

## 第一章 晶体结构

### §1-1 晶体学基础

#### 一、空间点阵

空间点阵：晶体中原子或分子的空间规则排列。图 1-1

点阵特点：各阵点为彼此等价的原子群或分子群的中心，周围环境都相同，在空间的位置是一定

点阵基本要素：阵点

#### (二) 晶胞

晶胞：点阵中取出的一个反映点阵对称性的代表性基本单元(通常取最小平行六面体)。点阵的组成单元 图 1-2

晶胞描述：1 晶轴 X、Y、Z；2 点阵常数 a、b、c；3 晶轴夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  图 1-3

晶胞的原子、体积与密度计算

#### (三) 晶系

7 个 晶系：按晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴夹角情况归类，每一类别即一个晶系。

晶系只有七种！表 1-1

#### (四) 布拉菲点阵

14 种布拉菲点阵的晶胞：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-菱形(三角)；10-简单四方；11-体心四方；12-简单立方；13-体心立方；14-面心立方

3 个 晶族：表示晶体结构对称性高低。

#### 三、晶向指数和晶面指数

晶向：晶体的方向

晶面：原子所构成的平面

晶向指数：确定晶向的一组数[uvw]，表示所有相互平行、方向一致的晶向。

晶向族：晶体中因对称关系而等价的各晶向的归并，表为  $\langle uvw \rangle$ 。

#### (二) 晶面指数

晶面指数：确定晶面方位的一组数，代表一组相互平行的晶面

晶面族：具等同条件，而空间位向不同的各组晶面的归并

晶面指数的确定步骤：

(1)对晶胞作晶轴 X、Y、Z，以晶胞的边长作为晶轴上的单位长度。

(2)求出晶面在三个晶轴上的截距(如该晶面与某轴平行，则截距为  $\infty$ )。例如 1、1、 $\infty$ ，1、1、1、1、1、1/2 等。

(3)取这些截距数的倒数。例如 110，111，112 等。

(4)将上述倒数化为最小的简单整数，并加上圆括号，即表示该晶面的指数，一般记为(hkl)。例如(110)，(111)，(112)等。如果所求晶面在晶轴上的截距为负

数，则在相应的指数上方加一负号，如  $(\bar{1}10)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{2})$  等。

#### (四) 晶带

晶带：由所有相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成

晶带轴：汇聚晶带晶向的直线

#### (五) 晶面间距

晶面间距：相邻两个平行晶面之间的距离

晶面间距特性：1 通常低指数的面间距较大，高指数的面间距小，图 1-16

2 晶面间距与点阵类型有关。体心立方:  $\{110\}$  最大; 面心立方:  $\{111\}$

最大, 都不是  $\{100\}$

3 晶面间距最大的面总是阵点(或原子)最密排的晶面。晶面间距越小, 晶面上阵点排列越稀疏。图 1-16

#### 四、晶体的对称性

##### (一) 对称要素

对称要素: 反映晶体对称性的参数。晶体通过相应对称操作后的位置与原始位置完全重合

宏观对称要素: 反映出晶体外形和其宏观性质的对称性

微观对称要素: 与宏观对称要素配合运用能反映出晶体中原子排列的对称性

所有对称要素归纳:

回转对称轴: 1、2、3、4、6

对称面:  $m$  ( $\bar{2}$ )

对称中心:  $\bar{1}$  ( $z$ )

回转-反演轴:  $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 、 $\bar{6}$

滑动面:  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$

螺旋轴:  $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$

##### (二) 点群、单形及空间群:

点群: 晶体可能存在的对称类型。通过宏观对称要素在一点上组合运用而得到。只能有 32 种对称类型, 称 32 种点群...

理想晶体的形态—单形和聚形:

单形: 由对称要素联系起来的一组同形等大晶面的组合。32 种对称型总共可以导出 47 种单形, 如图 1-26

聚形: 属于同一晶类的两个或两个以上的单形聚合而成的几何多面体。

空间群: 描述晶体中原子通过宏观和微观对称要素组合的所有可能方式。属于同一点群的晶体可因其微观对称要素的不同而分属不同的空间群, 空间群有 230 种, 见表 1-4

国际通用的空间群符号及其所代表的意义为:

**P**: 代表原始格子以及六方底心格子 (六方底心格子为三方晶系和六方晶系所共有)。

**F**: 代表面心格子。

**I**: 代表体心格子。

**C**: 代表 (001) 底心格子 (即与  $z$  轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布)。

**A**: 代表 (100) 底心格子 (即与  $x$  轴相交的平行六面体两个面中心与八个角顶有相当的构造单位配布)。

**R**: 代表三方原始格子。

其它符号: 意义与前述相同

#### § 1-2 晶体化学基本原理

##### 一、电负性

电负性: 形成负离子倾向大小的量度。

##### 二、晶体中的键型

电子键（一次键或主键）种类：典型的化学键有三种：离子键、共价键、金属键  
分子键（范氏键）、氢键：已形成一次键的分子等间的结合。根据不同情况分

#### （一）金属结合（金属键）

电子气和正离子实间库仑作用成键

#### （二）离子结合（离子键）

相反电荷间静电力

#### （三）共价结合（共价键）

对电子作用（吸引）力

#### （四）分子键

性质上是静电力，很弱

#### （五）氢键

氢原子与另一个分子内的电负性原子之间存在着很强的静电引力（即氢键）

### § 1-3 典型晶体结构

#### 一、金属晶体

金属键合特点：形成高度对称、紧密排列的晶体结构。

堆积特征：面心立方和密排六方中，每个原子和最近邻的原子间都相切；体心立方中，体心原子与顶角八原子相切，八个顶角原子互不相切

密排面：原子密排程度最高的晶面。是密排六方的 $\{0001\}$ 和面心立方的 $\{111\}$ 见图 1-33 和图 1-35

密排面上原子排列方式：**ABAB...**（或 **ACAC...**）的顺序堆垛，是密排六方；**ABCABC...**的顺序堆垛，是面心立方。见图 1-37

八面体间隙：六个原子之间的间隙

四面体间隙：四个原子之间的间隙

如图 1-43

#### 二、共价晶体

共价键合特点：方向性，堆积效率较低

#### 三、离子晶体

##### （一）离子堆积与泡林规则

离子键合特性：不具方向性，

离子晶体结构：负离子规则地在空间密堆积；正离子有规律地分布在空隙中

堆积条件：负离子之间不重叠，但又与中心的正离子相接触。

堆积形式：堆积形式（配位数等）由离子具有的电荷数（正离子倾向于由尽可能多的负离子包围它）和离子的相对大小（ $r_c$ 与 $r_A$ 之比）决定

负离子配位多面体：以正离子为中心，将周围最近邻配置的各负离子的中心连起来形成的多面体

正离子配位数：配置于正离子周围的负离子数

三者之间关系：

表 1-9 正、负离子半径比，正离子配位数和配位多面体形之间的关系

$r_c/r_A$	正离子配位数	配位多面体类型	举例
0-0.155	2	线性	$\text{CO}_2$
0.155-0.225	3	三角形	$\text{B}_2\text{O}_3$
0.225-0.414	4	四面体	$\text{SiO}_2$
0.414-0.732	6	八面体	$\text{TiO}_2$
0.732-1.0	8	立方体	$\text{CsCl}$

#### 四、硅酸盐晶体

硅酸盐（矿物）：氧化硅中的 Si 被其它元素取代后的变体，具有不同的晶型结构，基本单元是  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  四面体

##### （一）硅酸盐的分类与结构

有岛状、链状（单链及双链）、层状或三维骨架结构

岛状硅酸盐结构：所有四面体间分离，并通过其它调节阳离子互连，每个四面体给出-4 价电荷。

结构（相关于化学式的）判据： $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} \geq 4$ （或  $\frac{\text{其它阳离子的电荷数}}{\text{Si 的数目}} \geq 4$ ）

单链硅酸盐结构：每个四面体与邻近两个四面体相连，每个四面体给出-2 价电荷，判据式：

$$\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 2$$

双链硅酸盐结构： $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 1.5$

层状硅酸盐结构： $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} = 1.0$

骨架状硅酸盐结构： $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}} \sigma_R}{N_{\text{Si}}} < 1.0$

判据： $\frac{\sum_{R \neq \text{Si}, \text{Al}(t), \text{B}} \sigma_R + 3N_{\text{B}} - N_{\text{OH}, \text{F}} - N_{\text{Al}(t)}}{N_{\text{Si}, \text{Al}(t)}} = \dots$  由于 1.  $\text{OH}^-$  和  $\text{F}^-$  阴离子进入

结构，2.  $\text{B}^{3+}$  形成了三角形的  $(\text{BO}_3)^{3-}$  单元，3. 硅氧四面体被  $\text{AlO}_4^{5-}$  替代

五、高分子晶体 双键打开的有机分子为结构单元的线性重复连接，有数千上万结构单元，具极高分子量

结构形态：

二次分子力弱，难使大分子形成有序的结晶结构。易见结构是无规线团和线团的交缠（非晶区）。

结晶特性：

同一分子的不同链段或不同分子的某些链段间平行排列时，弱二次分子力能将这些链段排列成局部的结晶区域。可见一个结晶区域可能由同一大分子不同链段组成折叠链晶区，亦或不同分子的某些链段组成缚束状晶区。 高分子晶体特点：高分子晶体属于分子晶体的类型。大分子包含若干链节的链段的规则排列比金属材料的原子排列和无机材料中小分子的排列复杂得多。

高分子晶体的描述及特点：亦用本章前述各种晶体参数描述。但对称性比金属和无机材料差，内含大量非晶区域。晶胞点阵参数和晶面指数的定义欠明确，同质异构变化复杂

#### 第二章 晶体的不完整性

缺陷：晶体中偏离完整性的区域即造成晶体点阵周期势场畸变的一切因素

缺陷的特征：缺陷是随着各种条件的改变而不断变动的，有些缺陷可以产生、发展、运动和交互作用，而且能合并和消失。

## § 2-1 点缺陷

### (一) 热缺陷

弗伦克尔缺陷：原子离开平衡位置后，挤到格子点的间隙中，形成间隙离子，而原来位置上形成空位，成对产生。图 2-1(a)

肖特基缺陷：原子获得较大能量，移到表面外新的位置上去，原来位置则形成空位，空位逐渐转移到内部，体积增加。图 2-1(b) (四) 非化学计量结构缺陷

缺陷的产生：一些易变价的化合物，通过自身的变价（电荷转移），很容易形成空位和间隙原子，造成组成上的非化学计量化，引起了晶体内势场的畸变。

### (一) 热缺陷

热缺陷是热起伏引起，在热平衡条件下，热缺陷多少仅和温度有关

缺陷反应：可以用化学反应式，质量作用定律描述

肖特基缺陷平衡方程： $M_M \Leftrightarrow M_M + V_M$  或  $0 \Leftrightarrow V_M$

$$K_S = [V_M], \text{ 因为 } \Delta G_f = -RT \ln K_S, \text{ 故此 } K_S = [V_M] = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

若氧化物 MO 形成肖特基缺陷：

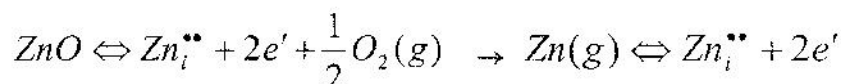
$$0 \Leftrightarrow V_M'' + V_O^{\bullet\bullet}; \quad K_S^{\frac{1}{2}} = [V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{2kT}\right)$$

弗伦克尔缺陷平衡方程：

$$M_M = M_i^{\bullet\bullet} + V_M'', \quad K_F = \frac{[V_M''] [M_i^{\bullet\bullet}]}{[M_M]} \rightarrow K_F = [V_M''] [M_i^{\bullet\bullet}]$$

$$K_F^{\frac{1}{2}} = [V_M''] = [M_i^{\bullet\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right)$$

氧化锌在锌蒸气中加热的缺陷反应：



$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] [e']^2}{[P_{\text{Zn}}]} \quad \therefore [\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{3}}$$

如 Zn 离子化不足，有  $\text{Zn}(\text{g}) \Leftrightarrow \text{Zn}_i^{\bullet} + e' \rightarrow [\text{Zn}_i^{\bullet}] \propto [P_{\text{Zn}}]^{\frac{1}{2}}$  与实验符

## § 2-2 位错

位错：原子行列间相互滑移，不再符合理想晶格的有序排列，为线缺陷

### (一) 刃型位错

刃型位错：滑移面和未滑移面交界处的一条交界线，也即一个多余半原子面与滑移面相交的交线上，由于原子失掉正常的相邻关系，形成的晶格缺陷。它与滑移方向垂直。

图 2-6, 图 2-8 有正、负刃型位错

(二)螺型位错: 滑移面和未滑移面交界处的一条交界线, 它所贯穿的一组原来是平行的晶面变成了一个以此为轴的螺旋面, 原子失掉正常的相邻关系, 形成的晶格缺陷。它与滑移方向平行。图 2-10, 图 2-11 有左右旋螺型位错

(三)混合型位错

位错线既不是平行也不是垂直于滑移方向的特殊情况

混合型位错: 位错线与滑移方向既不平行也不垂直, 原子排列介于螺型位错与刃型位错之间

(四)Burgers 回路与位错的结构特征

Burgers 回路: 在好区中围绕位错作一闭合回路, 回路的每一步, 都连接相邻的同类原子, 并且始终保持晶体的好区, 这个回路称 Burgers 回路

Burgers 矢量: 反映含与不含位错的两个晶体的差别, 体现实际晶体所含位错根本特征的矢量。为闭合在两种晶体上绕走同样步数而无法闭合的回路所附加的矢量。图 2-16

柏格斯矢量的表示: 通常用其沿晶体主轴的分量来表示, 如  $a(010)$  (图 2-16) 或  $a(100)$  (图 2-17) 刃型位错与其柏格斯矢量互相垂直, 而螺型位错与其柏格斯矢量互相平行。

位错强度: 指柏格斯矢量的大小。(图 2-16)、(图 2-17) 中强度为  $a$

柏格斯矢量方向确定: 回路正向与位错线正向组成右手螺旋关系。(位错正向为从纸背到纸面)

位错滑移的驱动力确定: 仅当有切应力作用在一个位错的滑移面上, 并且平行于它的柏格斯矢量方向的时候, 位错才受滑移驱动力的作用, 这个位错才会运动或者趋于运动。柏格斯矢量方向没有切应力分量的所有位错不运动

位错攀移的驱动力及产生: 化学力。如晶体中有过剩的点缺陷, 譬如空位, 这时单位时间内跳到位错上的空位(原子)数就要超过离开位错的空位(原子)数, 产生驱动力; 弹性力。多余半原子面缩小、膨胀过程中, 如果有垂直于多余半原子面的弹性应力分量  $\sigma$  (图 2-36), 它就要作功。位错攀移的驱动力为两者之和

位错攀移与滑移不同, 位错攀移时伴随物质迁移, 需扩散实现。需要热激活, 比滑移需要更大的能量。

§ 2-3 表面、界面结构及不完整性

晶体表面状态: 系统要降低表面过剩能量, 导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变

晶界: 属于同一固相但位相不同的晶粒间的界面

晶界分类: 根据位向差  $\theta$  的不同, 晶界分为两类: (1) 小角度晶界-两相邻晶粒的位向差约小于  $10^\circ$ ; (2) 大角度晶界-两晶粒间的位向差较大, 一般大于  $10^\circ$  以上。

两种晶界差异: 除位向差外, 晶界结构和性质也不相同。小角晶界由位错组成; 大角晶界结构复杂, 还不十分清楚。晶粒之间的晶界通常属于大角度晶界,  $30 \sim 40^\circ$  范围

小角度晶界, 最简单的倾侧晶界: 一系列相隔一定距离的刃型位错垂直排列构成。相当于

晶界两边的晶体绕平行于位错线的轴各自旋转了一个方向相反的  $\frac{\theta}{2}$  角。只有一个

变量  $\theta$ , 是一个自由度晶界

位错间距:  $D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$ ,  $\theta$  值很小时, 有:  $\frac{b}{D} \approx \theta$



大角度晶界,“重合位置点阵”模型:(具有一定意义)。具大角度晶界两晶粒中,一晶粒中部分原子位于另一晶粒点阵的重合位置上,这些重合位置构成的一个比原来晶体点阵大的新点阵。图 2-69 为“1/5 重合位置点阵”;图 2-70,“1/11 重合位置点阵”

### 第三章 固溶体

固溶体:类似于液体中含有溶质的溶液,晶体中含有外来杂质原子的一种固体的溶液

固溶体特点:掺入外来杂质原子后原来的晶体结构不发生转变。但点阵畸变,性能变化

如多数合金,硅中掺入磷和硼都是固溶体

固溶度:外来组分量可在一定范围内变化,不破坏晶体结构的最大溶解度量

中间相:超过固溶体的溶解限度时,可能形成晶体结构不同,处于两端固溶体的中间部位的新相

固溶体分类:置换固溶体,间隙固溶体,缺位固溶体

溶体的有序和无序分类:据溶质原子在溶剂晶体结构中排列的有序与否区分。达某一尺度为有序畴;长程有序可为超结构

有限和无限固溶体分类:两组元在固态呈无限溶解,即为(连续固溶体)无限固溶体

#### § 3-1 影响固溶度的因素

结构相同只是完全固溶的必要条件,不是充分条件

##### 一、休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)规律

固溶体固溶度的一般规律:1、尺寸因素不利,固溶度很小;2、稳定中间相(和组元的化学亲和力有关)会使一次固溶体的固溶度下降(中间相自由能曲线低);3、电子浓度(价电子数和原子数的比值)影响固溶度和中间相稳定性,

$$\frac{e}{a} = \frac{V(100-x) + vx}{100} \quad (\text{溶质价为 } v, \text{ 溶剂价为 } V)。还有适用于某些合金系的$$

“相对价效应”,即高价元素在低价中的固溶度大

##### 二、尺寸因素

尺寸与溶解度关系:溶质与溶剂原子的尺寸相差大,畸变大,稳定性就低,溶解度小

点阵常数的改变:置换固溶体,平均点阵常数增大或收缩;间隙固溶体,总是随溶质溶入而增大。

维加定律:固溶体点阵常数  $a$  与溶质的浓度  $x$  之间呈线性关系:  $a = a_1 + (a_2 - a_1)x$ 。

尺寸因素对固溶度的影响:15%规律:相对差小于 **14~15%**,才可能形成溶解度较大甚至无限固溶体。

$$r_a + r_o = t\sqrt{2}(r_b + r_o)$$

宽容系数:图 3-5 得  $r_a + r_o = \sqrt{2}(r_b + r_o)$ ;但实际上,  $t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)}$ ,  $r_b$

值可以在一定范围内变化,不至于使结构发生变化

##### 1、在金属中:

电子浓度与溶解度:溶解度受电子浓度控制。固溶体的电子浓度有极限值(一价面心立方合金 Cu、Ag 约为 1.4)。因此,溶质元素的原子价越高,其溶解度就越小。

##### 2、离子晶体:

离子价对固溶体的影响:离子价相同或离子价总和相同时才生成连续固溶体。如  $A^{2+}B^{4+}O_3$  型钙钛矿结构, A 位和 B 位平均原子价之和等于 6,离子半径符合条件:

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_O}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)} \quad 1.1 \geq t \geq 0.9$$

#### 四、电负性因素

化学亲和力对固溶体溶解度的影响：溶质元素与溶剂化学亲和力强，倾向于生成化合物。化合物越稳定；则固溶度越小。图 3-9，表 3-1

化学亲和力与固溶度：通常以电负性因素来衡量。电负性差大，化学亲和力强，化合物越稳定。电负性相近的元素可能具有大的溶解度，电负性之差小于  $\pm 0.4$  是一个边界达肯经验规律： $\pm 0.4$  的边界主要针对金属，对氧化物，更决定于离子尺寸及电价因素。场强与固溶度：中间化合物的数目与场强之差  $\Delta(Z/d^2)$  成正比（二元系两种正离子的场强差）。 $\Delta(Z/d^2)=0$ ，固溶度最大，生成完全固溶的固溶体； $\Delta(Z/d^2)$  小于 10%，互溶或具有大固溶度； $\Delta(Z/d^2)$  增大，一个低共熔点  $\rightarrow$  两个低共熔点  $\rightarrow$  许多中间化合物

#### 三、有序固溶体

(一) 短程有序-微观不均匀性

(二) 长程有序

长程有序：溶质原子在整个晶体中完全呈有序分布，也称为“超结构”

#### 四、中间相

中间相：两组元 A 和 B 超过固溶体的溶解限度，形成晶体结构不同的新相。它们在二元相图上所处的位置总是中间部位

金属中间相特点：以化合物为基的固溶体。结构不同于纯组元，可在一定浓度区间存在，

金属间化合物：在中间相稳定的整个温度区间内显示出长程序的中间相，较遵守一定的化合比，存在的浓度区间很窄。

### 第四章 非晶态固体

非晶态固体：原子在空间排布没有长程序的固体

非晶态固体范畴：玻璃、非晶态金属及非晶态半导体等

#### 一、非晶态固体的结构特征

非晶态固体的微结构：原子无规则排列，失去平移对称性，不满足晶体结构的基本特征，但并非完全混乱无序排列，近邻原子的排列仍具一定规律，呈现出一定的几何特征，为短程序。所以非晶固体具有短程有序而长程无序的结构

#### (一) 径向分布函数 RDF

原子径向分布函数： $RDF=4\pi r^2 \rho(r)$  称为原子径向分布函数。即任一原子周围，其他原子在沿径向的统计平均分布。

#### 三、非晶态固体的短程序

短程序分类：表示近邻原子在空间几何位置排列上的规律和特点的几何短程序(GSRO)；表示多元系中不同类别原子的分布规律化学短程序(CSRO)

化学短程序：系统元素的原子周围的化学成分与平均值不同。

几何短程有序 GSRO：定义元素玻璃的局域结构短程有序为几何短程有序 GSRO。

Voronoi 多面体：用来描述非晶体局域结构的多面体。原子周围由许多面组成的最小封闭凸多面体，这些面与该原子到其近邻原子的基矢垂直。

#### § 4-2 非晶态半导体

1977 年 Mott 主要以在非晶态半导体理论研究中的成绩获得了诺贝尔奖。

非晶态半导体的类型：主要有四面体配置的非晶态半导体（如非晶硅及非晶锗等）和硫系非晶态半导体等两类

非晶半导体结构模型：微晶模型、非晶原子团模型和连续无规网络模型等

硅和锗的结构：无规网络结构，最近邻四面体，配位数 4，近邻距可变化百分之几，键角变



化  $\pm 7^\circ - \pm 10^\circ$ 。次近邻有 12 个原子，次近邻距为最近邻距的  $\sqrt{\frac{8}{3}}$ 。二面角的取值

在  $0^\circ - 60^\circ$  范围连续分布。最可能的是 6 原子环，其它 5、7 和 8

硫系非晶半导体结构：通常是二配位（如 Se, S, Te 等 VI 族元素），形成链状或环状结构。

如 Se 的四个 p 电子有两个分别与相邻原子的 p 电子成键，另外两个则保持不变成为孤对电子，图 4-12；混合配位（如 a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 等二元化合物）。同样 S 只有两个电子与 As 键，另外两个形成孤对电子，图 4-13。网络在二维空间延伸，形成层状结构，层间靠范德瓦耳斯力结合

a-Si:H 薄膜结构：在 a-Si 膜结构中嵌入了大量的氢原子。辉光放电方法制备的薄膜，达到人为掺杂的目的，图 4-14

a-Si:H 的两相结构模型：H 的空间分布具有局部不均匀性，显示出具有两种相组分的特征。

H 含量比较稀少的区域是贫氢区，倾向于以 Si-H 键为主的键合结构，在该区域网络结构比较完整悬挂键密度也小，称为“岛状结构”，构成圆柱体形，线度大约为 60-100Å。处于大量“岛状结构”的中间区域称为结缔组织，它是富含氢的，倾向于以 Si-H<sub>x</sub> (x=2, 3) 键合结构为主，其网络结构更倾向于无序，含有大量的微观及宏观缺陷。含有一定数量的微孔（~10Å）。有一小部分能陷入氢分子，在 500°C 的温度下也是比较稳定的。图 4-15

### § 4-3 非晶态金属

硬球无规密堆模型(DRPHS)：较好的模型之一。模型计算结果与实验干涉函数或分布函数比较，特别在金属-类金属非晶合金上得到了很好的一致性。视原子为一定直径不可压缩钢球，无规密堆硬球尽可能紧密堆积，结构中不包含可以容纳一个球的间隙，排列无规则，任两个球间距大于直径的五倍时，它们位置之间的相关性很弱，图 4-16。由此形成的结构并非粒子完全无序，仍包含一些类型的局域短程序。

### § 4-4 玻璃

氧化物玻璃结构：由离子多面体（四面体或三角体）所构成，重复没有规律性。一个氧最多同两个形成网络的正离子(M)，如 B、Si、P 等连接，正离子的配位数是 3~4。氧多面体顶角不规则方向相连，通过“氧桥”搭成向三度空间发展的无规则连续网络。图 4-22。如果玻璃中有 R<sup>+</sup>(Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>等)和 R<sup>++</sup>(Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>等)网络改变离子氧化物，网络中桥氧被切断而出现非桥氧，R<sup>+</sup>、R<sup>++</sup>位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中，也具有一定配位数。图 4-23

玻璃的无规则网络结构：随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异，可以是三维骨架，也可以是二维层状结构或一维链状结构，甚至是大小不等的环状结构，也可能多种不同结构共存。近程范围可以有一定程度的规则区域，反映了玻璃内部结构近程有序，远程无序的特点。

玻璃结构的微晶学说：一种不连续的原子集合体，也即微晶子分散在无定形介质中。微晶子是晶格极不完整的，有序区域极微小的晶体。晶体可以是 [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>、[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>4-</sup> 等独立原子团，或组成一定的化合物和固溶体等微观多相体，但还不具备真正晶体的固有特征。一种“微晶”可以通过中间层逐步过渡到另一种“微晶”，这就是近程有序和微观不均匀性的体现。

无规则网络学说与微晶学说比较统一的看法是：玻璃具有近程有序，远程无序的结构特点。但在有序无序的比例和结构上还有争论。

玻璃网络特性的基本结构参数描述：
$$\begin{cases} X + Y = Z \\ X + \frac{1}{2}Y = R \end{cases} \text{ 也即 } \begin{cases} X = 2R - Z \\ Y = 2Z - 2R \end{cases} \quad X = \text{氧多面体}$$

的平均非桥氧数;  $Y$ =氧多面体的平均桥氧数;  $Z$ =包围一种网络形成正离子的氧离子数目, 即网络形成正离子的配位数,  $Z=3$  或  $4$ ;  $R$ =玻璃中全部氧离子与全部网络形成离子数之比, 例如  $\text{SiO}_2$  的  $R=2$ 。又如玻璃含  $12\text{mol}\%\text{Na}_2\text{O}$ ,  $10\text{mol}\%\text{CaO}$  和  $78\text{mol}\%\text{SiO}_2$ , 则:  $R = \frac{12+10+156}{78} = 2.28$ 。上式可以计算出桥氧与非桥氧的情况。

桥氧与网络的关系:  $Y$  越大, 网络连接越紧密; 反之,  $Y$  越小, 网络连接越疏松, 网络空穴越大, 网络改变离子在网络空穴中越易移动。

“假想温度”: 当玻璃冷却到室温时, 它保持着与转变温度区间的某一温度相应的平衡结构状态和性能。该温度称“假想温度” $\tau$ 。玻璃样品实际温度和假想温度 $\tau$ 之差( $T-\tau$ )来表示偏离平衡的量度。一般淬火玻璃的假想温度高, 退火玻璃的假想温度低。室温时,  $\tau$ 远大于  $T$ 。

玻璃的稳定存在: 主要是由于玻璃转变的动力学条件所决定的。因为析晶过程必须克服一定的势垒, 包括成核所需建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。势垒大, 冷却速度快时, 利于玻璃形成。

玻璃的稳定存在: 主要是由于玻璃转变的动力学条件所决定的。因为析晶过程必须克服一定的势垒, 包括成核所需建立新界面的界面能以及晶核长大所需的质点扩散的激活能等。势垒大, 冷却速度快时, 利于玻璃形成。

容积分率: 玻璃中能测出的最小晶体体积与总体之比约为  $10^{-5}$ , 即  $V_c/V=10^{-5}$ 。

玻璃形成能力的判断——三 T 图: 三 T 图是通过  $T-T-T$  (即温度-时间-转变) 曲线法, 以确定物质形成玻璃的能力大小。

$$\text{在时间 } t \text{ 内单位体积的结晶 } V_L/V: \frac{V_L}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_c u^3 t^4$$

#### § 4-5 非晶态高分子

包括玻璃态、高弹态、粘流态以及结晶高分子中的非结晶部分

##### (一) 无规线团模型

理论基础是高分子溶液理论

非晶态高分子无论是在玻璃态、高弹态还是在熔融态中, 分子链总和在溶液中一样, 呈无规线团状, 线团之间是无规缠结, 如图 4-34。在分子链间存在额外空隙, 即所谓的自由体积。自由体积越大, 分子排列得越疏松, 密度越小。

##### (二) 局部有序模型

如高分子链在熔体中的排序是完全无序的, 那么很难想象在快速冷却下会形成折叠链晶体。因此, 不少研究者认为, 高分子的熔体或非晶态结构中存在着相当部分的有序结构。

高分子的两种结构单元:

一种是链束, 另一种是链球 (图 4-35) 局部有序的折叠链缨状胶束粒子模型, 亦称为两相球粒模型: (图 4-36)

高分子的非晶态是由折叠链构象的“粒子相”和无规线团构象的“粒间相”构成。

粒子相与粒间相的形态:

粒子相包括链节规则排列的有序区和外面的粒间区。有序区大约为  $20 \sim 40 \text{ \AA}$ , 其分子链大致平行排列, 链段间有一定距离。粒间区大小为  $10 \sim 20 \text{ \AA}$ , 主要由折叠弯曲部分、链端和由有序区伸展到粒间相的分子链部分连接所组成的。而粒间相由穿越不同粒子相的分子链无规地缠绕在一起, 加上一些低分子量物和链末端所组成, 它的大小约为  $10 \sim 50 \text{ \AA}$ 。第五章 固体材料中的质点运动与迁移

扩散现象: 原子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象, 常称为扩散现象。

质点迁移方式: 根据环境条件的不同, 如有、无浓度梯度或化学位梯度存在的情况下, 质点

的迁移可以是按某一个方向而定向迁移,也可以是随机迁移。

### (一) 稳态扩散——菲克第一定律

描述物质流动的方程: 取  $x$  轴平行于浓度梯度,  $J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ ,  $J$  称为扩散通量

( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  或  $\text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  或  $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ), 它是某一瞬间通过垂直于  $x$  轴的单

位平面的原子的通量;  $\left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$  是同一瞬间沿  $J$  轴的浓度梯度( $\text{g}/\text{cm}^4$  或  $\text{l}/\text{cm}^4$  或

$\text{mol}/\text{cm}^4$ );  $D$  是比例系数, 称为扩散系数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ), 它表示在单位梯度下的通量; 负号表示  $J$  的方向和梯度的方向相反。

菲克第一定律: 表示  $J$  是常量, 不随  $x$  而变的稳定扩散。即对于任一体积元, 流入的通量

和流出的通量相等, 沿  $x$  轴各点的  $\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = 0$

### (二) 非稳态扩散——菲克第二定律

如果扩散物质的通量  $J$  是不稳定的, 即它随  $x$  而变, 如图 5-8 考虑垂直于  $x$  轴的两个单位平面  $x_1$  与  $x_1 + dx$ , 由于物质守恒, 厚度为  $dx$  的体积元中的浓度必然增加, 由菲克第一定律和物质守恒定律导出:

菲克第二定律: 反映扩散物质的浓度、通量和时间、空间关系的方程。

$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ 。如果扩散系数  $D$  与浓度无关, 则

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

此方程的解:  $C = A2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B$ 。式中

$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$  称为误差函数。可以证明,  $\text{erf}(\infty) = 1$ ;

$\text{erf}(0) = 0$ , 且  $\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$ 。不同  $\beta$  值的  $\text{erf}(\beta)$  值列于表 5-1

1. 求  $D$  为常量的半无限长一维扩散: 图 5-9, 保持工件表面的碳浓度为  $C_s$ ,  $C_s > C_0$ , 是一

种非稳定状态, 该过程的初始条件是:  $C = C_0$  (当  $t = 0$ ,  $0 < x < \infty$ ), 满足条  
 $C = C_s$  (当  $x = 0$ ,  $0 < t < \infty$ )

件的解是:  $C(x, t) = C_0 + (C_s - C_0) \left[ 1 - \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$ 。只要  $x \gg 2\sqrt{Dt}$ ,

就可看成是无限长一维扩散, 即  $x$  很大的情况。

2. 两种一维材料之间浓度扩散: 两条很长且截面、浓度均匀的合金棒, 如图 5-10,  $C_2 > C_1$ 。

求解时, 设想棒为无限长,  $D$  为恒值。初始条件为:  $C = C_1$  当  $t = 0$ ,  $x > 0$   
 $C = C_2$   $x < 0$

和  $C = C_1$  当  $t \geq 0, x = \infty$   
 $C = C_2$   $x = -\infty$ 。满足条件的解是：

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

由此可知，扩散开始后界面上的浓度  $C_s$  一直保持不变， $C_s = (C_1 + C_2)/2$ 。如果右边棒的原始浓度为零，即  $C_1 = 0$ ，

$$\text{则 } C(x, t) = \frac{C_2}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]。可以看到，扩散时间  $t$  与  $x$  值的平方成正比，$$

例如，若距离  $x$  增加两倍，则时间要增长4倍。

扩散系数：表征扩散的一个参量。是物质的一个物性指标。与扩散机构及扩散介质和外部条件有关。

自扩散系数：不依赖于浓度梯度的扩散所定义的扩散系数， $D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$  它适用于所有立方点阵。

偏扩散系数：几种离子同时进行扩散的多元系统中每个组元的扩散系数，严格说这儿扩散是处在化学位梯度条件下进行的。

对于非理想溶液： $D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right)$ 。其中  $D_i$  和  $D_i^*$  分别是  $i$  组元在多元系统中的偏扩散系数和自扩散系数。

互扩散系数与达肯方程：偏扩散系数  $D_1$ 、 $D_2$ ，互扩散系数  $\tilde{D}$ ，达肯方程

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$$

$$V = (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x}, \quad V = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}$$

描述扩散性流动和整体流动总和的菲克方程：

$$\begin{aligned} J_{1\text{总}} &= -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \\ J_{2\text{总}} &= -\tilde{D} \left( \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

例子：对于  $\text{CoO}$  和  $\text{NiO}$  在高温时的相互扩散，其互扩散系数为：

$$\tilde{D} = [N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + N_{\text{Ni}} D_{\text{Co}}^*] \cdot \left[ 1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{Co}}}{d \ln N_{\text{Co}}} \right]$$

$$\tilde{D} = [N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + (1 - N_{\text{Co}}) D_{\text{Co}}^*]$$

扩散机制

空位扩散机制：通过空位进行跳动的扩散。

实现空位扩散的两个条件：(1) 扩散原子近旁存在空位；(2) 邻近空位的扩散原子具有可以超

过能垒的自由能。

原子跳动频率 $\Gamma$ 与原子的振动频率 $\nu$ 、空位周围的原子所占(总原子)分数 $z_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{kT}\right]$

以及具有跳动条件的原子所占百分数 $\exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right]$ 成正比,即

$$\Gamma = \nu z_0 \exp\left[-\frac{(\Delta E_v - T\Delta S_v)}{kT}\right] \exp\left[-\frac{(\Delta E - T\Delta S)}{kT}\right]$$

扩散系数 $D$ :  $D = a^2 P \Gamma = D_0 \exp\left[-\frac{(\Delta E_v + \Delta E)}{kT}\right]$  其中:

$$D_0 = a^2 P \nu z_0 \exp\left[\frac{(\Delta S_v + \Delta S)}{k}\right]$$

间隙扩散机制: 溶质原子的扩散在一个间隙位置跳动到其近邻的另一个间隙位置, 发生的扩散。

氧化钴扩散系数计算示例:  $2Co_{Co} + \frac{1}{2}O_2(g) = O_O + V_{Co}'' + 2Co_{Co}^*$ , 钴空位:

$$[V_{Co}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^3 P_{O_2}^{1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{3kT}\right], \text{ 据空位机构, 原子跳动频率}$$

$$\Gamma = \nu z_0 [V_{Co}''] \exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right], D = a^2 P \Gamma = a^2 P \nu z_0 [V_{Co}''] \exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right].$$

## 第六章 固体材料的晶格振动与电子运动

### 一、晶格振动与热性质

晶格的振动模式: 晶体内的原子并不是在各自的平衡位置上固定不动的, 而是围绕其平衡位置作振动。由于原子间相互作用力, 各个原子的振动相互联系形成了各种模式的波。简谐近似下, 模式相互独立, 模式所取的能量值是分立的。对于这些独立而又分立的振动模式, 可用一系列独立的简谐振子来描述。

声子: 和光子的情形相似, 这些谐振子的能量量子 $\hbar\omega$ 称为声子, 其中 $\omega$ 是振动模式的角频率。

一维单原子链: 图 6-1, 原子有相同质量 $m$ , 平衡原子间距(晶格常数) $a$ 。

格波: 晶格中各个原子间的振动相互间都存在着固定的位相关系, 也即在晶格中存在的角频

率为 $\omega$ 的平面波,  $x_n = A \cdot e^{i(qna - \omega t)}$  对简谐近似, 格波是简谐平面波。如图 6-2,

格波的波长 $\lambda = 2\pi/q$ 。格波的波矢 $\mathbf{q} = \mathbf{n} \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $\mathbf{n}$ 代表沿格波传播方向的单位矢量。

波速(相速) $v_p = \omega/q$ 。



一维单原子格子中格波的色散关系：可解出  $\omega = 2\left(\frac{\beta}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right|$

一维双原子链：如图 6-4，由两个不同原子组成，相邻同种原子间的距离为  $2a$

三维复式格子的色散关系：可得到方程：

$$\omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$q$  的取值范围为  $(-\pi/2a, \pi/2a)$ 。 $\omega_1$  在  $q=\pm\pi/2a$  时有最大值为  $\left(\frac{2\beta}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ ；当  $q \rightarrow 0$

时  $\omega_1$  有最小值为 0。 $\omega_2$  在  $q \rightarrow 0$  时得最大值  $\left(\frac{2\beta}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ，其中  $\mu = \frac{mM}{m+M}$ ；在

$q=\pm\pi/2a$  时则有最小值为  $\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。

声学波与光学波的振动与区别：声学波，相邻原子沿着同方向振动（图 6-6，6-8）。当波长相当长时，声学波代表原胞质心的振动；光学波，相邻两种不同原子振动方向相反（图 6-7，6-9）。对波长很长的光学波（长光学波），原胞的质心保持不动，是代表原胞中两个原子的相对振动。

三维晶格色散关系及基本参数：三维晶格中，对一定的波矢  $q$ ，有 3 支声学波， $(3n-3)$  支光学波。格波波矢  $q$  的数目等于原胞数；而独立振动频率数等于系统的自由度数。

纵波和横波：位移可以考虑有纵向振动和横向振动之分。

长波极限下的声学波：角频率  $\omega \approx \left(\frac{2\beta}{m+M}\right)^{\frac{1}{2}} qa$ ，波速  $v_p = \frac{\omega}{q} = \left(\frac{2\beta}{m+M}\right)^{\frac{1}{2}} a$ ，可以证

明这和弹性波的相速度  $v_p$  完全一样。对长声学波，晶格可以看作是连续介质。

弹性波的相速度： $v_p = \left(\frac{\text{弹性模量}}{\text{线密度}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left[\beta_l / \left(\frac{m+M}{2a}\right)\right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\beta}{m+M}\right)^{\frac{1}{2}} a$

长波极限下的光学波：当波长比原胞的尺度大得多时，相邻的同一种离子的位移将趋于相同，晶体出现宏观的极化，所以长光学波又称为极化波。长光学纵波的频率  $\omega_{LO}$  恒大于长光学横波的频率  $\omega_{TO}$ 。

爱因斯坦和德拜比热理论

爱因斯坦和德拜模型：模型对这种利用量子理论求比热的方法进行了简化，前者设晶体中所有的原子都以相同的频率振动，而后者则以连续介质的弹性波来代表格波。

据爱因斯坦模型：得  $C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$ ，高温时与实验符合得很好，有关系



式  $C_V = 3Nk$ ；低温时，实验指出绝缘体的比热按  $T^3$  趋近于零，导体的比热则按

$T$  趋近于零。但这里  $C_V = 3Nk \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\theta_E/T}$ ，它比  $T^3$  更快地趋近于零，和实验结果差别大。

据德拜模型：考虑了长声学波具有弹性波的性质，把格波看作弹性波进行处理，并假定纵、

横弹性波的波速相等，有  $\rho(\omega)d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \omega^2 d\omega$ ，所以得

$$C_V = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} k \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_j/kT}}{(e^{\hbar\omega_j/kT} - 1)^2} \omega^2 d\omega, \text{ 高温时, 即当 } T \gg \theta_D \text{ 时, 比热趋}$$

于经典极限。在极低温度下，有  $C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3$ 。温度越低，德拜近似越好。

实际晶格的原子振动：不能描述成为一系列严格线性独立的谐振子。声子与声子间将相互交换能量

振动与热膨胀：物体的热膨胀是由势能曲线的不对称所致。

平均位置的移动：可证明线性膨胀系数： $\frac{1}{r_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{kg}{f^2 r_0}$ ，这是一个与温度无关的常数。

晶格振动与热传导：晶体内有能流密度  $Q$  (单位时间内通过单位面积的热能) 流过：

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx}, \text{ 可推出热导系数 } \kappa = -\frac{1}{3} C \bar{v} l, \text{ 其中 } \bar{v} \text{ 代表声子的平均速率。}$$

$\kappa$  与温度的关系：计入原子间相互作用的非简谐项，可以从理论上导出，在高温下  $\kappa \propto T^{-1}$ ，而在低温下  $\kappa \propto e^{B/T}$ 。对于非常完整的晶体如果不存在任何杂质和缺陷，那末声子

的平均自由程  $l$  将由晶体的几何线度  $L$  所决定， $\kappa = -\frac{1}{3} C \bar{v} L$ ， $\kappa$  与温度的关系主

要决定于热容量  $C$ ，所以在低温下，晶体的热导将按  $T^3$  变化

## 二、晶体中的电子运动与能带理论

能量与波函数的解：解波动方程可得  $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$  和

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u(x). \text{ 当 } \mathbf{k} = \mathbf{n}\pi/\mathbf{a} \text{ 时, } E_k^{(2)} \text{ 为无穷大, 该方法就不适用。实}$$

际通过所谓简并微扰处理，可得

$$E_+ = T_n + |V_n| + T_n \left( 1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \delta^2 \quad E_- = T_n - |V_n| - T_n \left( \frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \delta^2, \delta \text{ 为一小}$$

量，表示偏离  $k = n\pi/a$  的程度。若  $\delta$  为零，其能量宽度为  $E_g = 2|V_n|$

禁带：若  $\delta$  为零时，出现能量宽度为  $E_g = 2|V_n|$  的间隙。电子的能量是不能处在这个能量范

国内的。所以，这个能量范围被称为禁带。图 6-15，其中黑粗线与零级近似情况相对应

布里渊区：实线代表的  $E \sim k$  关系分成许多区域，波矢介于  $-\pi/a$  到  $\pi/a$  之间的区域称为第一布里渊区；波矢介于  $-2\pi/a$  到  $-\pi/a$ ，以及  $\pi/a$  到  $2\pi/a$  之间的区域称为第二布里渊区，其余类推。

简约布里渊区： $-\pi/a$  到  $\pi/a$  的波矢范围称为简约布里渊区。

三维周期场中的电子运动与能带：与上述一维完全相似

简约布里渊区：波矢范围在  $-\frac{\mathbf{b}_j}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{b}_j}{2}$ ，其中  $j=1, 2, 3$ 。此范围在倒格子空间是倒

格基矢的垂直平分面围成的多面体，体积（它等于倒格子原胞的体积）是

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_0}, \text{ 其中 } v_0 \text{ 表示原胞体积}$$

倒格矢：倒格矢所在的空间有时称之为状态空间。对应该倒格矢的基矢为：

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_0}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_0}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_0}.$$

三维晶体中的体心立方格子：倒格子是面心立方，离原点最近的有十二个倒格点，十二个倒格矢的中垂面围成菱形十二面体，体积正好是倒格子原胞的大小。

三维晶体中的面心立方格子：倒格子是体心立方

三维晶体的禁带宽度：可能是几个方向上的禁带宽度共同决定的。

晶体电子的运动（一维运动）速度： $v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$

$k$  状态的电子所贡献电流： $i = -ev = -\frac{e}{\hbar} \frac{dE}{dk}$

三维运动时的速度与电流： $\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$ ,  $\mathbf{i} = -e\mathbf{v} = -\frac{e}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$

完全自由电子一维运动情形下速度： $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$ ,  $\therefore v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m}$

电子的加速度： $\frac{dv_x}{dt} = F_x \frac{d}{dk_x} \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} F_x$

电子的有效质量： $m^* = \left( \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \right)^{-1}$ 。在能量较高的能带，可以算出电子的有效质量为

$$\text{正值, 该能带底部电子有效质量为: } m_{\text{底}}^* = \frac{m}{2 - \frac{2m}{|V_n|}}$$

电子有效质量为负值（相当于一个带正电荷的质点），该能带顶部的电子有效质

$$\text{量为: } m_{\text{顶}}^* = \frac{m}{2 \frac{\hbar^2 k^2}{\frac{2m}{|V_n|} - 1}}.$$

晶体中的电流：能量  $E$  是波矢  $k_x$  的偶函数，速度  $v$  是  $k_x$  的奇函数。在无外电场，一定温度下，晶体中总的电流为零。外电场下，满带：没有导电作用；不满带：总的电流不是零。

导体：对于金属，价电子处在未被充满的带（这种能带称为价带）。某一个方向上周期场产生的一个禁带被另一个方向上的许可带覆盖，晶体的禁带就消失

绝缘体：价电子正好填满价带，而更高的许可带与价带间隔着一很宽的禁带。

半导体：能带结构与绝缘体相似，只是禁带较窄，都在 2 个电子伏特以下。靠热激发，满带（价带）的电子激发到本来是空带的许可带（从而成为导带），于是有导电的本领。