现的同时，原有的功能材料也在不断发展，例如：20世纪 70年代初美国科学家首先发现近等摩尔比的 NiTi 合金具有形状记忆效应，其后各国科学家相继开发出多种记忆合金，并将之应用于许多领域；超导材料研究的不断进步使超导温度达到了液氮温区；永磁材料的磁能积在 20世纪 50年代约为 $1.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ，到 20世纪 80年代日本科学家发现了具有优异磁性能的 SmCo_5 合金，磁能积高达 $2.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ，这对于仪器仪表、电工设备、传感及驱动装置等的小型化，降低能耗都有重要意义。

摇摇总体上看，功能材料的发展主要受到以下几方面的推动：①新的科学理论和现象的发现；②新的材料制备技术的出现；③新的工程和技术要求。目前，功能材料的发展速度仍然很快，它不仅已是材料的一个重要组成部分，而且对人类社会发展和物质生活有着深远、重要的影响。

第三节 功能材料的定义、特点及分类

功能材料具有悠久的历史，但功能材料这个概念在近几十年才被逐渐了解、接受并采用。功能材料的概念最初是由美国贝尔实验室的 ~~先~~ ~~爱~~ ~~配~~ ~~列~~ ~~博~~ ~~士~~ 在 ~~1959~~ 年首先提出来的。后来经材料界的大力提倡，逐渐为各国普遍接受。目前将功能材料定义为“具有优良的电学、磁学、光学、热学、声学、力学、化学和生物学等功能及其相互转换的功能，被用于非结构目的之高技术材料”。需要指出的是，功能材料与结构材料并不能截然分开。有的材料在某些场合是作为结构材料使用，而在其它场合又作为功能材料使用，例如：弹性材料。也有的材料在一些场合下兼有结构材料和功能材料的用途，如阻尼材料。

功能材料与结构材料相比有其自身的特点，这主要表现在如下几个方面。在性能上功能材料以材料的电、磁、声、光等物理、化学和生物学特性为主；在用途上功能材料常制成元器件，材料与器件一体化；在对材料的评价上，器件的功能常直接体现出材料的优劣；在生产制造上，功能材料常常是知识密集、多学科交叉、技术含量高的产品。具有品种多、批量小、更新换代快的特点；在微观结构上，功能材料常有超纯、超低缺陷密度、结构高度精细等特点。

为达到功能材料常需的结构高度精细化和成分高度精确的要求，常常需要采用一些先进的材料制备技术来制备功能材料，例如：真空镀膜技术（包括离子镀、电子束蒸发沉积、离子注入、激光蒸发沉积等）、分子束外延、快速凝固、机械合金化、单晶生长、极限条件下（高温、高压、失重）制备材料等等。采用这样一些先进的材料制备技术，可以获得具有超纯、超低缺陷密度、微观结构高度精细（如超晶格、纳米多层膜、量子点等）、亚稳态结构等微观结构特征的材料。

功能材料有多种分类方法，可按材料的物质属性分类，也可按材料的功能特性来分类，还可按材料的应用领域来分类。基于材料的物质性，功能材料可分为：金属功能材料、无机非金属材料、有机功能材料、复合功能材料；基于材料的功能特性，功能材料可分为：磁学功能材料、电学功能材料、光学功能材料、声学功能材料、热学功能材料、力学功能材料、生物医学功能材料等。基于材料的用途，功能材料可分为仪器仪表材料、传感器材料、电子材料、电信材料、储能材料、储氢材料、形状记忆材料等。在每一种分类方法下还可按一定的原则将材料进一步细分小类。

基于目前材料科学发展的这种趋势和拓宽专业面的教学改革的要求，本书运用固体物理、材料学、材料工艺学的知识，论述了一些重要的功能材料之所以具有特殊功能的基本原理，材料制备的方法，材料的结构、性能特点和应用。值得指出的是，新的功能材料的发展与材料制备新工艺方法是密切相关的。因

此，结合一些功能材料的制备，本书也适当介绍一些材料制备的新方法。

参 考 文 献

员瑶劳厄援酝灾援物理学史援范岱年，戴念祖译援北京：商务印书馆，员圆愿
圆瑶功能材料及其应用手册编写组援功能材料及其应用手册援北京：机械工业出版社，员圆愿
猿瑶新型材料与材料科学援北京：科学出版社，员圆愿
源瑶功能金属材料援张名大等译援沈阳援辽宁科学技术出版社
缘瑶田苜编著援功能材料援北京：北京航空航天大学出版社，员圆缘
远瑶马如璋，蒋民华，徐祖雄援功能材料学概论援北京：冶金工业出版社，员圆愿

第二章摇导电功能材料

摇摇导电功能材料是指那些具有导电特性的物质，它包括电阻材料、电热与电光材料、导电与超导材料、半导体材料、介电材料、离子导体和导电高分子材料等。本章首先介绍固体导电的基本理论，其次介绍一些新型电阻材料、导电与超导材料、半导体材料和非金属导电材料的导电机理、性能及其应用。

第一节摇固体的导电性

摇摇物质的形状、结构和性能千姿百态、各有所长。就导电性而言，在物质存在的三种状态中，多数液态物质均是导电的，而大多数气体却是不导电的绝缘体。固态物质的导电性则相当复杂，有些固体，如金属，具有优良的导电性，但像普通塑料、木材、橡胶等固体材料则是良好的绝缘体。物质的导电性能通常用电阻率 ρ 来表征，它是材料固有的特征值，与材料的长度 l 成正比，与材料的横截面积 S 和电阻值 R 成反比，即：

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (\text{欧姆})$$

根据欧姆定律($R = \frac{U}{I}$)，有：

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot l} \quad (\text{欧姆})$$

式中 I 为金属中的电流密度； σ 为金属的电导率； E 为施加在金属上的电场强度。因此，材料的电导率 σ 和电阻率 ρ 有倒数关系： $\sigma = \frac{1}{\rho}$ 。

摇摇固态物质导电性能的巨大差异一般都会用电阻率的巨大差异反映出来，要剖析固体中导电性差别的内在原因，首先需要了解金属导电的理论。这些理论的发展经历了经典自由电子论、量子自由电子论和能带理论三个阶段。

摇摇一、自由电子论

摇摇特鲁德($Johannes Stark$)和洛伦兹($Hendrik Lorentz$)的经典电子论认为：金属是由原子构成的点阵，每个原子的价电子是完全自由的，可以在整个金属中自由运动，就像气体分子能在一个容器内自由运动一样(故把价电子称作“电子气”)；完全自由的价电子遵守经典力学，特别是气体分子的运动规律；它们通常沿所有方向运动，但在电场作用下，将逆电场方向运动，使金属产生电流，其中只有电子与原子的碰撞妨碍电子的无限加速。自由电子论非常成功地导出了欧姆定律，并推导出金属的电导率 σ 和电阻率 ρ 有如下关系：

$$\sigma \propto \frac{n}{\rho} \propto \frac{1}{m} \propto \frac{1}{\rho}$$

(圆)

式中 n 为自由电子数(即价电子的数量); v 和 $v_{\text{热}}$ 分别为费米面附近电子的平均自由程和平均热运动速度, 它们都由金属的能带结构所决定; e 为电子的电荷; m 为电子的质量。然而, 经典电子论并不能解释一些低价金属的导电性比高价金属的导电性好这种基本现象。

摇摇为了解释这种现象, 索末菲([Sommerfeld](#))等人在上述理论的基础上建立起了量子自由电子理论。该理论与经典自由电子论的区别就在于它认为尽管所有价电子都受到电场的加速, 但只有那些在费米球([Fermi sphere](#))表面附近的电子才能够导电, 而不是所有价电子都对导电有贡献。他们也认为金属中的价电子是完全自由的, 但这些电子按泡利([Pauli](#))不相容原理的要求遵循费米狄拉克([Fermi-Dirac](#))统计分布, 而不是遵循玻尔兹曼([Boltzmann](#))统计分布, 即电子服从量子力学原理。这样, 式([10-1](#))中的 n 应改为金属中单位体积的有效自由电子数 n_{eff} , 它表明只有靠近费米面附近的那些电子, 才能在电场作用下获得足够的能量改变状态进入较高能量的能级, 从而对金属电导作出贡献。

摇摇但是, 由于自由电子论利用的是自由电子近似、独立电子近似和弛豫时间近似, 它既忽略了两次碰撞之间离子对电子的动力学影响, 又忽略了离子本身对物理现象影响的可能性, 也没有详细说明离子作为碰撞源究竟起什么作用, 从而导致它存在着严重的缺陷。例如: 自由电子理论无法预见直流电导率对温度的依赖关系; 也无法预见某些金属的电导率可能是各向异性的; 甚至无法说明为什么固体都包含大量的电子但其导电性却相差如此之大以至于可分为导体、半导体和绝缘体这样最基本的问题。

摇摇为此, 人们在自由电子模型的基础上通过考虑晶体势场对电子运动的影响, 提出了固体能带理论。

摇摇二、能带理论

摇摇能带理论主要包括考虑作为微扰处理的弱周期势场对电子运动作用的准自由电子近似模型和将晶体格点附近的强势场视为离子势场, 将晶体电子波函数近似看成原子轨道之线性组合的紧束缚电子近似模型。

摇摇(一) 能带([Energy band](#))

摇摇所谓能带, 是指晶体中电子能量的本征值既不像孤立原子中明显分立的简并电子能级, 也不像无限空间中自由电子所具有的连续能级; 而是由于孤立原子在组成晶体这一系统时, 因彼此靠近而发生相互作用, 按泡利不相容原理简并能级从最外层的价电子能级开始分裂, 加上原子数目又很大, 分裂能级间隔很小, 形成了在一定能量范围内的准连续能级或能谱。这些满足电子能量 ϵ 与波数 k 之关系方程的能量区域称作能带或允带, 其意为电子允许具有的能量范围。两个能带

之间间隔的能量范围称作禁带或能隙。通常，一维晶体中不同能带在能量上是不重叠的；但三维晶体中的不同能带在能量上则不一定分隔开，它们可以发生能带之间的重叠。

摇摇(二) 布里渊区(Brillouin zone)

摇摇要理解能带理论，往往需要借助于布里渊区的概念。在晶体学中，晶体中的原子是周期性排列的，可用布喇菲(Bravais)点阵来描述。以布喇菲点阵中任一阵点为顶点，三个独立方向上的周期为边长所构成的平行六面体叫做单胞或晶胞，其基矢常用 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表示。将晶胞重复堆砌，便可得到整个晶体。晶胞通常按其符合晶体对称性的原则选取，从而会出现晶胞内的阵点数超过 1 的情况。晶体中体积最小的晶胞称为原胞，它只包含一个布喇菲格点，用基矢 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表示。原胞是描述晶体内部结构周期性的最小单元，其形状不能直接反映晶体中原子排列的对称性。固体物理学中的格子或正格子则是将晶体中的最小重复单元(即基元)用一个称作结点的点子(即格点)来代表后，再用直线把它们联结起来所组成的网格。布喇菲格子通常是指基元中只包含一个原子的格子，而把基元中包含两个或两个以上原子的格子称作复式格子——它可以看作是由若干个完全相同的布喇菲格子套构而成。

摇摇在正格子中，任一格点的位矢(正格矢) $\mathbf{R}$ 可用原胞基矢表示为：

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c}$$

式中 n_1, n_2, n_3 是任意整数。如果引入另一个基矢为 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 的格子，并满足：

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1, \quad (\delta \text{ 函数在 } \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* \text{ 时为 } 1 \text{ 而在 } \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* \text{ 时为 } 0)$$

则称以 $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ 为边构成的原胞是正格子原胞的倒格子原胞；将倒格子原胞重复堆砌就得到倒格子，称之为晶体正空间点阵的倒易点阵。相应地，倒格子的结点则称为倒格点。从倒易点阵坐标原点到倒格点($\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2, \mathbf{G}_3$)的位矢——倒格矢 $\mathbf{G}$ ，可写成：

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{a}^* + m_2 \mathbf{b}^* + m_3 \mathbf{c}^*$$

很显然， $\mathbf{R}$ 与 $\mathbf{G}$ 之间有如下关系：

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi \text{ 整数} \quad (\text{原胞})$$

式中 整数 依 n_1, n_2, n_3 。

摇摇如果在倒易空间中把原点和所有倒格子的格矢 $\mathbf{G}$ 之间的连线的垂直平分面都画出来，则倒易空间被分割成许多区域，在每个区域内能量 ϵ 对波矢 $\mathbf{k}$ 是连续变化的，而在这些区域的边界处 $\epsilon(\mathbf{k})$ 函数发生突变，这些区域就是布里渊区。被中垂面包围(即围绕原点)的最小中央多面体区域称为第一布里渊区，距原点次近的若干外围区域就是第二布里渊区，依此类推。图 1 为简单立方晶格倒易空间中布里渊区的二维示意图，可以看出，第二、第三以及随后的布里渊区都被

分割成了许多离散的碎片。虽然外围布里渊区看上去被分割为不相连的若干区域，但实际上布里渊区的能量是连续的，属于一个布里渊区的能级构成一个能带，而不同的布里渊区对应不同的能带。可以证明，每个布里渊区的体积是相等的，并等于倒格子原胞的体积。此外，每个布里渊区的各部分可以通过平移适当的倒格矢 $\vec{G}_1$ 后约化或简约到第一布里渊区，故第一布里渊区又称为约化(或简约)布里渊区；每个布里渊区的各部分也是对称分布的，它们具有正、倒格子的宏观点群对称性。布里渊区的这些特点使得在计算金属的电子结构时只需顾及第一布里渊区中的 噪点，而可不必顾及整个倒易空间中的其它 噪点。

摇摇如果一个波的波矢 噪从倒易空间原点出发并终止在任何中垂面上(即只在布里渊区中)，而 $\vec{G}_1$ 取不为零的所有倒格矢，那么这个波将满足衍射条件：

$$\vec{G}_1 \cdot \vec{r}_1 \geq \frac{\pi}{\lambda} \text{ 或 } \vec{G}_1 \cdot \left(\frac{\vec{r}_1}{\lambda} \right) \geq \left(\frac{\vec{G}_1 \cdot \vec{r}_1}{\lambda} \right) \quad (圆缘)$$

这样，波在晶体(即布里渊区)中传播时将发生衍射，此时电子能量 ϵ 与波矢 噪满足准连续关系形成允带。然而，在中垂面上，波将满足布拉格(月葬)反射定律：

$$\lambda \geq \frac{2\pi}{G_1} \text{ 或 } \lambda \geq \frac{2\pi}{G_1} \sin \theta, \dots \text{ 波长 } \lambda \text{ 与波数 } \vec{k} \text{ 的关系为 } \vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{r}_1 \quad (圆园)$$

使晶体电子的能量 ϵ 与波矢 噪的准连续关系遭到破坏而形成禁带。换句话说，禁带或能隙是由于波矢 噪处在布里渊区边界上的电子波发生布拉格反射，从而在布里渊区边界上产生的能量跃变。

摇摇完整晶体中的禁带内没有允许的能级出现，但如果布里渊区重叠，比如第一布里渊区的最高能量高于第二布里渊区的最低能量，使该晶体的能带发生重叠时，整个晶体就没有禁带了。实际上，金属晶体的布里渊区一般都有重叠。布里渊区的本质就是由于出现能量不连续导致波矢 噪空间被划分成许多的区域。概括地说，布里渊区就是各方向上同一级允带的总和；它的位置不依赖于电子与点阵相互作用的详细情况，而是由晶体结构的几何性质来决定的；在它边界上的 噪值处，能量是不连续变化的，而在布里渊区的内部各点的能量 ϵ 值随波数 噪值连续地变化。特别指出的是，布里渊区并不是真实空间的晶体，而是波矢 噪空间中的图像，其边界上 噪值的变化不连续。

摇摇(三) 固体导电性的能带理论

摇摇根据能带理论，实际参加物理过程的电子并不是所有价电子，而是只有那些靠近费米面附近的电子，这些能够对导电作出贡献的有效自由电子的数量正比于它所拥有的最高能量处的 ϵ 噪能谱曲线的斜率，在温度 栽越园运下有：

$$\vec{k} \geq \frac{\pi}{\lambda} \text{ 或 } \vec{k} \geq \frac{\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (圆园)$$

式中 噪越噪，噪为普朗克常数(孕葬葬葬葬葬葬葬)。只是能带理论得出的 噪空间

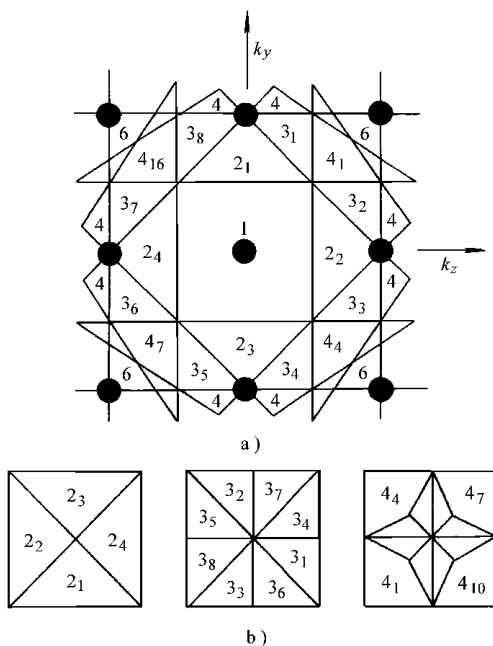


图 10-10 中间布里渊区的二维示意图

图 10-10 简约图式

中费米面已不完全是自由电子论中的球面，而是各种复杂多面体的外形轮廓。对于简单立方金属，在电子少时它们会排布在布里渊区的原点附近使费米面为球面；而电子逐渐增多，且其在 k 空间的排布已接近布里渊区边界时， ϵ 能谱曲线已偏离球面而向外凸出成为一个多面体，特别是在与布里渊区边界相交时，费米面变形更显著。对于体心立方的碱金属，如 钾、钠、锂等，它们的价带是半满，费米面距布里渊区边界还较远，几乎是个球面。不过面心立方结构的贵金属，如 铜、银、金等，其价带虽也为半满，但沿 k_z 方向的费米面离布里渊区边界较近而发生强烈变形，变成沿 k_x 方向向外凸出的球面。至于多价金属，其费米面还要扩展到第二布里渊区中。

摇摇能带理论还根据电子在外电场作用下会得到加速度，而提出了电子有效质量的概念。电子有效质量 m^* 不同于自由电子的质量，它与电子所处状态和能带结构有关，这是因为晶体电子的运动不仅像自由电子一样受外电场力的作用，而且还受晶体周期势场力的作用。电子有效质量反比于 ϵ 能谱曲线的曲率，即

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\hbar^2 \frac{d^2 \epsilon}{dk^2}} \quad (10-10)$$

它是波数 k 的函数，既可取负值，也可取无穷大；既可以大于也可以小于电子质