

# 第一章

## <<材料科学基础>> 考研专用笔记

32种点群

23和 $\frac{2}{m}\bar{3}$ 属于立方

立方有六次轴

每种对称型最多导出7个单形

32种点群  $\rightarrow$  47种单形  $\rightarrow$  230种空间群

7种晶系 —— 分类依据: 晶胞外形即棱边长度之间的关系和晶轴夹角情况

14种布拉维点阵 —— 分类依据: 阵点在空间的排列状况

### §1. 晶体学

- |                    |                |                |                |                |        |   |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|---|
| 1                  | 2              | 3              | 4              | 6              | 回转对称轴  | $\left. \begin{array}{l} \text{实际对称元素} \\ \text{对称面} \\ \text{对称中心} \\ \text{对称轴} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 10种 \\ 26种 \end{array}$ |
| $m(\bar{1})$       |                |                |                |                | 对称面    |   |
| $\bar{2}(\bar{1})$ |                |                |                |                | 对称中心   |   |
| $\bar{1}$          | $\bar{2}$      | $\bar{3}$      | $\bar{4}$      | $\bar{6}$      | 回转-反演轴 |   |
| a                  | b              | c              | n              | d              | 滑移面(反) | $\left. \begin{array}{l} \text{微观对称元素} \\ \text{螺旋轴} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 16种 \\ \Delta \end{array}$                           |
| 2 <sub>1</sub>     | 3 <sub>1</sub> | 3 <sub>2</sub> | 4 <sub>1</sub> | 4 <sub>2</sub> | 螺旋轴    |   |
| 6 <sub>1</sub>     | 6 <sub>2</sub> | 6 <sub>3</sub> | 6 <sub>4</sub> | 6 <sub>5</sub> | 轴      |   |

### §2. 晶体化学

- 金属键: 金属键的键能比X=2分开。
- 金属键  $\Delta X < 0.5$ ; 离子键  $\Delta X \geq 1.7$ ; 过渡键  $\Delta X < 0.7$ , 极性  $0.7 < \Delta X < 1.7$
- 极性键: 键通常在H与Cl, N, O, F之间形成。CH<sub>4</sub>不能形成氢键, Cl, N, O, F能形成氢键。
- 键能: 分散原子结合为晶体的过程中释放的能量。
- 原子吸引作用是长程力, 起因: 异性电荷之间的库仑引力。吸引能  $V_a = \frac{-Z_1 Z_2 e^2}{r}$
- 原子排斥作用是短程力, 起因: 同性电荷间库仑力和原子实间电子排斥力。
- 所有固体, 排斥力相同  $V_r = -\frac{b}{r^n}$ 。不同固体, 吸引力依赖于键合类型而不同。总体上  $F_a = \frac{a}{r^{m+1}}$   $m$ 一定大于  $n$
- 范德瓦耳斯半径: 分子晶体中两个最近原子间距离等于其键长的一半。
- 共价半径: 具有相同原子的双原子分子中两个原子间共价键长的一半。
- 离子半径:  $r_a + r_c = r$ 。是相邻两原子间
- 金属:  $r_{metal} = \frac{d_{m-m}}{2}$ , 其中  $d_{m-m}$  为键长

### 晶体的结构

| 单胞原子数                 | 晶面 | 密排面堆垛  | 原子配位数  | $r_B/r_A$      | 配位数       | 致密度  | 举例                       |
|-----------------------|----|--------|--|----------------|-----------|------|--------------------------|
| 面心立方(A <sub>1</sub> ) | 4  | {111}  | ABCABC...<br>12SP<br><del>12</del><br>2.5-3                            | 0.225<br>0.414 | 12        | 0.74 | Al, Cu, Ag, Au           |
| 体心立方(A <sub>2</sub> ) | 2  | {110}  | SP<1.5   | 0.29<br>0.15   | 8         | 0.68 | $\alpha$ -Fe, W<br>所有IA族 |
| 密排立方(A <sub>3</sub> ) | 6  | {0001} | ABAB...<br>12-2-1<br><del>12</del><br>c/a=1.633<br>锐角 c/a=2 $\sqrt{3}$ | 0.225<br>0.414 | 12<br>6+6 | 0.74 | Be, Mg<br>Zn, Cd         |

| $r_c/r_a$   | 配位数 | 结构  | 举例  |
|-------------|-----|-----|---|
| 0-0.155     | 2   | 线性  | CO <sub>2</sub>   |
| 0.155-0.225 | 3   | 三角  | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 |
| 0.225-0.414 | 4   | 四面体 | SiO <sub>2</sub>  |
| 0.414-0.732 | 6   | 八面体 | <span style="border: 1px solid black;">TiO<sub>2</sub></span> |
| 0.732-1.0   | 8   | 立方体 | CsCl  |

## 共价晶体

- 金刚石结构: C, Si, Ge, Sn; As, Sb, Bi: 层状(片状)结构, 与3个原子成键, 键角小于120°, 有缺层; S, Se, Te — 密排链状结构
  - 面心立方ZnS(闪锌矿): Zn面心立方结构与S面心立方结构沿对角线错开 $\frac{1}{4}(a+b+c)$ ; 配位数都为4; ABCABC...; 金刚石结构属于立方ZnS型
- 方石英(白石英)属于金刚石结构。
- 六方ZnS(纤锌矿): Zn和S在简单六方格子在a, b轴重合, c轴错开 $\frac{1}{8}$ 或 $\frac{3}{8}$ 。坐标为(0,0,0)和( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ ) 则Z为( $0, 0, \frac{5}{8}$ ) ( $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{8}$ )
- 配位数都为4。纤锌矿属六方ZnS型。注: 方石英密度略比纤锌矿高

## 离子晶体:

### 一、泡林规则

(一) 静电价规则: 一个阳离子与相邻阴离子静电键强  $EBS = Z/r^2$  键数

(二) 共价键数大, 尤其共价键数大, 愈不稳定。

(三) 高电价和低配位正离子, 尽可能相互抵消

(四) 节约规则: 所有相同离子和周围配位关系键位相同, 即正负电荷数趋于最<sup>低</sup>值。

二、NaCl 晶体由于键位处于最小值, 而晶格能很大, 故最稳定。配位数 6。

2.  $BaTiO_3$  (钙钛矿型): 假立方体晶系结构, 低电价转变为斜方晶系。

$Ba$ 和 $O$ 形成最密堆积。(因为尺寸很接近, 电荷平衡);  $O$ 只能形成八面体空隙, 且

只有正常结构的  $\frac{1}{3}$ ,  $Ti$  位于八面体空隙中。每八面体从共角~~面~~堆积在空间中排列。

补充:  $AX$  和  $AX_2$  两种化合物即使满足  $A$  仅被  $X$  包围, 也不能排成最密堆积, 而  $AX_3$  能,

例如  $Ba-O_3$ ,  $Ba$  仅被  $O$  所包围。

3.  $CsCl$  作~~体心~~立方结构对称。 $Cs$ 离子和 $Cl$ 离子各一套简单立方格子, 彼此以  $\frac{1}{2}(a+b+c)$  相隔穿插。配位数为

4. 尖晶石 ( $MgAl_2O_4$ ):  $O^{2-}$  作面心立方最紧密堆积排列;  $O^{2-}$  周围最近有一个  $Mg^{2+}$  和三个  $Al^{3+}$ ;  $O^{2-}$  是正

四面体空隙  $[MgO_4]$  和三个  $[AlO_4]$  配位八面体的公共顶角; 晶胞中含有 8 个“分子”;  $Mg^{2+}$  占有全部四面

体空隙  $\frac{1}{8}$ ,  $Al^{3+}$  占八面体空隙  $\frac{1}{2}$ 。

5. 萤石 ( $CaF_2$ ): 简单立方,  $\frac{1}{2}$  立方体空隙。金红石 ( $TiO_2$ ): 扭曲的<sup>最</sup>紧密堆积,  $\frac{1}{2}$  八面体空隙。

## 硅酸盐晶体

根据  $SiO_4$  四面体排列方式分: 岛状、链状 (单链、双链)、层状、三维骨架结构。

岛状:  $\sum_{R=Si} OR / N_{Si} \geq 4$  单链  $\sum_{R=Si} OR / N_{Si} = 2$  双链  $= 1.5$  层状  $= 1.0$  骨架  $< 1.0$

网同晶取代条件: ① 离子(或原子)尺寸差必须在 15% 以内; ② 离子电荷差不易太大 ③ 取代离子与原有配位数结构

硅酸盐: 每个  $[SiO_4]$  有一个桥氧, 从  $SiO_2$  为基本单元的岛状硅酸盐。  $\frac{\sum_{R=Si} OR - N_{OH,F}}{N_{Si}} = \frac{3}{4}$

环状硅酸盐: 每个  $[SiO_4]$  有两个桥氧。三、四、六元环。以环作为基本单元的岛状硅酸盐。

3.  $(\sum_{R=Si, Al, Fe} OR - 3N_B - N_{OH,F} - N_{Al,Fe}) / N_{Si,Al} = 2$   $N_{Al,Fe}$  表示  $Si^{4+}$  的  $Al^{3+}$  离子数

注：单链与环状的不同之处在于前者化学式Si数量为1或2，而后者是3以上。

层状 { 层原始层、结构均一  
组合层：单一原始层或多个不同类型原始层所组成。

层状 从  $(Si_2O_5)^{2-}$  为重复单元 四面体 原始层 组成。

层状 { 具有水硅石  $[Al(OH)_3]$  层 层状 四面体 硅酸盐  
具有水硅石  $[Mg(OH)_2]$  层 层状 四面体 硅酸盐  
如果一个四面体原始层堆在四面体层上，——单层硅酸盐 电荷平衡力，易溶解。  
如果四面体层原始层堆在四面体层上，——双层硅酸盐 层间离子的静电力

### 骨架状结构硅酸盐

$[SiO_4]^{4-}$  四面体单元四个角均相互连接，共顶连接。单链硅酸盐是其典型代表。

单链硅酸盐四面体结构存在 ① 石英 ② 磷石英 ③ 方石英 ④ 柯石英。

其中 ④ 的基本单元为四元环，容纳离子进入的通道大小：④ > ② > ③ > ①  
其单元是通过对称操作实现的

高分子晶体 { 均聚：结构单元完全一致  
共聚：两种以上结构单元混合组成

结晶区域：同一分子不同链段（折叠链晶区）或不同分子某些链段（缨状晶区）

聚乙烯不含任何结晶区域，是非结晶型高分子；石蜡6/6结晶度很高是因为相邻链间含有氢桥。

高分子晶体发生在熔体冷却至熔点以下；形貌为球晶。

## 第二章 晶体的不完整性

### 点缺陷

一、分类：热缺陷：空位和间隙原子 组成缺陷：掺杂 3 电子缺陷：能带状态改变；4 非化学计量比缺陷

弗伦克尔缺陷：间隙原子和空位成对产生，晶体体积不变

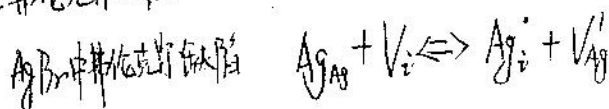
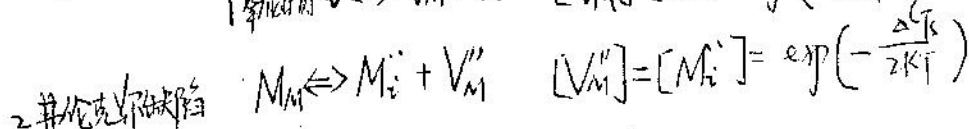
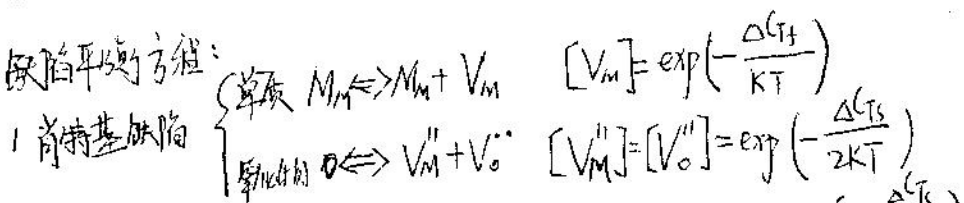
肖特基缺陷：晶体体积增大

热平衡条件下, 缺陷多少仅和晶体所处温度有关.  $n/N = \exp(-\frac{\Delta G_f}{KT})$   $\Delta G_f$  一定形成自由能.

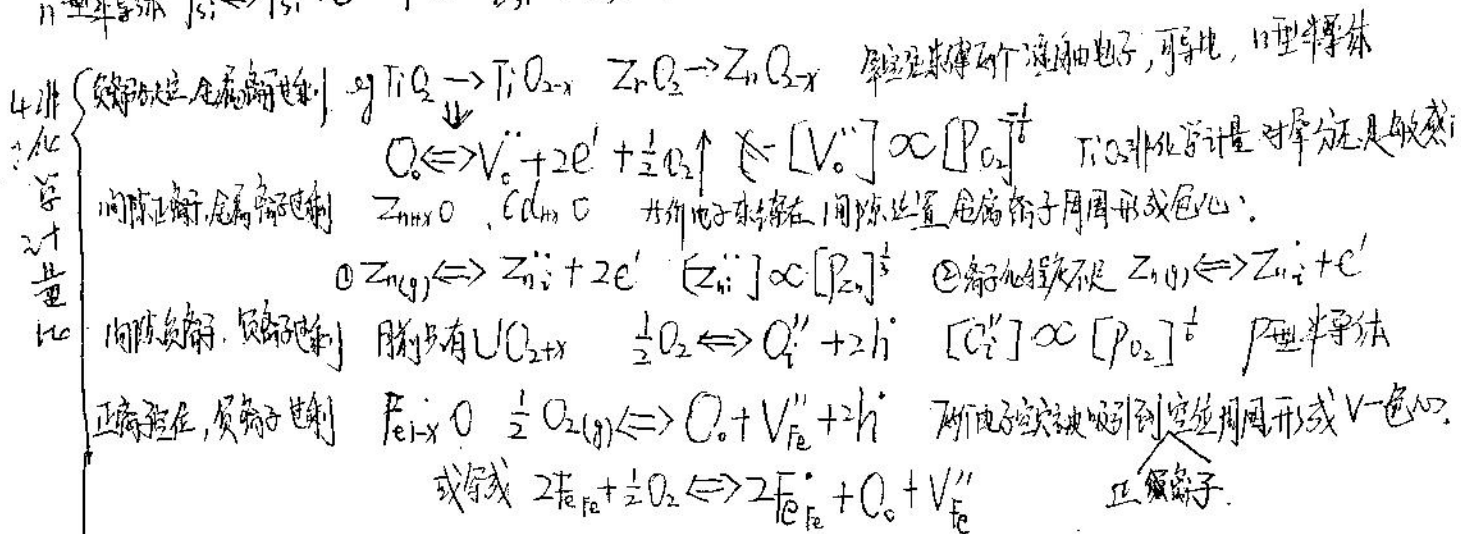
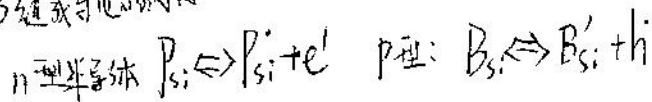
肖特基缺陷:  $M_X$  表示正离子  $M$  和  $X$  位负离子.

能引起位置增殖的有:  $V_M, V_X, M_M, M_X, X_M, X_X$ ; 不引起增殖的是  $e', h', M_i$

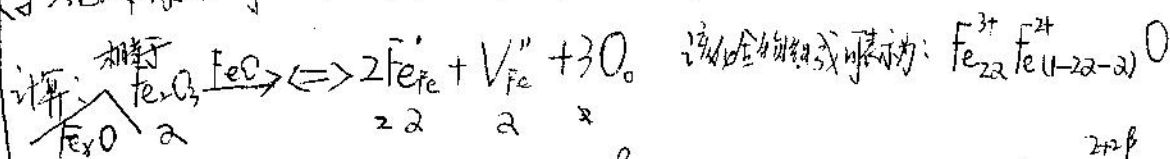
缺陷平衡方程:



3 组成电子缺陷



与肖特基缺陷最大不同: 缺陷浓度与杂质性质及含量有关.



若  $Fe^{3+}/Fe^{2+} = \beta$  则  $\frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = \beta \Rightarrow \alpha = \frac{\beta}{2+\beta}$  所以  $x = 2\alpha(1-2\alpha-\alpha) = \frac{2\beta}{2+\beta}$

肖特基缺陷数  $N = Hx = \frac{4+\beta}{2+\beta}$  铁空位浓度  $\langle V_{Fe}'' \rangle = \alpha = \frac{\beta}{2+\beta} \Rightarrow$  空位浓度  $\frac{\langle V_{Fe}'' \rangle}{N}$

所谓包心, 是由于电子补偿而引起的一种缺陷. 晶体缺陷而缺陷也是由于缺陷破坏晶格, 引起各种各样类型自由能缺陷, 这种缺陷缺陷, 称为包心. 包心原因: 一定条件下, 为了保持缺陷区域保持电中性, 电子或电子空位.

5 缺陷在晶格位置, 如原子周围电子具有一系列分能级. 在缺陷上的电子具有一系列分能级, 这些分能级相当于可见光谱区域的电子能级. 因而能吸收一定波长的光, 使材料呈现出颜色.

F-包心: 一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成 F'-包心: 捕获一个这样的电子  $e' + V_O''$



§2 位错 {刃型, 螺型, 混合型} —— 特殊情况下产生

刃型位错: 把原子层排号重列, 使得正常相邻关系区域称为位错核心, 核心是一个管形区域。引起形变或压缩变形, 形成剪切变形。

螺型位错: 引起剪切变形, 不引起膨胀和压缩。表面露头处有一台阶起到晶体生长溶解的作用, 台阶永不消失。均匀质中, 台阶为螺线, 螺线速度相同, 角速度不同 (正负两端大于正负两端), 故台阶变为螺旋状, 称生长螺旋线。

3 柏格斯回路: 取含有位错的实际晶体, 从各正负原子出发, 绕在位错一周会闭合, 回路终点在始点, 即为柏格斯回路。

柏格斯矢量: 在完整晶体中相同方向走同样多的步数, 为使回路闭合, 从终点到始点补一个矢量量。

4 柏格斯矢量是位错最根本的特征。

5 应力分量 9 个, 其中 3 个正应力, 6 个切应力  $\tau_{xy}$   $\tau_{yz}$   $\tau_{zx}$  外应力影响:  $\gamma$  平面。

6 螺型位错应力场特点: 只有切应力分量, 没有正应力分量; 应力分量是轴对称的; 应力大小与位错线的距离成反比。

7 位错能量 分两部分: ① 核心的能量 (取左右交变能) ② 核心外能量即应变能

8 单位长度刃型位错应变能  $E_e = \frac{2b^2 \ln(\frac{R}{r_0})}{4\pi(1+\nu)}$  位错时应变能与  $b^2$  成正比; 刃应变能比螺应变能大 50%。

单位长度螺型应变能  $E_s = \frac{2b^2}{4\pi} \ln(\frac{R}{r_0})$

混合位错应变能  $b_s = b \cos \theta$   $b_c = b \sin \theta$  分别将  $b_e$  和  $b_s$  代入  $E_e$  和  $E_s$ 。

9 相互平行的刃型位错和螺型位错无相同的应力分量, 所以它们之间无相互作用能。

10 位错线张力: 位错线长度增加一个单位时, 系统能量的增加。直线型:  $T = \frac{1}{2} \sigma b^2$ , 一般将柏格斯矢量的平方  $T = \frac{1}{2} \sigma b^2$ 。

11 派纳力模型: 假设晶体由被滑移面隔开的两部分晶体组成, 在两部分晶体的交接处直接考虑原子间相互作用, 但两部分晶体内部仍按弹性连续弹性性质。

12 原子错排  $\geq \frac{1}{4}$  的区域称位错宽度  $w$ , 位错宽度标志着位错畸变集中程度。

13 密排面间距大, 相邻晶面原子对平衡力弱, 所以位错有较宽宽度。

14 派纳力模型的能量 ① 上下两半晶体中的弹性应变能; ② 滑移面两侧原子间错排能 (相当于核心能)


15 相同切应力下 正负刃位错移动方向相反, 但所造成之晶体滑移是相同的。

16 螺型位错与刃型位错滑移结果是相同的。

17 只有当切应力作用在一层滑移面上, 并且平行于它的柏氏矢量方向时, 才有这种运动或越运动。

6 构成驱动力原因 既外力, 又可是内部应力。

19 差阵阻力: 来源于晶格结构的周期性。

19 迟滞阻力: 来源于晶格结构的周期性。 相  
克服迟滞阻力, 要有位错前进必须克服阻力, 和对应的应力  $\tau_p$ ,  $\tau_p$  称为派纳应力

$$\tau_p = \frac{2\kappa}{(1-\gamma)} \exp(-2\pi\omega/b)$$

再讨论公式: ①  $b \downarrow, \tau_p \downarrow$ , 说明土中的孔隙易滑动

②  $W_{\uparrow}$ ,  $T_{pd}$ , 说明密排面容易发生位错滑移, 也说明了铂合金有良好的塑性而铜和银晶体脆。

20 秒比滑冰需要更大能量。滑行称“非守门运动”，停步称“守门运动”。


2/1 密所：原子附着或脱离的每半原子面可能性最大的地方。

2.1 割阶：原子间有或无的相互作用，其中压力为正向正割阶。② 正割阶和空位有利于攀移。  
2.2 正应力有利于攀移，其中压力为正向正割阶。③ 正应力和空位有利于攀移。

2. 驱动力有利时， $F_s = \frac{1}{\beta} kT \ln \frac{c}{c_0}$ 。 (一定溶液)  $c_0$  - 平衡浓度

23 弹性力  
弹性力

弹性臂效力：正刃在臂向上攀移，多余半斤而端外，引起肩部体故收缩；反之……

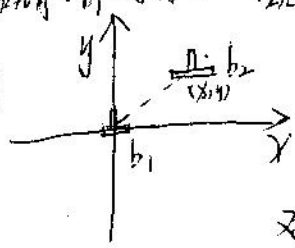
磁感线大小  $F_c = -\sigma b$  

24 播种速度: 制种速度、制种转移的速度, 应在扩散速度制约。

24 楞次定律: 判断感应电流的方向, 楞次定律:  $b_1$  磁场  $\Phi = \frac{ub_1}{2\pi r}$   $b_2$  磁场  $F = \frac{\pi b_1 b_2}{2\pi r}$  同名相斥, 异名相吸

2. 在平面内的四型连接

$b_1$  应力分量一个使  $b_2$  滑动 (轴), 一个使  $b_2$  移动 (轴)。



$b_1$  的压力分量一个使  $b_2$  滑动<sup>(轴)</sup>，一个使  $b_2$  移动<sup>(轴)</sup>。

书与月号，即书轴方向上顺序排列；

每滑移力  $F$  ① 当  $x > y$  两根轴沿  $x$  轴排斥; ②  $x < y$  相互吸引

③  $x=0$   $F_r=0$  稳定平衡位置 ④  $x \neq 0$   $F_r=0$  不稳定平衡位置

当同轴圆磁棒沿着与它们的磁化矢量垂直的方向排列时稳定。

若为异号, 则  $\nabla \phi = 0$  为不稳定平衡状态;  $\nabla \pm \phi$  为稳定平衡状态。

两个橡胶的两个定睛靠弹性作用在中间上连接在一起，构成纤维偶极子。

27 平均的純潔位階与純淨位階没有相等作用。

28 柏氏度量角  $< \frac{\pi}{2}$ , 排斥.  $> \frac{\pi}{2}$ , 吸引

2.8 相对质量  $\propto \frac{1}{N^2}$ , 排片,  $\frac{1}{N^2}$ , 交

2.9 金属连接群长  $\propto N$ , 反比于  $N$ 。一个重要效应: 为端应力, 为端切应力  $\tau = n\tau$ , 其中  $n$  为切应力。

因此，<sup>在</sup>应力集中导致相邻晶粒屈服，也可能引起裂缝。

30 位错：对于滑移面上运动的位错来说，穿过其滑移面的其它位错。

31 一般情况下，两位错交割时，每个位错都产生一段位错，它们的柏氏矢量与原始位错的柏氏矢量相同，大小与方向决定于另一位错的柏氏矢量。当产生的两位错不在所属位错的滑移面时，叫位错交割；若在滑移面时叫位错扭折。

32 亚刃位错滑移面上位错体积小，吸引小杂质原子或空位；下刃位错大，吸引间隙原子或大量杂质原子。

33 { 柯垂尔区：由于杂质原子与位错有相互作用，若速度太慢时允许，它们将向位错附近聚集，形成区团。  
史托克区：位错周围杂质原子在x, y, z三种面心位置上发生择优分布，使系统能量降低，叫做史托克区。  
位错有序：这种相互作用叫做史托克区。

34 膨胀侧电子浓度高，带负电；压缩区浓度低，带正电，从而整个位错成为线状电偶极子。

35 平衡状态下位错周围原子浓度  $C = C_0 \exp(-\frac{U}{kT})$  U为位错与杂质原子相互作用能。

36 晶界附近不易形成位错环：因为电荷和杂质可流到晶界并在哪里消亡。

37 位错来源：①过饱和空位聚集或空位片，空位片崩塌成为位错环；  
②结晶时杂质析出或成分偏析显著；③从表面向晶体扩散另一种元素

④沉淀物或杂质在周围基体中产生较大应力；⑤结晶时正在生长的不同晶体相遇，在间有轻微位移；  
⑥晶体受力，局部地区应力集中，若应力达到理论切变强度水平，则可能直接产生位错。

38 F-R源  $r = \frac{ub}{2R}$  R为曲率半径 开动的临界条件  $r_c = \frac{ub}{l}$  l—位错长度

39 单点源：可滑动的位错只有一端被固定，在应力下将形成螺线并绕固定点转动。

§3 1. 静电力(库仑静电力)：来自于表面不饱和价键

表面力 { 吸引力(范德瓦耳力) 定向作用：极性分子之间，有一恒定电矩( $\mu$ )，本质为静电力  
(固体表面与液体吸附) 诱导作用：极性分子与非极性分子之间。诱导是在极性分子作用下非极性分子被极化，产生一暂时极化电矩。  
质点之间相互作用 (范德瓦耳力) 诱导作用：非极性分子之间。电子绕核运动某一瞬间，各个位置上电子分布并非严格相同，将呈现出瞬时的极化电矩。

1. 表面双电层：表面负离子被拉向外侧，正离子被拉向内侧，表面层中离子间键键性逐渐过渡为共价键性。

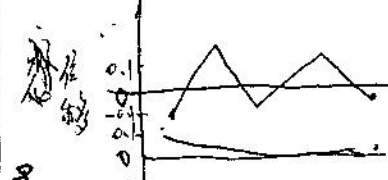
2. 极化性能越大(表面能就越大)，键能就越大，表面双电层厚度就越大。

3. 负离子总趋向外移，正离子总向内移，第二层向外，依次交替，离子间距交替增减和变化。如图所表示

4. 表面单位面积自由能所增加叫表面能  $\gamma (J/m^2)$

$\sigma = \frac{dW}{dS}$  (单位表面功)

① 大小 = 表面张力 单位长度的





5 晶格结构的晶面分两类: ① 紧密堆积面, ② 不紧密堆积面 (台阶式表面)

6 晶面暴露在外表面是一类低表面能的晶面。

7 二维点阵两个自由度, 三维五个自由度

8 大角度晶界在金属合金材料中  $30^\circ - 40^\circ$ , 小角度晶界  $\leq 2^\circ$ 。

9 扭折晶界: 一种小角度晶界, 一个自由度, 由螺旋型位错交叉网络构成。

10 大角度晶界: 重合点阵。重合位置密度: 重合位置点晶体/原子, 分数  
晶界为求重合位置点阵的晶面重合。

11 大角度晶界与位错无关, 大约为定值, 与小角度有关。

12  $r_2/\sin \varphi_2 = r_3/\sin \varphi_3 = \frac{r_2}{\sin \varphi_2}$  ( $\varphi = 120^\circ$  最稳定)

13 孪晶: 最简单的晶界, 呈镜面对称关系。孪晶面=孪晶界的为共格孪晶界; 不然叫做非共格孪晶界。

14 面心立方晶面  $\{111\}$ , 体心立方晶面  $\{112\}$ 。

15 金属下: 晶界处有较高强度和硬度, 高温下作用相反。

16 晶界原子扩散快, 故熔点低, 所以熔化首先从晶界开始。内吸附: 溶入的微量元素时往往富集于晶界处。

### 第三章 固溶体

1 超结构: 由短程有序变为长程有序直到晶格中相当大范围内溶质原子为有序排列时。

2 休姆-罗德里规律

① 15% 规律; ② 金属的配位数 (作用相) 的成或分解之化学亲和力有关。作用相愈稳定, 自由能愈小, 固溶度愈小。

③ 电子浓度: 价电子数/原子数。相对价数: 高价在低价中固溶度大于低价在低价中固溶度。

(该规律只适用于某些合金系) 条件:

3 确定一固溶度三个侧面: 尺寸因素、化学亲和力因素、电子浓度因素。

4 原子键能很大的中间相, 化学亲和力因素起较大作用; 金属键  $\rightarrow$  电子浓度因素起较大作用。

5 维拉定律:  $a = a_1 + (a_2 - a_1)x$   $a_2$  是溶质,  $x$  是溶质浓度。

6 点阵畸变可用原子平均“静位移”估计。原胞中心与其点阵位置之差为静位移。

平均静位移: 用原子静位移的均方根  $\sqrt{\overline{r^2}}$  表示。

7 15% 规律主要针对金属合金固溶体。对无机非金属材料用键能半径代替原子半径; 而用键长更合理。

8 间隙型 ABC<sub>3</sub> 最紧密堆积时  $r_A + r_0 = \sqrt{2}(r_B + r_0)$ 。实际上  $r_A + r_0 = \sqrt{2}(r_B + r_0)$   $\sqrt{2}$  称为填充系数

9 溶质元素原子价越高,溶解度越小。

10 过渡元素应用“平均族数”概念。族数: 满壳层外的(s+p+d)电子数。金属平均族数按各元素原子百分数乘以其族数求平均值。

11 离子晶体离子价相同或离子半径相同才能形成连续固溶体, 是必要条件。

12 最早压电陶瓷  $\text{BaTiO}_3$

13 不等价取代只能生成有限固溶体的原因: 生成固溶体时, 为了保持电中性, 必须空在基团中产生空位。

14 也有认为对金属来说, 电负性差 $\pm 0.4$ 是溶解度的一个边界。大于就很难形成固溶体。

15 弗伦克尔关系: 在二元系统中, 中间化合物的数目与场强 $\propto \frac{1}{d^2}$ 成正比。  
场强用  $Z/d^2$  表示  $Z$  是正离子价数,  $d$  是原子之间距离。

16  $S_2$

1 在金属键的物质中, 间隙固溶体很普遍。金属中一般形成间隙固溶体的溶质元素是原子半径小于  $1\text{\AA}$  的一些非金属元素。

2 C 原子在  $\alpha$ -Fe 中处在八面体间隙中, 因为 C 原子挤入时主要推开最靠近的上下两个铁原子, 这要比挤入四面体间隙要推开四个铁原子更容易。

3 有序固溶体: 即为超结构, 从某些方面看, 更接近于中间相。

4 三种分布情况: ① 无序分布 ② 偏聚分布 ③ 短程有序分布

5 短程序参数:  $\alpha_2 = 1 - \frac{n_2}{m_A c_i}$

$n_2$  为 A 原子数  $m_A$  为 A 的百分数,  $c_i$  为 i 层上下层原子数

6 短程序程度随浓度提高而连续增加, 达到数值, 然后连续下降。

7 有序相: 金属冷却到临界温度  $T_c$  时, 小原子群相互合并吸收邻近无序的原子形成, 瞬间完全有序, 瞬间原子解排。

8 温度低于  $T_c$  时, 有序不再稳定, 由长程有序变为短程有序, 但只有在慢速冷却才能达到完全有序。

9  $P_{40}$  例题

10 金属间化合物: 在中间相稳定的整个温度区间内都显示中长相有序的中间相。

11 如果化合物是离子化合物它必定遵守格利布规则, 在二元相图上表现出一条垂线, 即元组非金属。

典型金属间化合物合金中, 中间相溶解度范围较宽。

12 中间相

正常价化合物: 服从原子价规律  $21/14$   $21/13$   $21/12$

电子化合物: 又叫电子相。决定于电子浓度

间隙相和间隙化合物: 小尺寸原子与过渡金属之间形成。A、B 电负性差大, 且  $\Delta r \geq 41\%$  时容易形成中间相。AB, A<sub>2</sub>B, A<sub>3</sub>B

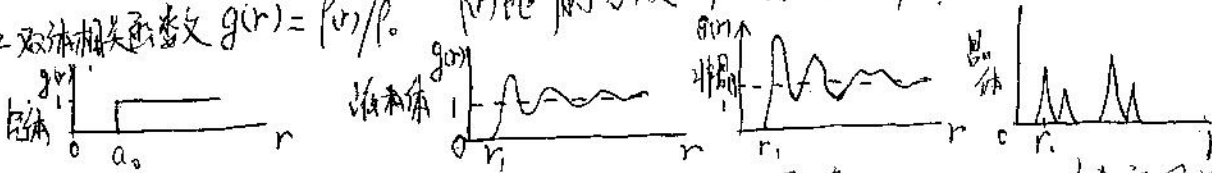
$30\% < \Delta r < 41\%$  形成间隙化合物, 为碳化物; 具有金属晶体结构

10 拟金属相: 大小不同的原子构成具有较高空间利用率和配位数。配位数可达 12, 14, 15, 16。见金属相 (fcc, hcp) 量

# 第四章 非晶态固体：传统玻璃、非晶态金属、非晶态半导体

§1 无序：几何位置无序、化学(或价)无序、电子自旋无序

2 双体相关函数  $g(r) = \rho(r)/\rho$   $\rho(r)$  是原子为  $r$  处原子密度的统计平均值； $\rho$  为原子平均密度



非晶的  $g(r)$  第峰更明显，整个曲线不如液体光滑。说明其短程有序更强，原子分布的均匀性还不如液体。

非晶短程有序范围约为  $15 \sim 20 \text{ \AA}$ 。长程有序主要是几何位置有序，这是非晶态在结构上本质特征之一。

3 结构表征：  
 (1) 径向分布函数(RDF)：任意一原子为球心，求半径为  $r$  到  $r+dr$  球壳内的平均原子数，再除以该球壳体积。  
 (2) 约化径向分布函数： $G(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho]$   
 (3) 结构描述参数：近邻距；配位数；近邻原子间键角；近邻原子数  
 $RDF = 4\pi r^2 \rho(r)$

4 有序度：  
 (1) 有序度： $\alpha_p = 1 - \frac{Z_{AB}}{\langle z \rangle C_B} = \frac{Z_{BA}}{\langle z \rangle C_A}$   $Z_{AB}$  为 A 最近邻 B 的数目； $\langle z \rangle$  为配位数； $C_A, C_B$  原子浓度  
 (2) 几何短程序：Verwey 多面体用来描述非晶态局部结构。某一原子选定后可定义最小封闭的多面体，这些面与该原子到邻近原子的连线垂直。用指数  $(F_1, F_2, F_3, \dots)$  表示， $F_i$  是具有  $i$  个面的面数， $F$  的和是配位数

5 描述定义：元素玻璃的局部结构短程有序为几何短程有序，包括拓扑短程有序、畸变短程有序。  
 eg fcc (0, 12) bcc (0, 6, 8, 8)。常见的有 fcc。

## §2 非晶态半导体：四面体配位的非晶态半导体和硫系非晶态半导体

性能好坏取决于价键结构和缺陷状态。

1 相邻四面体最近邻原子所对应的价键方向有两种组态：触状组态；交错组态  
 触状组态：四面体键角  $109^\circ$   
 交错组态：四面体键角  $180^\circ$

金刚石：四个价键都交错组态，  
 Si 和 Ge：四个价键三个为交错，一个为触状。

2 描述模型：微晶模型，非晶原子团模型，连续无序网络模型

3 价键模型：对价键结合的四面体型非晶半导体研究较多研究。  
 4 非晶原子团模型：十二面体，每个面都是五边形，每个组成原子四个价键都为触状组态，二十个原子的非晶原子团。  
 5 连续无序网络模型(CRN)：每个原子在三组空间排列的短程有序只有相同化键键特性，几何排列完全无序，无

用周期性，可无限增殖。

Pd 利用四面体对称的球-棒基本单元，建立一个模型：  
 (1) 由五或六个原子组成的环状原子团；  
 (2) 没有不饱和键；  
 (3) 键长变化在  $1\%$  以内，键角在  $108 \sim 109^\circ$  附近偏离不超过  $10^\circ$ ；  
 (4) 不组团成簇，而增大体积。

6 描述非晶半导体的结构，需要两大类参数：  
 (1) 局部原子团。由短程有序结构参数确定。  
 (2) 原子团或原子团相互连接以形成网络的拓扑特点。

7. 四面体键合的收敛结构: 次近邻12个原子, 次近邻距为最近邻距的 $\sqrt{3}(\frac{2}{3})$ 倍, 角 $0 \sim 60^\circ$ 连续分布。

不只存在1种原子环, 最可能的是6元环, 其他依次为5、7、8原子环。 $\rightarrow = \frac{c}{a}$

8 III-V族 结构中不存在奇数原子环, 小四面体单元, 比II-VI族复杂。

9 硫系: 包括S, Se, Te及其合金或化合物。二配位: 链状或环状。混合配位: 链或层状  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

10  $\alpha$ -Si:H 是一种用激光方法沉积制备薄膜。贫H区—“岛状结构”, 富H区—“结缔组织”

### §3 非晶态金属

硬球堆积模型: (目前公认的最好模型) 结构中不包含以容纳在球下间隙。堆积层或链顺序有两种结构组成:

① Bernal 空洞 (5种): 相邻两球的球心连线为棱所构成的多面体, 每个面均为三角形。

② Voronoi 多面体: 平均面数  $14.25 \pm 0.15$ , 平均边数  $5.15 \pm 0.03$ 。

对金属合金—金属非晶合金提出另一模型—三棱柱多面体。两个三棱柱具有一个公用边, 新增一个棱柱是平行加7个原子即可。

非晶态金属: ① Bernal 空洞: 晶态仅有两种四面体, 正四面体; ② Voronoi 多面体: 在面心立方和hcp中仅有四边在bcc 则有四边四面体和六边四面体。

微团模型: 与实验符合得不是很好。微团密度比晶态的密, 因为按模型, 微晶间必存在大角晶界, 使密度降低。

非晶团模型: 非晶团是晶态系上高度有序的低能原子团, 非晶态即由许多非晶团无规则排列组成。

1. 非晶态金属的收敛结构: 结构涨落、形貌起伏。分为两类:

几何收敛结构: 密度起伏、形貌起伏、应变场分布。

化学收敛结构: 成分不均匀, 原子聚集, 指向有序化。

2. 与晶态比较 非晶态金属的收敛性特点: ① 比晶态弱 ② 在长程是单轴各向异性, 只有个别轴方向; ③ 大小和易轴方向一致是各处位置上的连续函数 ④ 热力学收敛显著

### §4 玻璃

1 理论是建立在网络学说和微团学说基础上。

2 对氧化物玻璃, 形成连续空间网络, 要求四面体至少有三个顶角与相邻四面体共用。

3 Pig 图4-24

网络形成剂:  $VO_2$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$  ② 网络改性剂: ③ 中间剂:  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  (配位数有4有6)

5. 微团模型: 提出微团学说。认为它不同于微晶, 是有点序变形的有序排列分散在无定形介质中, 且从原子到分子系统。定形区的玻璃是逐步形成的, 无明显界限。长程有序是由于微晶有序, 不连续。连续说: 玻璃由微晶和无定形物质组成, 两部分有明显界限, 长程有序是由于微晶有序, 不连续。现代理论: 微晶子是晶格极不完整, 有序区域极微小晶体。一种微晶通过中间层逐渐过渡到另一种微晶。



6. 网络学说认为玻璃结构的无序、连续、均匀、统计性；

现代分子学说强调玻璃结构的微不均匀和有序性

两者统一看法：玻璃是有近程有序，远程无序的结构。但在比例问题上仍有分歧。

7. 加入  $RO$ 、 $R_2O$  直到  $SiO_2 [RO(R_2O) = 1:1]$ ，网络仍存在； $2:1$  以后，网络破坏严重。

加入  $RO$ 、 $R_2O$  越多，玻璃的析晶速率也越快，形成玻璃越困难。

范围有二硅酸盐 ( $R_2O \cdot 2SiO_2$  或  $RO \cdot 2SiO_2$ ) 和偏硅酸盐 ( $R_2O \cdot SiO_2$  或  $RO \cdot SiO_2$ ) 之间可能

以链状结构存在，超过偏硅酸盐，主要结构单元为环状、链状硅四面体。

8. 三元玻璃  $Na_2O-CaO-SiO_2$  中， $Na_2O$  是助熔剂  $12\%-18\%$ ， $CaO$  显著改善玻璃性能  $6\%-9\%$ 。  
 $SiO_2$   $65\%-75\%$ 。

9.  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \geq 1$  时，铝形成四面体  $[AlO_4]$  是网络形成剂； $<1$  时，部分  $Al^{3+}$  保留为  $AlO$ ，在玻璃网络中起

10.  $X$ —平均非桥氧数  $Y$ —桥氧数  $Z$ —包圍一种网络形成剂的非桥氧数目 (或 4)  $R$ —金属离子与网络形成剂

$$X+Y=Z \quad X+\frac{1}{2}Y=R$$

11. 当  $Y < 2$  时，硅酸盐玻璃不可能形成三维网络。

12. 过渡离子 ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  等) 实际并列入网络形成剂，计算的  $Y$  值要比实际的  $Y$  值小。

13. 当加  $Pb^{2+}$  使  $Y < 2$  时，结构性质没降低，反而加固了玻璃的结构。这是因为  $Pb^{2+}$  不仅只是通常认为的因

改变离子，由于其可极化能力很大，在玻璃玻璃中， $Pb^{2+}$  可能让  $SiO_2$  以分立的  $[SiO_4]$  集团沉浸在它的电子云中间，保持了其一定内聚力，这种玻璃称“逆玻璃”或“反向玻璃”。

14. 磷酸玻璃：①低温时层状结构 (磷酸盐和磷酸三元系形成的向四面体发展的网络) 四面体内  $B-O-B$   $120^\circ$ ，环内  $B-O-B$   $120^\circ$ ，环外  $B-O-B$   $120^\circ$ 。

② 高温时链状结构 (两个四面体在两个顶角上相连接)

③ 高温 (熔化)：一对三角形为共用三个角，成为双链结构。

15. 在  $B_2O_3$  中加  $P^{2+}$ ：开始时，非但不破坏桥氧，反而会加固网络， $Y$  不变小而是增加，这是因为  $R_2O$  给出了桥氧，供一部分硼变成  $[BO_4]$ 。再加  $R_2O$  ( $R_2O$  含量  $> 30\%$ )，不能增加  $[BO_4]$  数，而是破坏不桥氧，打

网络，形成非桥氧，这时  $Y$  值随  $R_2O$  含量增加而下降。

16.  $[BO_4]$  四面体的四个键中有三个桥键， $P-O-P$  键角为约  $115^\circ$ 。

17. 磷氧 ( $P_2O_5$ ) 玻璃结构是由分子  $P_4O_{10}$  所组成，分子间由范德瓦耳斯力连接。

18. 二元碱磷酸盐和二元碱硅酸盐两个共同点：① 结构单元都是四面体；② 加入修饰物都能导致析晶。

19. 玻璃转变温度及上限： $T_g$ —膨胀系数温度 ( $\beta = 10^{-8} Pa \cdot s$ )  $T_g$ —转变温度 ( $\beta = 10^{12.4} Pa \cdot s$ )



20 P176 图4-32

21  $T_g - T_f$  温度范围的大小取决于玻璃的组成。

22 玻璃的低温性能落后于晶体。这一区域的长度范围相当于  $10^{12} - 10^{13}$  秒，这个温度

间距一般称为退火区域。(在  $T_g$  以下)

23 当玻璃冷却到室温时，它保持着  $T_f - T_g$  范围内某一温度相态的平衡结构状态和性能。这一温度叫“假想温度”。

24 ① 转变温度范围内，温度越低，结构达到平衡所需的时间越长，即滞后时间越长；

② 冷却速度越快，结构可用来平衡的时间越短，则假想温度越高。

25 玻璃性能良好存在是由动力学条件决定的。析晶带在假能垒。

26 生成玻璃的关键是熔体的冷却速度(即析晶速度)。熔体数量大则冷却速度小。

27 3T图：玻璃形成能力大小。玻璃形成能力与最小晶核体积与熔体之比大约为  $10^6$  (体积分数)。

28 在时间  $t$  内单位体积的结晶  $V_c/V = \frac{4\pi}{3} I_n \bar{V} t^3$   $I_n$  — 单位时间成核数目， $\bar{V}$  晶核生长速度。

29 临界冷却速度： $(dt/dt)_c \approx \frac{\Delta T_n}{T_n}$   $\Delta T_n = T_m - T_n$  ( $T_n$  为鼻尖的温度)  $T_n$  — 鼻尖的时间。

30 ① 在凝固点(热力学熔点  $T_m$ ) 附近的熔体粘度的大小，是决定是否形成玻璃的关键。

② 具有较低熔点即  $T_g/T_m$  较大，玻璃态易于获得。

31 结晶条件：① 阴离子团。如果和熔体中阳离子角是低聚合的，不易形成玻璃。但大小不是决定是否形成玻璃的关键。

② 化学键。单纯的键合不易形成玻璃，尤其金属键不易。但当形成混合键时，易形成玻璃。

eg 极性共价键化合物较易形成玻璃。

单键强度 (即  $M-O$  键能除以阴离子  $M$  的配位数) 可衡量生成玻璃的能力：  
 $> 80 \text{ Kcal/mol}$  — 玻璃形成倾向物 eg  $\text{SiO}_2$  ;  $< 60 \text{ Kcal/mol}$  玻璃形成倾向物；  
 $60 \sim 80 \text{ Kcal/mol}$  中间倾向物  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$

阳离子场强 ( $Z/r^2$ )  $> 1.8$  网络形成体  $< 0.8$  网络修饰体  $0.8 \sim 1.8$  中间倾向物

§5 高分子非晶态理论：玻璃态、高弹态，结晶高分子中的非晶部分，粒流态。

§6 线团模型：理论基础是高分子溶液理论。一很好解释橡胶弹性问题。自由体积。

局部有序模型：局部有序的折叠链模型求粒子模型。非晶态由折叠链拘束的“粒子团”系无规线团模型求粒子团。

1 玻璃化转变：非晶态高分子玻璃态与高弹态之间的转变。

2 玻璃膨胀系数 又为体积对温度的导数与体积之比  $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$  膨胀率

3 较好理论：半定量的“自由体积理论”。到达玻璃化转变温度时，自由体积达到最低值，在玻璃态下，保持一定。

4 P185 计算 对玻璃化转变

→ 转变温度

5 自由体积理论：认为在玻璃态自由体积不随温度变化，对高弹态自由体积是个定值，玻璃态时， $T_g$  升高， $V$  增加至  $V_g$  升高。

第五章 扩散现象：原子迁移的微观过程，及由此引起的宏观现象。

§1. 扩散现象本质：原子不断地由一处向另一处作无规则的布朗运动。

1. 稳态扩散  $(\frac{\partial C}{\partial t}) = 0$ , 则  $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$   $D$  是浓度的函数，只有当浓度很小时， $D$  才是常数。

2. 通气率：压力差  $\Delta P$  为 1 mmHg 下，每分钟通过 1 mm 厚，截面  $A$  为 1 cm<sup>2</sup> 玻璃的气体体积 (cm<sup>3</sup>)

3. 晶体通过玻璃的渗透率  $K$  和扩散系数  $D$  会随玻璃中网络形成体含量增大而增大；反之，随玻璃中网络形成体含量的增加，或网络外正离子  $R^+$ 、 $R^{2+}$  离子半径增大而降低。

4. 非稳态扩散  $(\frac{\partial C}{\partial t}) = -(\frac{\partial J}{\partial x}) = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x})$

5.  $C = A \sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B$  其中  $\beta = \frac{x}{\sqrt{Dt}}$  定义误差函数  $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$

$\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)$   $\text{erf}(0) = 0$   $\text{erf}(+\infty) = 1$

6. 硼在硅片中扩散实验结果大于计算结果，原因是：表面硼浓度未达到饱和浓度，而且硼掺入硅后形成载流子空穴，后者迁移较快，离开了硼原子在硅中造成一个电场，从而加速了硼的扩散。

7.  $\Gamma = Z \nu \omega$  对 fcc  $Z=12$   $a = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$ ；对体心立方晶间隙用溶体  $\nu=1$ ,  $D = a_0^2 \nu \exp(-\frac{\Delta G_m}{RT})$   $\nu$  为间隙原子振动频率

上式还适用于一般晶体的空位扩散。

8. 自扩散：不受浓度梯度的扩散。扩散系数  $D^* = \lim_{(\frac{\partial C}{\partial x}) \rightarrow 0} [\frac{J}{\frac{\partial C}{\partial x}}]$

化学扩散或互扩散：依赖于浓度梯度的扩散。

9. 非理想溶液的扩散系数  $D = D^* (1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i})$  括号内部分为扩散系数的热力学因子  $\gamma_i = C_0 / C_i$  为浓度系数

$D^*$  为理想溶液的扩散系数或为组成元素 \* 元的自扩散系数。  $D^* = B k T$   $B$  为绝对速率：单位时间内能克服平均的能垒  $\bar{E} = R / N_A$  自扩散系数

对二元系  $\partial \ln \gamma_1 / \partial \ln C_1 = \partial \ln \gamma_2 / \partial \ln C_2$

10. 在黄铜 (Cu + 30% Zn) 棒表面镀上一层细的铜丝，再在黄铜上电镀纯铜，由于  $|J_{Zn}| > |J_{Cu}|$ ,  $D_{Zn} > D_{Cu}$ ，使铜丝移动，铜丝根尖移动。

支离空位结构，有克拉克效应的合金中，是不可能采用交换机制进行原子迁移的。

11. 铜丝运动速度  $V = \frac{1}{C} (D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x}) = D_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + D_2 \frac{\partial N_2}{\partial x}$   $\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$  极限是  $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$

也有公式：  $V = (D_2 - D_1) \frac{\partial N_2}{\partial x}$   $V = (D_1 - D_2) \frac{\partial N_1}{\partial x}$

12. 对固定坐标系：  $J_{Cu} = -\tilde{D} (\frac{\partial C_1}{\partial x})$   $J_{Zn} = -\tilde{D} (\frac{\partial C_2}{\partial x})$  是描述了稳态时流体的扩散性流动而总和。

13. 原始焊接平面 ( $S_0$ )，界面 ( $S_m$ )：向两侧扩散物质相同的面， $S_I$  铜丝初始界面。

①  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$   $D_1 = D_2$   $S_0 = S_m = S_I$  ②  $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$   $D_1 \neq D_2$   $S_0 \neq S_m \neq S_I$

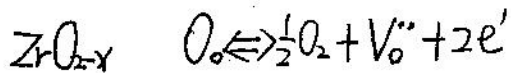
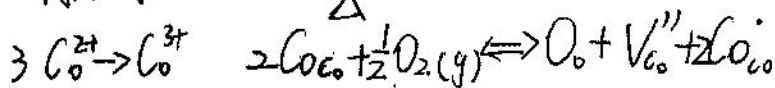
③  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$   $D_1 = D_2$   $S_0 \neq S_m = S_I$  ④  $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$   $D_1 \neq D_2$   $S_0 \neq S_m \neq S_I$  (Cu-Zn 系就是这样)

14.  $\beta_{207}$  计算。

§2. 实验空位扩散证据 ① 扩散原子正离子在空位 (2) 金属空位扩散原子具有可以克服势垒的动能。

1. 扩散的激活能由原子跳力激活能和空位形成能两部分组成。置换扩散属于空位扩散机制。

2. 间隙扩散：对bcc  $\Delta \geq 4$   $\alpha = \frac{1}{2}\alpha$



4. 金属或非金属材料扩散：由杂质决定。随温度升高，产生热缺陷，这时杂质扩散可以转变为本征扩散。

5. 金属原子（如ZrO<sub>2-x</sub>）扩散机制三种：①低温区，间隙浓度由杂质决定。 $\ln D = \frac{1}{T}$  斜率  $\Delta E/k$

②中温区  $(\Delta E_F + \Delta E)/k$  ③高温区，本征扩散  $(\Delta E_F + \Delta E)/k$

6. 黄铜（fcc）中的扩散系数大于α黄铜（fcc）；同物质在晶体中扩散系数远大于在玻璃或熔体中扩散系数。

7. 间隙型同素异构体比置换型容易扩散，因为前者在扩散中无需消耗脱离晶格功，降低了扩散活化能。

8. 纯金属的扩散系数与熔点T<sub>m</sub>成正比。合金中，扩散元素与溶剂在周期表中位置相隔愈远，激活能愈大。

9. 均匀晶体中引入第三组元，①若导致晶格畸变，扩散系数增大，此时形成化合物，②若形成化合物，则有键力附加阻力，扩散系数下降。

10. 合金元素对碳在γ-Fe中扩散系数的影响：①形成碳化物，D↓ 如W, Mo, Cr. ②溶于铁中的D则不大 如Mn

③溶于固溶体中的元素影响各不相同。Co, Ni使D↑；Si使D↓

11. 沿界面扩散通量  $J = -D \frac{dc}{dx}$  f<sub>c</sub> 扩散界面点面积的有效分数。在低温时，才观察到。

刃型位错会显著加速扩散。对于置换固溶体金属，晶界扩散的激活能仅为晶内扩散一半。

12. 晶界扩散有些又有两种离子优先扩散，这与晶界电荷有关，与电荷相同符号的离子优先扩散。

13. 离子电导率与离子电导率有密切联系。爱因斯坦公式  $\sigma/D = q^2 C/kT$  q电量 C载流子浓度  $\sigma$ 电导率  $k = R/N_A$

电导率与扩散系数都随温度呈指数关系增加，而且指数因子中指数值相等。

实验计算会有偏差原因是①可能存在参与扩散，但不参与导电的中性复合体。②外电场E与扩散载流子E有效场E<sub>eff</sub>

①导致  $\sigma/D < q^2 C/kT$ ；②空间电荷导致  $\sigma/D > q^2 C/kT$

第六章 晶格振动的量子化

1. 声子：晶格振动的能量量子为 $\hbar\omega$ 。其中 $\omega$ 是振动模式的角频率。

2. 一维：  $\chi_n = A e^{i(qna - \omega t)}$   $\lambda = 2\pi/q$  波矢  $q = n \cdot \frac{2\pi}{a}$  波速  $v_g = \omega/q$  单位  $dy/dx$   $v = \frac{mV}{mH}$

$\omega = \frac{2\pi}{m} [1 - \cos(qa)]$  即  $\omega = 2(\frac{\pi}{m})^{1/2} |\sin \frac{qa}{2}|$  —— 一维格子的色散关系。β为恢复力常数

3. 一维双原子链：  $\omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)] \}$   $2qa \in (-\pi, \pi)$   $(\omega_1)_{max} = (\frac{2\beta}{m})^{1/2}$

$\omega_2^2 = (\beta/mM) \{ (m+M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)] \}$   $(\omega_2)_{min} = (\frac{2\beta}{M})^{1/2}$   $(\omega_2)_{max} = (\frac{2\beta}{m})^{1/2}$

$\omega_2$ 支的格波可用光激发，红外吸收谱（红外光谱）； $\omega_1$ 声学波：可用高频超声波激发。

④对于声学波，当波长相为L时，代表原胞质心的振动；对光学波，当波长相为L时，代表原胞内各原子相对振动。

古波恩一卡把边界内部原子的影响考虑为一个周期性边界条件，即设想一个由N个原胞组成的N个原子

设第一个原胞的原子与第N个原胞的原子振动情况相同。求得  $e^{i2\pi Na} = 1$   $qNa = 2\pi l$  波矢  $q = \frac{2\pi l}{Na}$   $e^{i2\pi Na} = 1$

6. 一维复式格子，角频率  $2N$ ，格波数也是  $2N$ ，晶体自由度  $2N$ ，q有N个



7 在三维晶格中, 对一定的波矢  $q$ , 有 3 支声学波,  $(3n-3)$  支光学波。格波数  $q$  的数目等于晶胞的数目, 但不等于晶胞中原子的数目, 后者等于系统的自由度数。  
 8. 弹性波相速度  $V_{\text{弹}} = (\text{弹性模量} / \text{线密度})^{1/2} = (2\rho / (n+1))^{1/2} a = V_{\text{声学波}}$

声学波和弹性波完全一样, 可看做连续介质。

9 长光学波又叫极化波。在半波长范围内正离子向同一侧位移, 而负离子向另一侧位移, 使晶格作偶极振荡。极化引起的宏观场是个纵向场, 它减少纵向位移, 从而提高了纵向频率。长光学波从波下, 频率随波矢  $q$  增加。长光学波极化声子——纵光学声子; 长光学横波具有电磁性, 长光学横波声子是电磁声子。

10 格波散射: 声子同原子碰撞; 电子波散射: 电子和声子碰撞; 光波散射: 光子和声子碰撞。

11 固体比热  $C_V = (\partial E / \partial T)_V$   $E = \frac{\hbar \omega}{k}$  称为爱因斯坦温度  $C_V = 3Nk \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^3 e^{\Theta_E/T} / (e^{\Theta_E/T} - 1)^2$

① 在高温时满足杜隆-珀替定律  $C_V = 3Nk$  (与实验符合很好) ② 非简谐性  $C_V = 3Nk \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^3 e^{-\Theta_E/T}$  (与实验符合不好)

③ 低温时, 绝热体比热按  $T^3$  趋近于 0, 导体按  $T$  趋近于 0。爱因斯坦模型忽略了格波的频率差别, 认为所有都为  $\omega_E$ ; 另外也忽略了声子数与温度的关系。所以从高温光学声子有贡献。

12 德拜模型  $C_V = (12\pi^5 Nk/5) \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3$  德拜频率  $\Theta_D = \frac{\hbar \omega_m}{k}$  (德拜温度) 温度越低, 德拜温度越高, 则长波近似越好。

13 晶格振动达到热平衡的最主要原因: 声子间碰撞 (散射) 声子间相互作用。作用越强, 平衡越快, 能量守恒。14 左边原子固定不动, 右边原子自由振动。若为简谐振动, 则势能曲线为抛物线, 平衡位置与振幅无关, 保持不动; 若为实际势能曲线, 则不是严格抛物线, 左边较陡, 右边较平缓, 随振幅增加, 平衡位置右移。势能曲线不对称性所致。

15 热流密度  $Q$  (单位时间内通过单位面积的热量)  $Q = -K \frac{dT}{dx}$   $K$  热导系数  $K = \frac{1}{3} C_V v$   $C_V$  单位体积热容量  $v$  声子平均速率  $K \propto T^{-1}$  低温  $K \propto T^3$   $T \rightarrow 0, K = 0$  若为完全晶体  $K = \frac{1}{3} C_V L$   $L$  几何长度是常数 低温下  $C \propto T^3$ ,  $K$  按  $T^3$  变化。

16. 禁带宽度  $E_g = 2|V_n|$   $V_n$  势场。第一布里渊区: 波矢介于  $-\pi/a$  到  $\pi/a$  之间; 第二布里渊区:  $\pi/a$  到  $3\pi/a$  和  $-\pi/a$  到  $-3\pi/a$ 。第一布里渊区  $-\pi/a \sim \pi/a$  和  $2\pi/a$ 。第二布里渊区  $\pi/a \sim 3\pi/a$  和  $-3\pi/a \sim -\pi/a$ 。禁带宽度  $E_g$  在  $-\pi/a \sim \pi/a$  范围内表达, 这个范围... 其中有  $N$  个简并态,  $2N$  个电子。 ( $N$  为原胞数)

17 坐标空间——正格子。状态空间——倒格子所在的空间。倒格子的基矢  $\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{V}$   $\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{V}$   $\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{V}$   $V$  代表原胞体积  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = \begin{cases} 2\pi & (i=j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$   $\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2 \times \vec{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$  (倒格子原胞的体积) 此范围在倒格子第一布里渊区在倒格子内是倒格子基矢在垂直平分面内取

① 体心立方基矢  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$   $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})$   $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})$  倒格子基矢  $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{j} + \hat{k})$   $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{k})$   $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j})$  体心立方的倒格子是面心立方, 倒格子基矢长度  $\frac{\sqrt{3}}{a} 2\pi$

② 面心立方基矢  $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{j} + \hat{k})$   $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{k})$   $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{i} + \hat{j})$  倒格子基矢  $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(-\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})$   $\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})$   $\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})$  面心立方的倒格子是体心立方, 倒格子基矢长度  $\frac{\sqrt{3}}{a} 2\pi$ 。八面体被截后成为十四面体, 这就是第一布里渊区 (fcc)。

18 三维与一维 晶带有区别: 三维晶带能量不连续, 而一维晶带能量连续。