

# 第九章 固体材料的电子结构与物理性能

## THE ELECTRON STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF SOLID-STATE MATERIALS

固体的能带理论  
半导体  
材料的磁性  
材料的光学性能  
材料的热学性能  
形状记忆合金

THE END

# 第一节 固体的能带理论

## THE ENERGY BAND THEORY OF SOLID-STATE MATERIALS

能带的形成

金属的能带结构与导电性

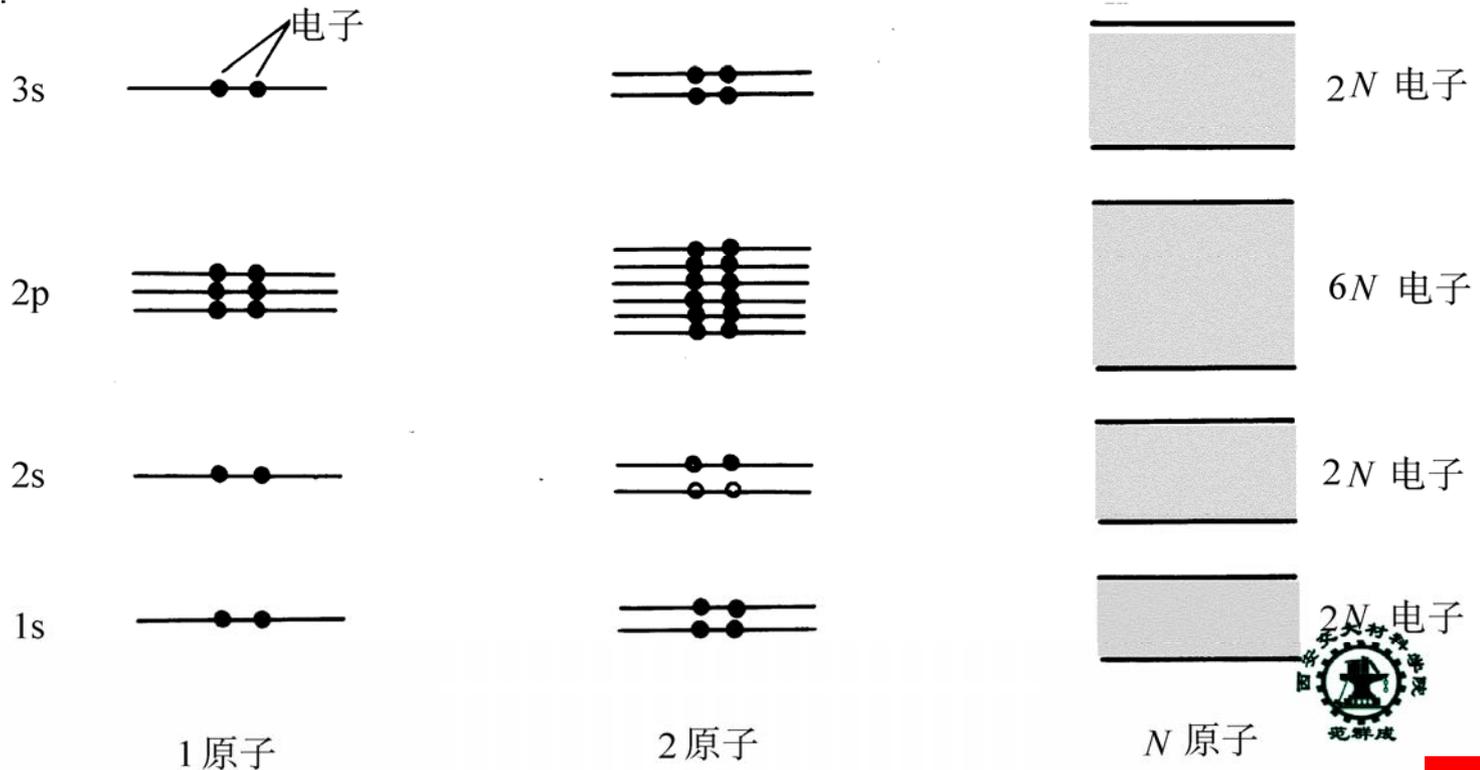
费密能

半导体与绝缘体

THE END

# 一、能带的形成

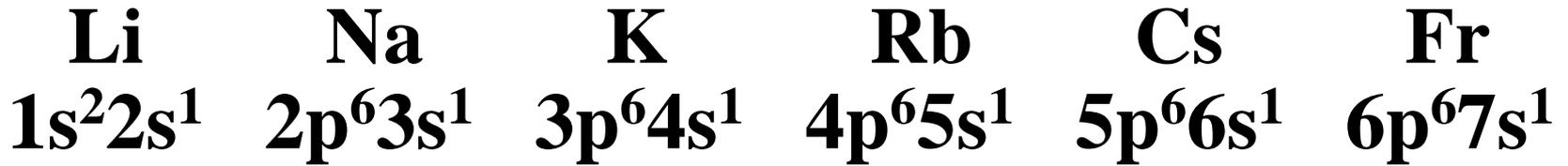
大量原子组成晶体时，各个原子的电子云重叠而使能级分裂。由 $N$ 个原子组成的晶体， $N$ 个相同能级构成一个连续的能量带——能带



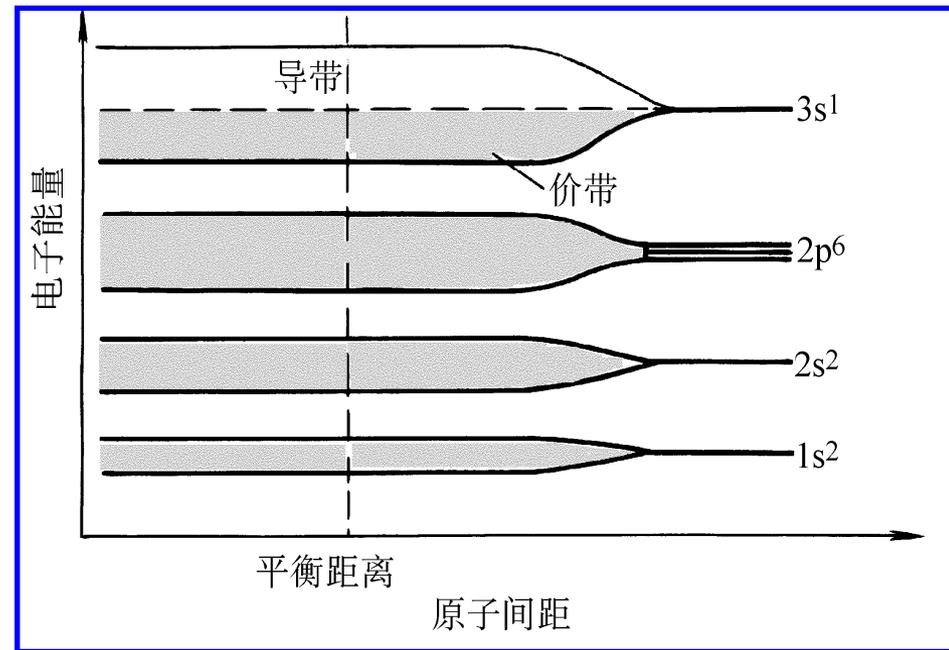
THE END

## 二、金属的能带结构与导电性

### 1. 碱金属的能带结构与导电性



□ 最外层 S 能带一半空着，导电性较好

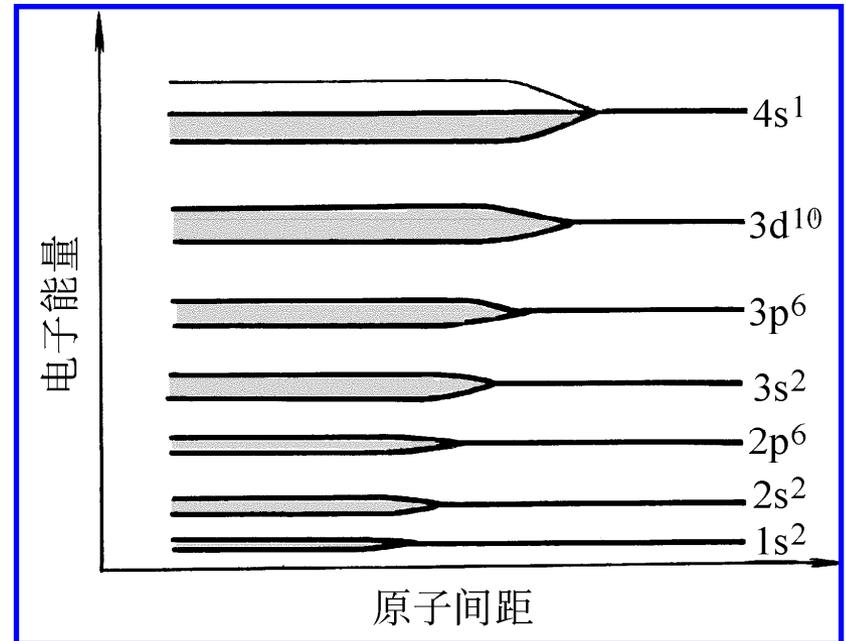


碱金属Na 的能带结构

THE END

## 2. 贵金属的能带结构与导电性

最外层 S 能带一半空着，d 能带全部填满。填满 d 壳层的电子与原子核有强的交互作用，使 S 壳层的电子与核的作用大大减弱。因此，贵金属中的价带电子更容易在外加电场作用下进入导带。故有极好的导电性。

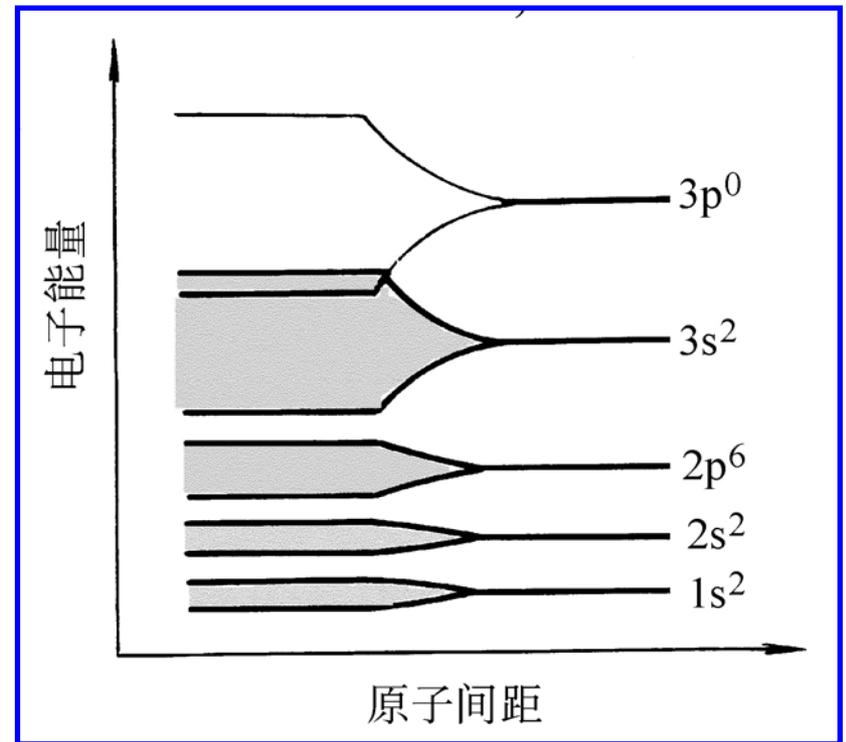


贵金属 Cu 的能带结构

### 3. 碱土金属的能带结构与导电性



- 最外层 S 能带被填满，但 S 与 P 能带重叠。  
故有较好的导电性

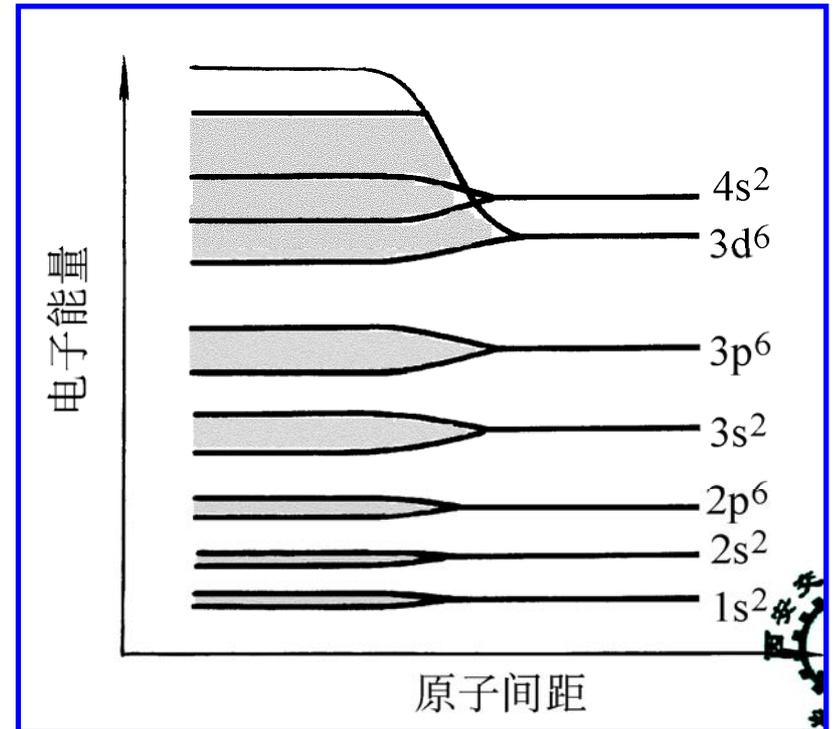


碱土金属Mg的能带结构

## 4. 过渡族金属的能带结构与导电性



- 都有未填满的 d 壳层，且外层 S 与 d 能带重叠。价电子与内层电子有强的交互作用。  
故**导电性较差**



过渡族金属Fe的能带结构

表 9-1 几组金属的电子结构与在 25°C 时的电导率

金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
碱金属			过渡金属		
Li	$1s^2 2s^2$	$1.07 \times 10^5$	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$0.77 \times 10^5$
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$2.13 \times 10^5$	Ti	..... $3d^2 4s^2$	$0.24 \times 10^5$
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$1.64 \times 10^5$	V	..... $3d^3 4s^2$	$0.40 \times 10^5$
Rb	..... $4s^2 4p^6 5s^1$	$0.86 \times 10^5$	Cr	..... $3d^5 4s^1$	$0.77 \times 10^5$
Cs	..... $5s^2 5p^6 6s^1$	$0.50 \times 10^5$	Mn	..... $3d^5 4s^2$	$0.11 \times 10^5$
碱土金属			Fe	..... $3d^6 4s^2$	$1.00 \times 10^5$
Be	$1s^2 2s^2$	$2.50 \times 10^5$	Co	..... $3d^7 4s^2$	$1.90 \times 10^5$
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	$2.25 \times 10^5$	Ni	..... $3d^8 4s^2$	$1.46 \times 10^5$
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$3.16 \times 10^5$	I B 族		
Sr	..... $4s^2 4p^6 5s^2$	$0.43 \times 10^5$	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	$5.98 \times 10^5$
III A 族			Ag	..... $4p^6 4d^{10} 5s^1$	$6.80 \times 10^5$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	$0.03 \times 10^5$	Au	..... $5p^6 5d^{10} 6s^1$	$4.26 \times 10^5$
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	$3.77 \times 10^5$			
Ga	... $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	$0.66 \times 10^5$			
In	... $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$1.25 \times 10^5$			
Tl	... $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	$0.56 \times 10^5$			



## 三、费密能

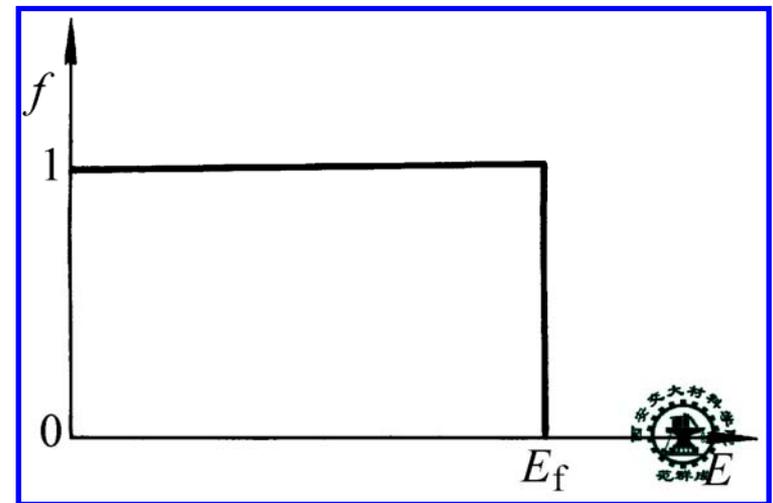
1. 费密分布函数 —— 一定温度下，电子占据能量为  $E$  的状态的几率

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/kT}} \quad (9-1)$$

式中， $k$  — 波尔兹曼常数， $8.62 \times 10^{-5} \text{eV/K}$   
 $E_f$  — 费密能

当  $T=0$  时，若  $E < E_f$ ， $f(E) = 1$   
 若  $E > E_f$ ， $f(E) = 0$

基态 ( $T=0$ ) 时，高于  $E_f$  的能态全空着，低于  $E_f$  的能态全被电子占据



绝对零度时的费密分布函数

## 2. 温度对费密分布的影响

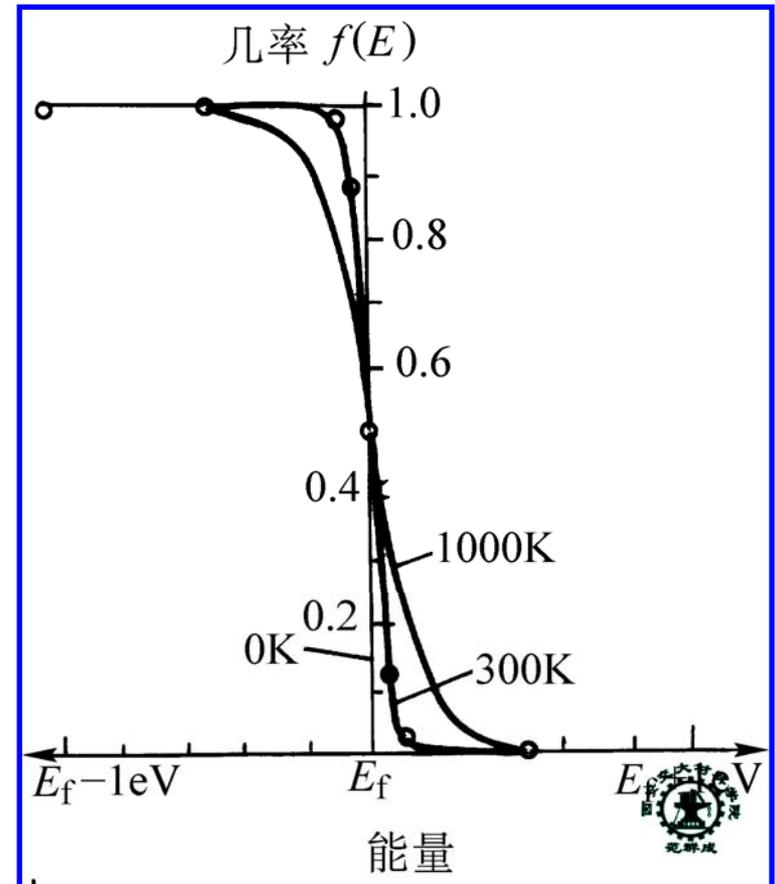
当  $T \neq 0$  时

$$E = E_f \quad f(E) = 1/2$$

$$E < E_f \quad 1 > f(E) > 1/2$$

$$E > E_f \quad 1/2 > f(E) > 0$$

由于热运动，价带中能量接近  $E_f$  的电子可以从价带中跃迁到导带中成为导电电子，同时在价带中留下空穴



在 0K、300K 和 1000K 时  
电子的费密分布

THE END

### 3. 费密能的意义

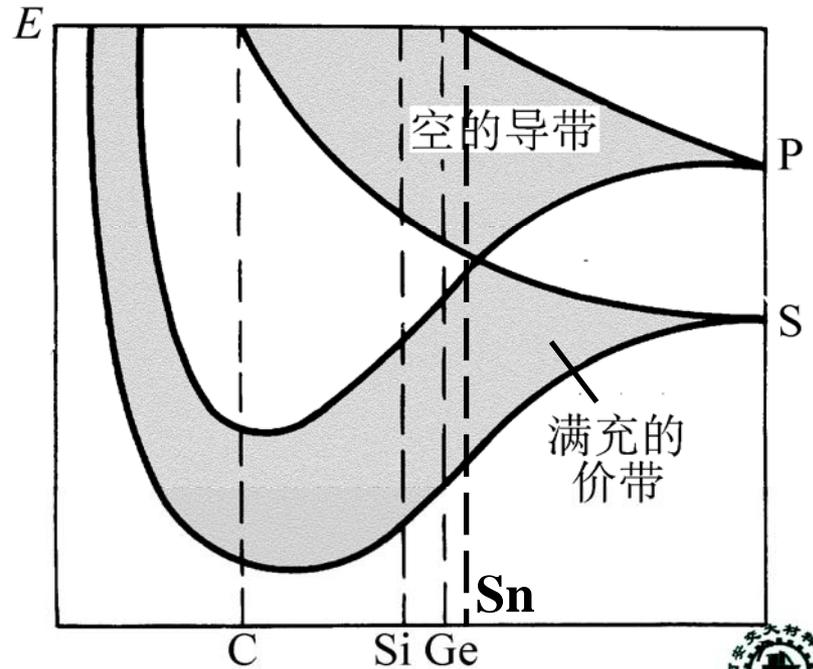
- $E_f$ 以下的能级基本被电子填满,  $E_f$ 以上的能级基本空着。一个未被填满的能级就在  $E_f$  附近
- 跃迁到导带中的电子集中在导带的底部, 留下的空穴集中在价带的顶部. 电子和空穴都可以导电, 统称为载流子
- 对一般金属,  $E_f$ 位于价带与导带的分界处; 对于半导体,  $E_f$ 位于禁带 (价带顶与导带底之间的能量间隙) 的中央。

## 四、半导体与绝缘体

### 1. 碳（金刚石）、硅、锗、锡的能带结构

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Ge</b>	<b>Sn</b>
$2S^2 2P^2$	$3S^2 3P^2$	$4S^2 4P^2$	$5S^2 5P$

他们的最外层 P 能带远未填满。但由于是共价结合，S 能带与 P 能带杂交，形成 2 个  $SP^3$  杂化带。每个杂化带可容纳  $4N$  个电子。因此，较低的一个杂化带被填满，较高的一个杂化带完全空着。



金刚石(C)、硅(Si)、锗(Ge)和锡(Sn)的能带结构

THE END

2 个杂化带之间存在**能隙**（也称**禁带宽度**）

$E_g$ ——**价带的顶与导带的底之间的能量间隙。**

$E_g$  很大的材料, 价电子很难跃迁到导带, 不能导电, 称其为**绝缘体**;  $E_g$  为零的材料, 价电子极易跃迁, 具有很好的导电性, 称其为**导体**。  
 $E_g$  较小的材料, 价电子可以跃迁, 具有一定导电性, 称其为**半导体**

材 料	$E_g$ (ev)	300K时电子进入导带的几率	导电性
金刚石	5.4	$1.2 \times 10^{-47}$	绝缘体
Si	1.1	$2.5 \times 10^{-10}$	半导体
Ge	0.67	$1.5 \times 10^{-6}$	半导体
Sn	0.08	0.17	弱导体

### 例题9-1 300K时金刚石中电子进入导带的几率

解：导带底的能量

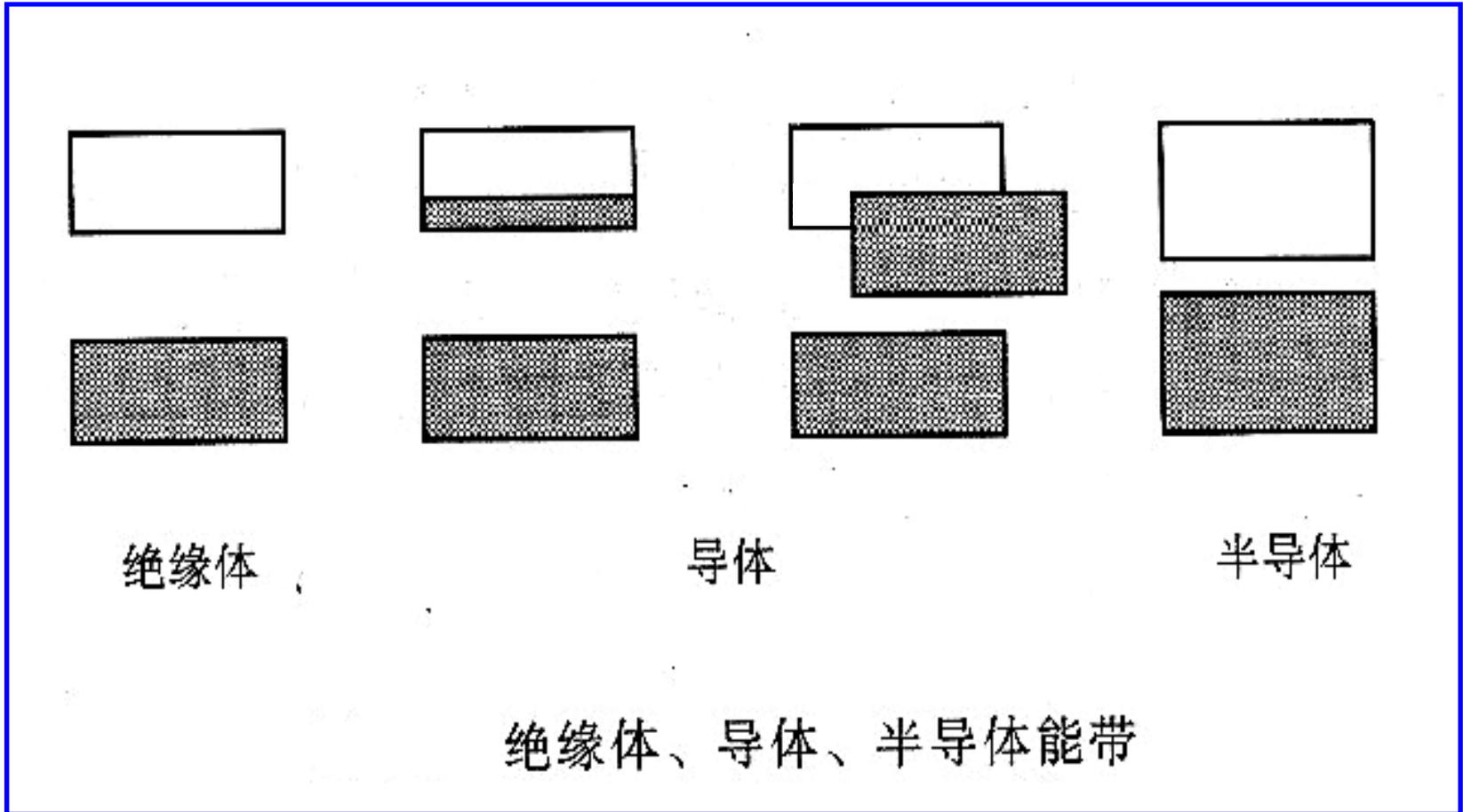
$$E = E_f + \frac{1}{2} E_g = E_f + \frac{1}{2} \times 5.4(\text{ev}) = E_f + 2.7(\text{ev})$$

则，

$$f(E_f + 2.7) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_f + 2.7 - E_f}{8.62 \times 10^{-5} \times 300}\right)} \approx 1.2 \times 10^{-47}$$

THE END

## 2. 绝缘体、导体、半导体的能带结构比较



## 第二节 半导体

# THE SEMICONDUCTOR

本征半导体

掺杂半导体

化合物半导体

THE END

# 一、本征半导体

## 1. 定义

本征半导体——高纯度的不掺有杂质的半导体，代表半导体本身固有的特性。

## 2. 本征半导体中的载流子

导带的电子与价带的空穴都参与导电，且电子浓度  $n_e$  与空穴浓度  $n_h$  相等，即

$$n_e = n_h \quad (9-2)$$

则，其电导率

$$\sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (9-3)$$

式中， $\mu_e$ —电子的运动速率

$\mu_h$ —空穴的运动速率

$q$ —一个电荷的电量

表 9-2 半导体材料的能隙与电子运动性

金属	能隙/eV	电子运动速率	空穴运动速率
		[ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ]	[ $\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$ ]
C(金刚石)	5.4	1800	1400
Si	1.107	1900	500
Ge	0.67	3800	1820
Sn	0.08	2500	2400



### 3. 本征半导体载流子浓度随温度的变化

$$\left. \begin{aligned} n_e &= \frac{1}{V_c} \int_{E_c}^{\infty} S(E - E_c) f(E) dE \\ S(E - E_c) &= 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h} (E - E_c)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (9-4)$$

式中， $V_c$  — 晶体体积

$E_c$  — 导带底的能量

$S(E - E_c)$  — 导带中的电子能级密度函数

$m$  — 电子质量

$h$  — 普朗克常数

积分上限取 $\infty$ ，是由于仅在导带底附近有相当数量的电子，而更高能级上电子数实际上趋近于零

积分结果 
$$n_e = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_c - E_f)/kT}$$

令 
$$n_0 \equiv 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

可得 
$$\left. \begin{aligned} n_e &= n_0 e^{-(E_c - E_f)/kT} \\ n_h &= n_0 e^{-(E_f - E_v)/kT} \end{aligned} \right\} \quad (9-5)$$

## 4. 本征半导体的费密能

由于  
故

$$n_e = n_h$$

$$E_f - E_v = E_c - E_f$$

$$2E_f = E_v + E_c = E_v + E_v + E_g = 2E_v + E_g$$

$$E_f = E_v + \frac{1}{2} E_g \quad (9-6)$$

即，本征半导体的费密能位于禁带中央

THE END

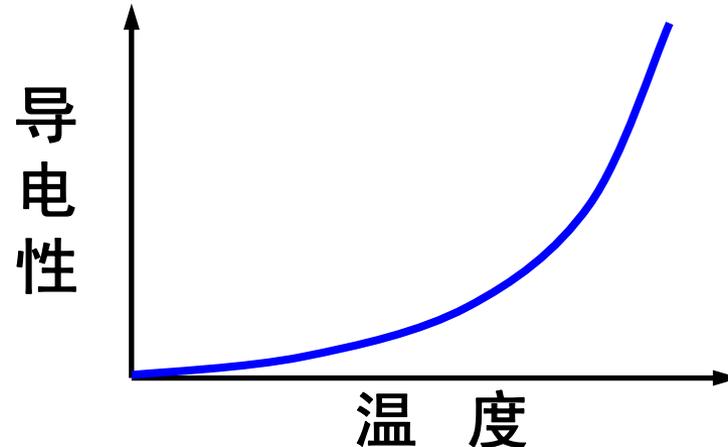
## 5. 本征半导体的电导率随温度的变化

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} q(\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2kT} \quad (9-7)$$

由于  $e^{-E_g/2kT}$  随温度的变化远大于  $(\mu_e + \mu_h)$  和  $T^{3/2}$  的变化，可以认为，**本征半导体的电导率随温度变化呈指数关系变化**

即 
$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (9-8)$$

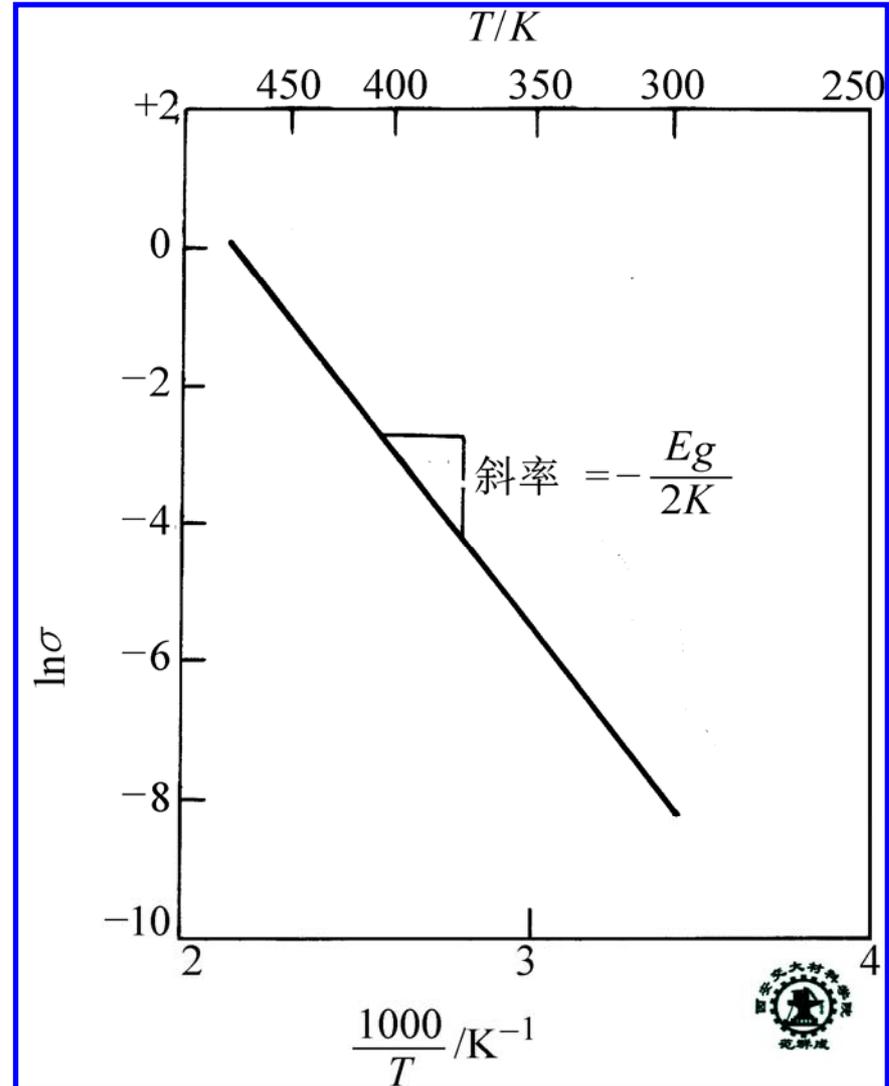
本征半导体的导电性  
随温度的变化示意图



THE END

作  $\ln \sigma - \frac{1}{T}$  图

可求得能隙  $E_g$



能隙的测量示意图

## 二、掺杂半导体

### 1. 定义

掺杂半导体——有意向本征半导体中掺入少量特定杂质的半导体

### 2. 分类

n 型半导体— 向 Si（或 Ge）中加入少量 V A 族杂质（如 P、As、Sb）

p 型半导体— 向 Si（或 Ge）中加入少量 IIIA 族杂质（如 B、Al、Ga、In）

### 3. 掺杂半导体的特性

- 导带的电子浓度不等于价带的空穴浓度，可独立改变

$$n_e \neq n_h \begin{cases} n \text{ 型: } n_e > n_h, \text{ 称杂质为施主} \\ p \text{ 型: } n_e < n_h, \text{ 称杂质为受主} \end{cases}$$

- 费密能不在禁带中央

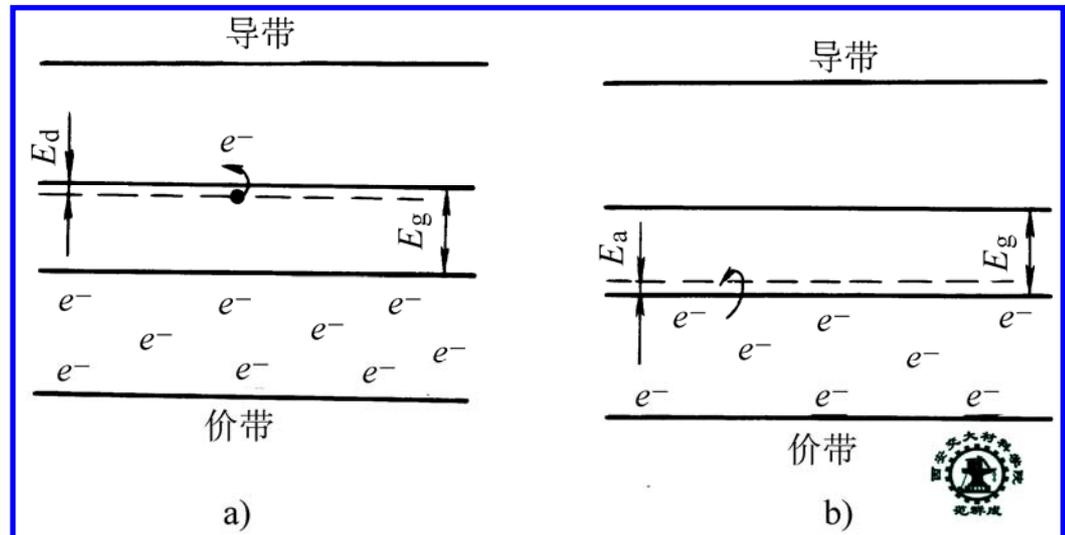
$n$  型：上移

$p$  型：下移

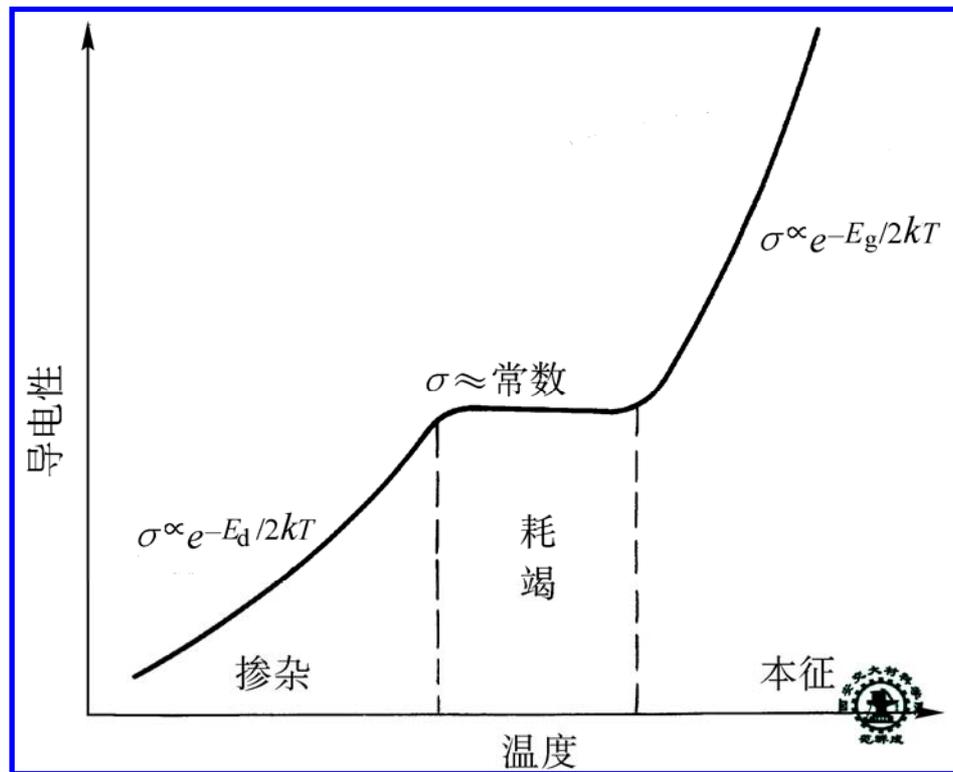
掺杂半导体的能带

a)  $n$  型

b)  $p$  型



- 电导率随温度变化曲线存在一个平台。本征半导体的能隙越大，则其掺杂半导体的平台温度范围越宽



n 型半导体的导电性随温度的变化示意图

## 4. n 型半导体

### 1) n 型半导体的载流子浓度随温度的变化

$$\begin{aligned}n_{\text{总}} &= n_d (\text{施主}) + n_e (\text{本征}) + n_h (\text{本征}) \\ &= n_0 N_d e^{-E_d/2kT} + 2n_0 e^{-E_g/2kT}\end{aligned}\quad (9-9)$$

式中,  $E_d$  — 施主的禁带宽度 (能隙)

$N_d$  — 施主杂质的浓度

### 2) n 型半导体的电导率随温度的变化

$$\sigma = q\mu_e n_0 N_d e^{-E_d/2kT} + q(\mu_e + \mu_h) n_0 e^{-E_g/2kT}\quad (9-10)$$

由于  $E_d \ll E_g$ ,  $N_d$  很小  
低温时

本征电子很难跃迁, 导电性主要由施主贡献

$$\sigma \propto e^{-E_d / 2kT}$$

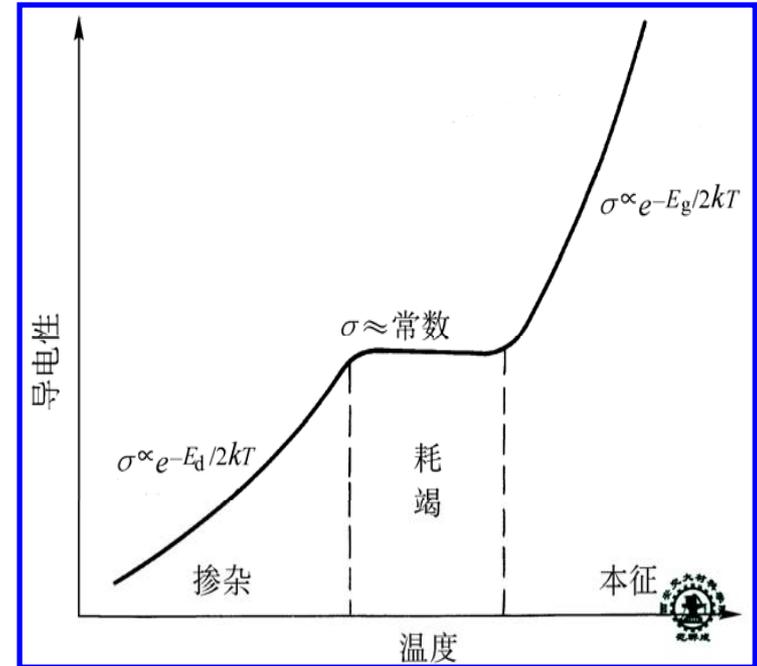
温度升高时

施主电子全部跃迁(耗尽), 本征电子尚未跃迁

$$\sigma = q\mu_e n_d \approx \text{常数}$$

更高温度时

本征电子跃迁  $\sigma \approx q\mu_e n_d + q(\mu_e + \mu_h) n_0 e^{-E_g / 2kT}$



n 型半导体的导电性随温度的变化示意图

## 5. p 型半导体

### 1) p 型半导体的载流子浓度随温度的变化

$$\begin{aligned}n_{\text{总}} &= n_a (\text{受主}) + n_e (\text{本征}) + n_h (\text{本征}) \\ &= n_0 N_a e^{-E_a/2kT} + 2n_0 e^{-E_g/2kT}\end{aligned}\quad (9-11)$$

式中,  $E_a$ —受主的禁带宽度 (能隙)

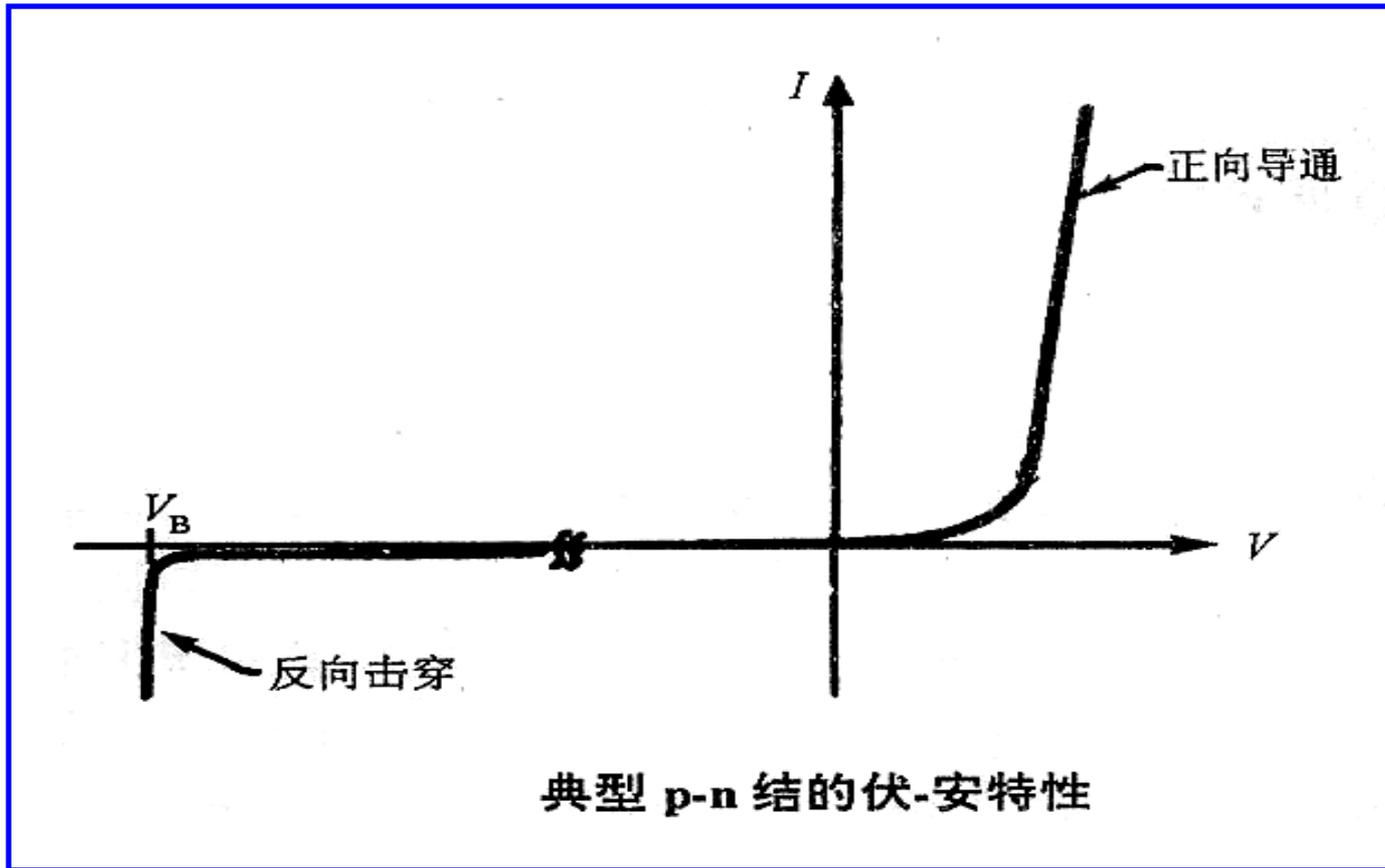
$N_a$ —受主杂质的浓度

### 2) p 型半导体的电导率随温度的变化

$$\sigma = q\mu_h n_0 N_a e^{-E_a/2kT} + q(\mu_e + \mu_h) n_0 e^{-E_g/2kT}\quad (9-12)$$

其变化曲线与 n 型半导体相似

- 只有将 n 型半导体与 p 型半导体构成 p-n 结时，其才能单向导电



### 三、化合物半导体

化合物半导体 { 化学比的化合物半导体  
非化学比的化合物半导体

#### 1. 化学比的化合物半导体

通常是金属间化合物，如 GaAs

$\text{Ga}$                        $\text{As}$   
 $4s^24p^1$      $4s^24p^3$                       平均每个原子为 4 价

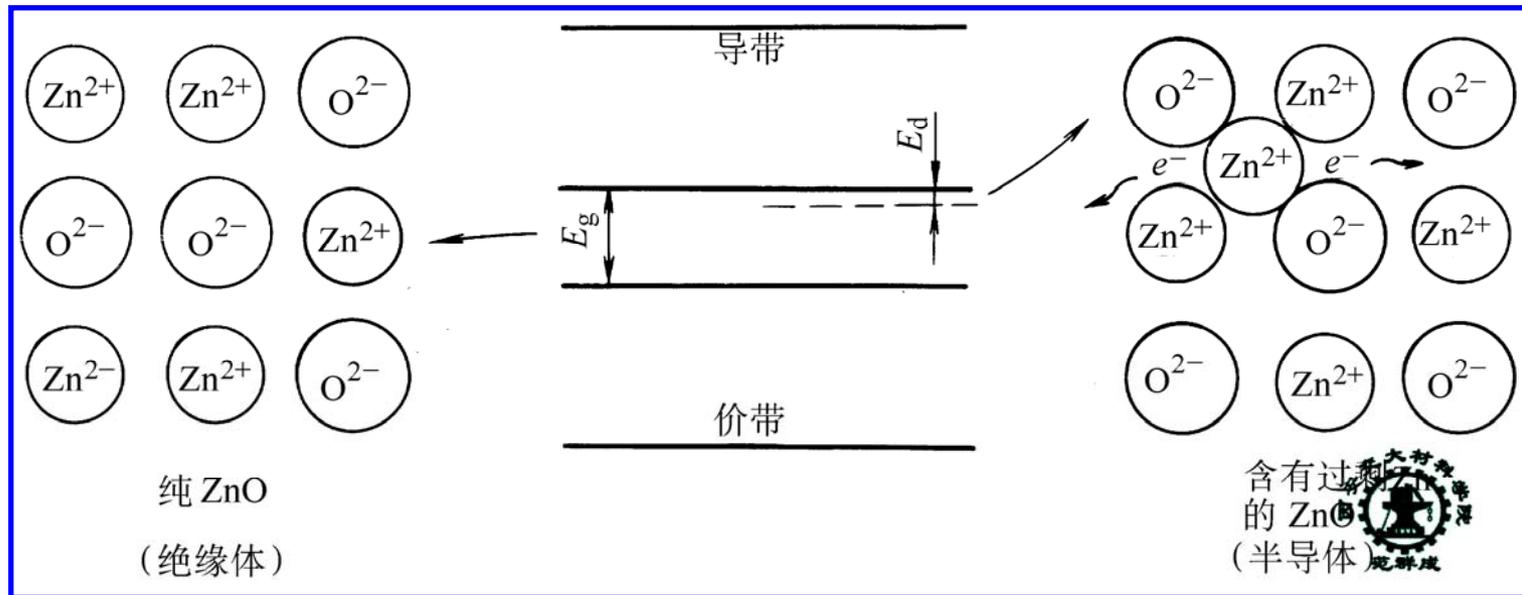
它们的 s、p 能带杂化成两个杂化带，其中的一个杂化带（价带）能容纳  $4N$  个电子，而另一个（导带）空着。价带与导带之间有较大的能隙（ $1.35\text{eV}$ ），可掺杂成 n 型或 p 型半导体。

THE END

## 2. 非化学比的化合物半导体

离子键化合物. 含有过量阳离子形成 n 型半导体; 含有过量阴离子形成 p 型半导体

如含过量 Zn 的 ZnO, 一个过量的  $Zn^{2+}$  放出 2 个电子成为载流子, 形成 n 型半导体



非化学比化合物形成的 n 型半导体

THE END

## 第三节 材料的磁性

# THE MAGNETISM OF MATERIALS

原子的磁矩

抗磁体、顺磁体和铁磁体

磁化曲线与磁畴结构

THE END

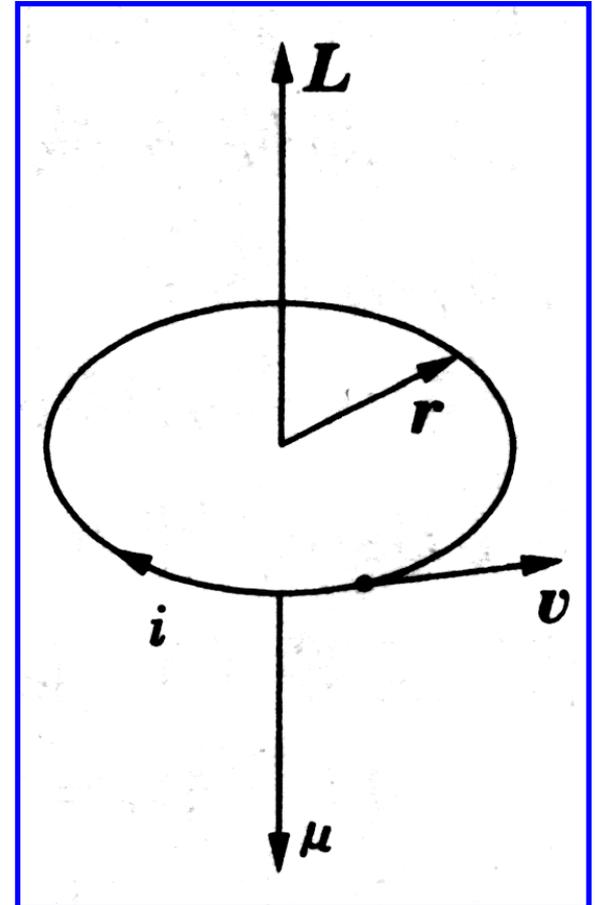
# 一、原子的磁矩

原子的磁矩 { 电子的轨道磁矩  $\mu_e$   
 电子的自旋磁矩  $\mu_s$

## 1. 电子的轨道磁矩 $\mu_e$

在半径为  $r$  的圆形回路中流动的电流  $i$  产生的磁矩  $\mu$  为

$$\mu = iS = i\pi r^2$$



如果电流  $i$  是由原子中一个速度为  $v$  的价电子的反向运动产生的

则，
$$i = e \frac{v}{2\pi r}$$

故，电子的轨道磁矩  $\mu_e$  为

$$\mu_e = iS = e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{e}{2m_e} (m_e v r) = \frac{e}{2m_e} L_e$$

$$L_e = m_e v r$$

式中， $m_e$  — 电子的质量

$L_e$  — 电子的轨道角动量

$\mu_e$  和  $L_e$  都垂直于回路平面，但方向相反

## 在量子力学中

$$L_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

故 
$$\mu_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2m_e} = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

即 
$$\mu_e = \sqrt{l(l+1)} \mu_B$$

$$\mu_B = \frac{he}{4\pi m_e} \quad \left. \vphantom{\mu_B} \right\} \quad (9-13)$$

式中,  $\mu_B$  — 玻尔磁子, 是磁矩的最小单位

$$\mu_B \approx 9.2741 \times 10^{-24} \text{ J/T (焦耳/特斯拉)}$$

## 2. 电子的自旋磁矩 $\mu_s$

$$\mu_s = \frac{e}{m_e} L_s$$

$$L_s = \sqrt{m_s(m_s + 1)} \frac{h}{2\pi} \quad m_s = \frac{1}{2}$$

式中,  $L_s$  — 电子的自旋角动量  
 $m_s$  — 电子的自旋量子数

$$\mu_s = \sqrt{m_s(m_s + 1)} \frac{h}{2\pi} \frac{e}{m_e} = 2\sqrt{m_s(m_s + 1)} \frac{he}{4\pi m_e}$$

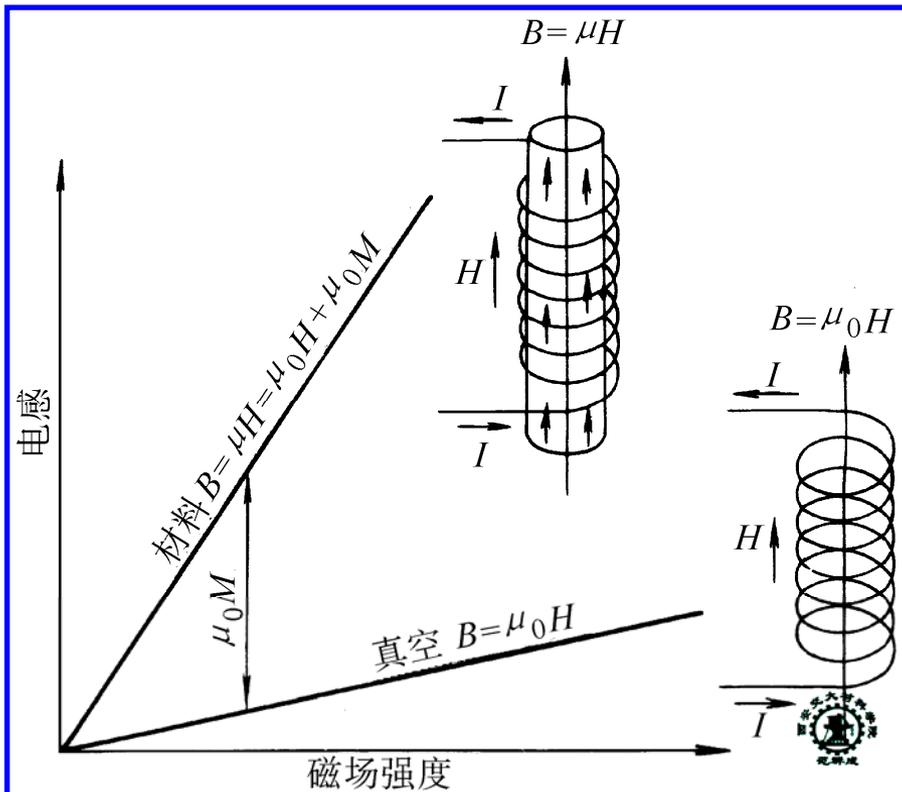
即 
$$\mu_s = 2\sqrt{m_s(m_s + 1)}\mu_B = \sqrt{3}\mu_B \quad (9-14)$$

电子的自旋磁矩与其轨道磁矩方向相反

## 二、抗磁体、顺磁体和铁磁体

### 1. 材料的磁感应强度

#### 1) 真空磁感应强度 $B_{真}$



$$B_{真} = \mu_0 H \quad (9-15)$$

式中,  $H$  — 磁场强度  
 $\mu_0$  — 真空磁导率

物质的磁感应

## 2) 材料的磁感应强度 $B_{\text{材}}$

$$B_{\text{材}} = \mu H = \mu_0 H + \mu_0 M = \mu_0 H + \mu_0 \chi H = \mu_0 H (1 + \chi)$$

$$M = \chi H$$

即 
$$B_{\text{材}} = B_{\text{真}} (1 + \chi) \quad (9-16)$$

式中， $\mu$  — 材料的磁导率

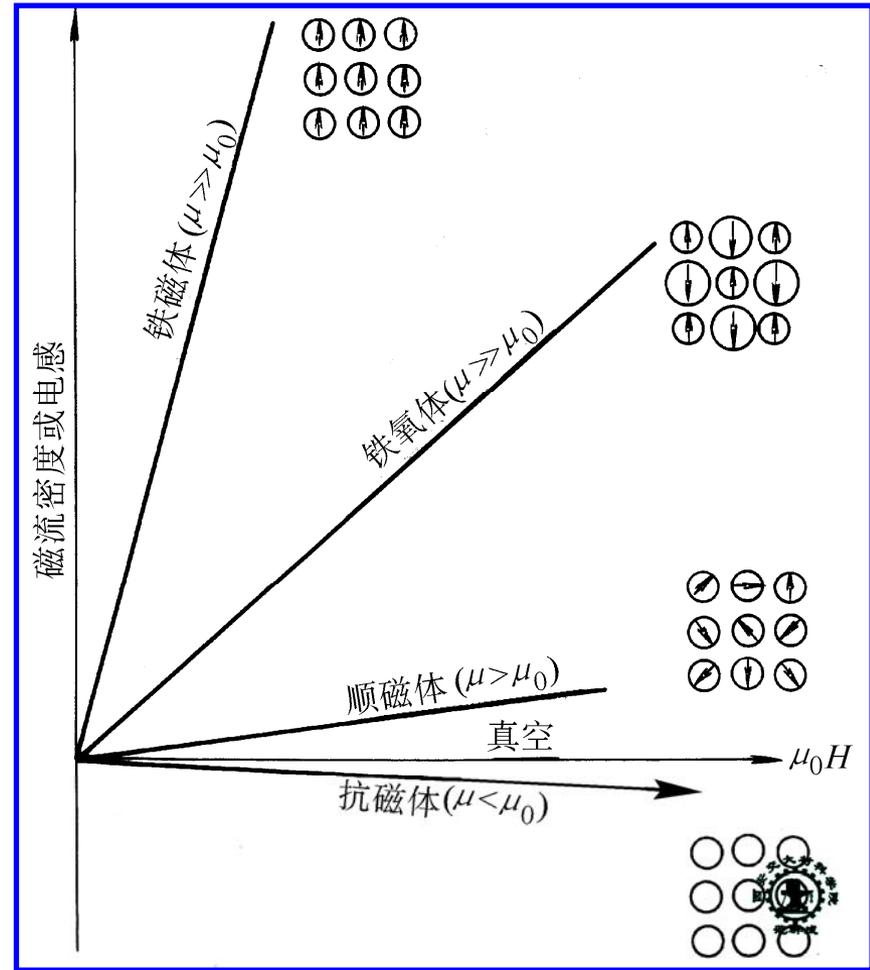
$M$  — 材料的磁化强度

$\chi$  — 材料的磁化率

## 2. 抗磁体 —— 内部磁矩能削弱外磁场的材料

即  $\mu < \mu_0$   $\chi < 0$

如惰性原子、一价碱金属离子、二价碱土金属离子。电子壳层全部填满，各电子轨道磁矩与自旋磁矩恰好相互抵消，对外无净磁矩。在外磁场中，电子在轨道上产生附加的感应电流，使原子获得与外磁场方向相反的磁矩



各种物质的磁性

### 3. 顺磁体 —— 内部磁矩能稍增强外磁场的材料

即  $\mu > \mu_0$   $\chi > 0$

如大多数金属元素。它们有未填满的电子壳层，每个原子的净磁矩不为零。无外磁场时，各原子磁矩取向混乱，不显磁性；有外磁场时，顺磁场方向有宏观磁性。

### 4. 铁磁体 —— 内部磁矩大大增强外磁场的材料

即  $\mu \gg \mu_0$   $\chi \gg 0$

如 Fe、Co、Ni、Gd。它们有未填满的内电子壳层（d 层）。

	原子序数	元素	3d 层电子结构	磁矩 ( $\mu_B$ )
$3d^1$	21	Sc		1
$3d^2$	22	Ti		2
$3d^3$	23	V		3
$3d^5$	24	Cr		5
$3d^5$	25	Mn		5
$3d^6$	26	Fe		4
$3d^7$	27	Co		3
$3d^8$	28	Ni		2
$3d^{10}$	29	Cu		0

↑ = 电子自旋方向

## 过渡金属壳层的电子结构

## 1) 洪德法则

——电子先填充 s 层，再填充 d 层。填充 d 层时，首先同向占满次能级，然后再依次填充反向自旋电子。

根据洪德法则，Mn 和 Cr 有较大的玻尔磁子数  $5\mu_B$ ，但它们只是较强的顺磁体；而 Fe、Co、Ni 虽有较小的玻尔磁子数，却具有较强的铁磁性。这说明，铁磁物质除了应满足洪德法则外，还应满足电子交换能规则。

## 2) 电子交换能规则

理论计算表明：在大量原子集合体中，当邻近原子相互靠近到一定距离时，它们的内层电子之间能够产生静电交互作用，即相互交换电子的位置。量子力学给出了其交换能  $E_i$

$$\left. \begin{aligned} E_i &= -2A\mu_1\mu_2 \cos \varphi \\ A &= f\left(\frac{a}{r}\right) \end{aligned} \right\} \quad (9-17)$$

式中， $A$  — 交换积分，是点阵常数  $a$  和  $d$  电子层半径  $r$  的函数

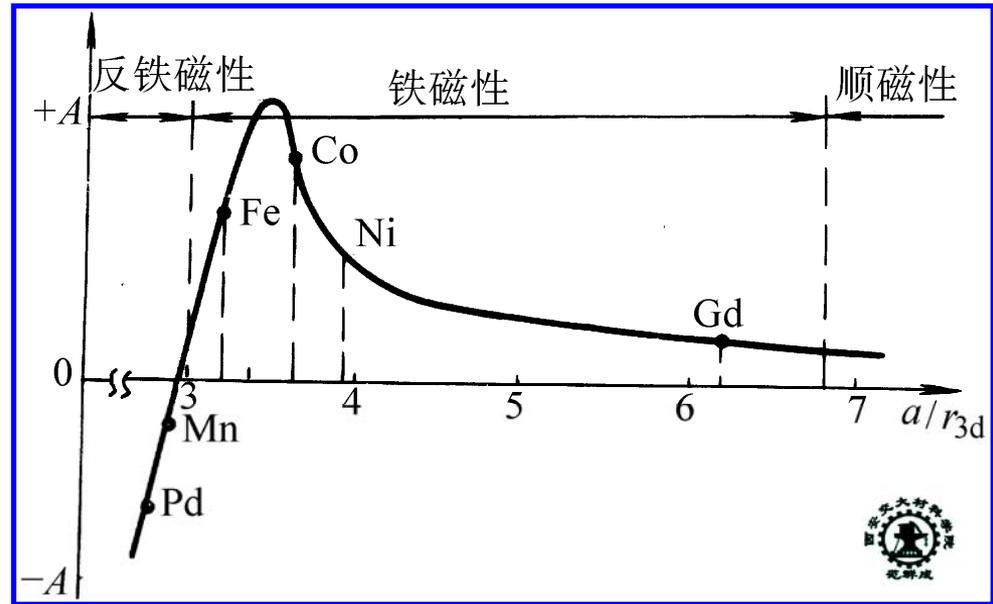
$\mu_1$ 、 $\mu_2$  — 两个电子的自旋磁矩矢量

$\varphi$  —  $\mu_1$  与  $\mu_2$  的夹角

根据交换能规则：交换能越低，铁磁性越强则， $\varphi = 0$ ，而  $A$  的计算结果如图所示。由图可见：

Co、Fe、Ni、Gd 的  $A$  值为正，而 Mn 的为负

故，Fe、Co、Ni、Gd 的电子交换能为负，呈铁磁性；但 Gd 的居里温度（289K）很低，室温不显现铁磁性；而 Mn 有较强的顺磁性。



交换能积分  $A$  与  $a/r_{3d}$  的关系

## 5. 铁氧体

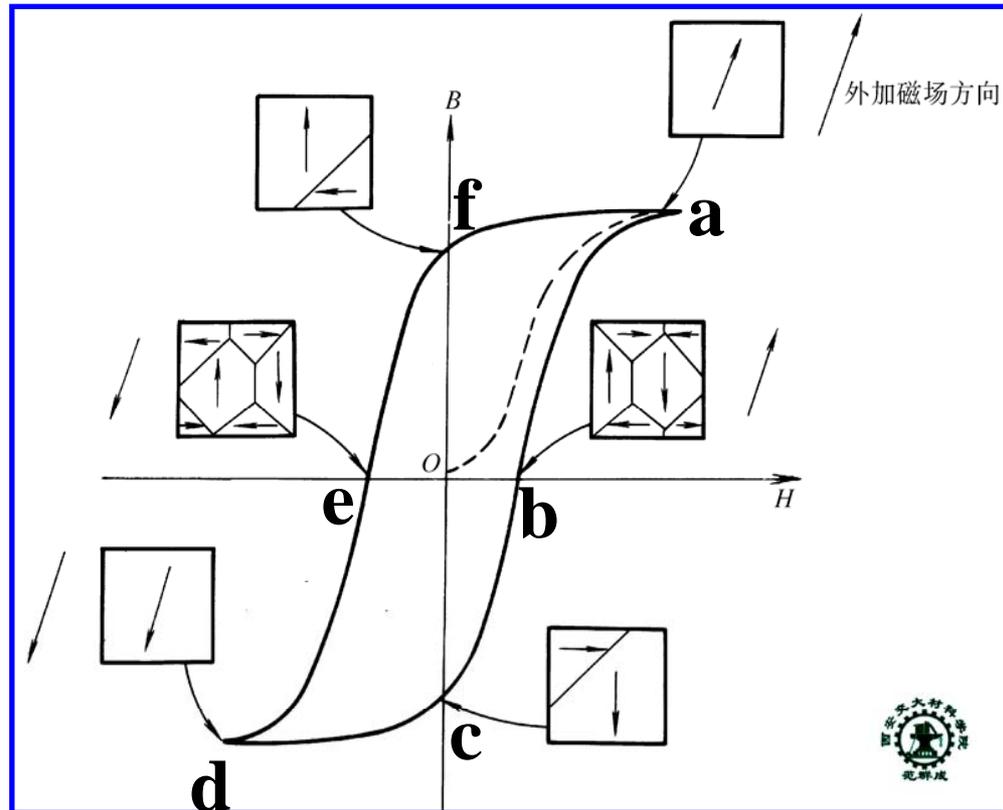
——具有铁磁性的铁氧化合物（如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）

在外磁场中，两种离子的磁偶极反向排列且大小不等，对外仍有净磁矩，故有较高磁化强度

### 三、磁化曲线与磁畴结构

#### 1. 磁化曲线 — 磁性材料的磁感应强度 $B$ 随外加磁场强度 $H$ 的变化曲线

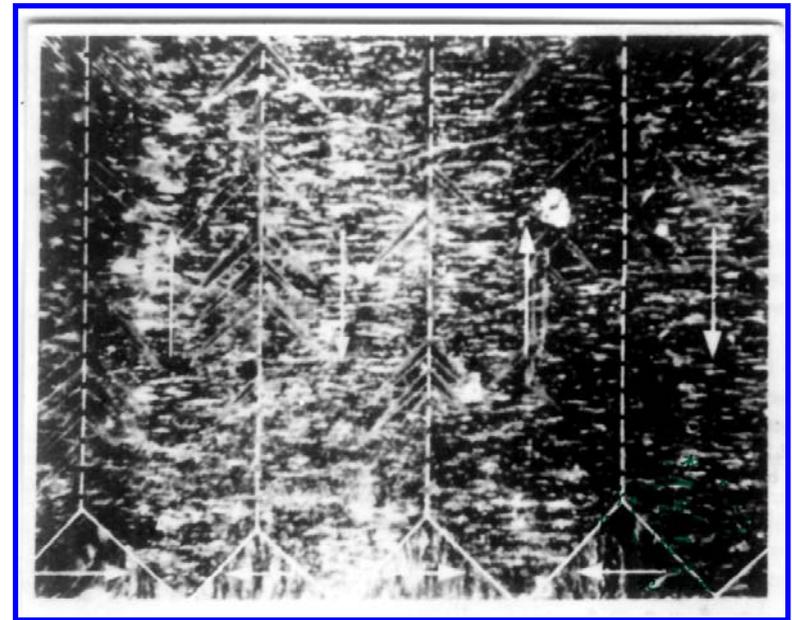
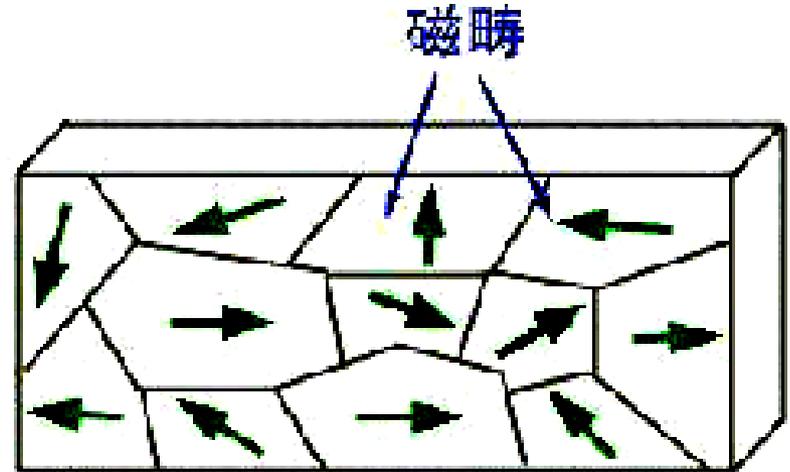
从  $O$  开始,  $H \uparrow, B \uparrow$   
 至  $a$  点,  $B$  达磁饱和  
 在  $ad$  段,  $H \downarrow, B \downarrow$   
 至  $d$  点,  $B$  反向磁饱和  
 在  $da$  段,  $H \uparrow, B \uparrow$   
 至  $f$  点,  $H=0, B \neq 0$ ,  
 该  $B$  称为剩磁, 使剩磁能完全消除的外加  
 磁场强度称为矫顽力



铁磁物质的磁滞回线

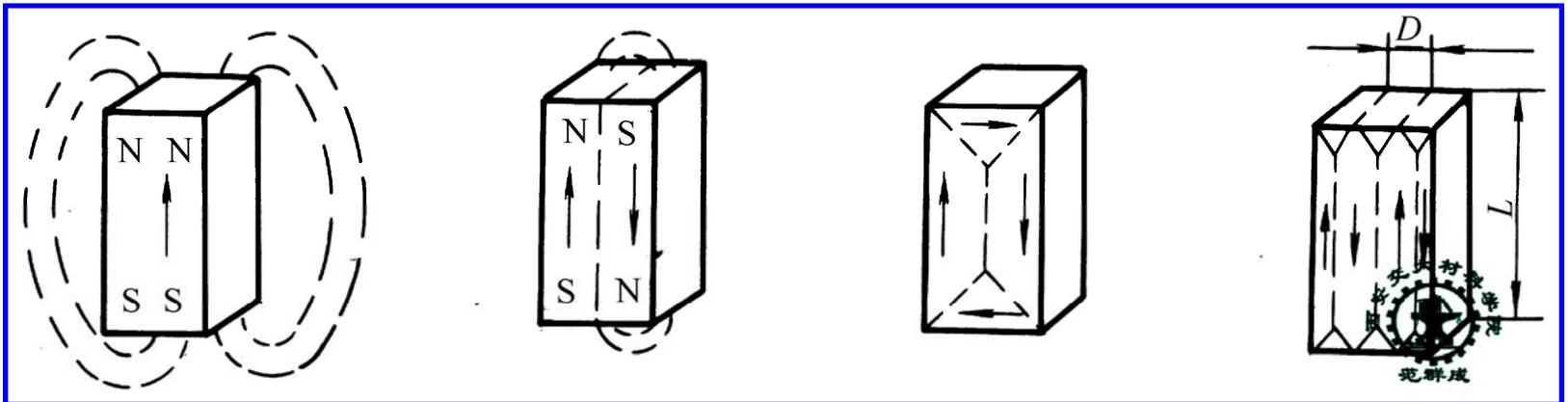
## 2. 磁畴结构

- 所谓磁畴是指磁性材料内部的一个个小区域，每个区域内部包含大量原子，所有原子的磁矩排列方向都相同 ( $\varphi = 0$ ，其交换能最低)。但相邻的不同区域之间原子磁矩排列的方向不同。各个磁畴之间的界面称为磁畴壁。



硅铁的磁畴结构

- 单晶体中存在多个反向磁畴。如果只有一个大磁畴，则退磁能很大（一个磁畴内部存在着与晶体的磁化强度方向相反的、削弱外磁场对晶磁化作用的退磁场。退磁场与铁磁体之间有交互作用能，称为退磁能）。若磁畴分为几个 $180^\circ$ 反向磁畴，可使退磁能降低。磁性材料中有多个易磁化方向，每个易磁化方向上有多个反向磁畴，使单晶体在无外磁场时宏观上不显磁性。



### 3. 用磁畴移动解释磁化曲线

在外磁场  $H$  中，材料磁化强度  $M$  的变化分三个阶段，相应于磁畴壁移动的三种不同方式：

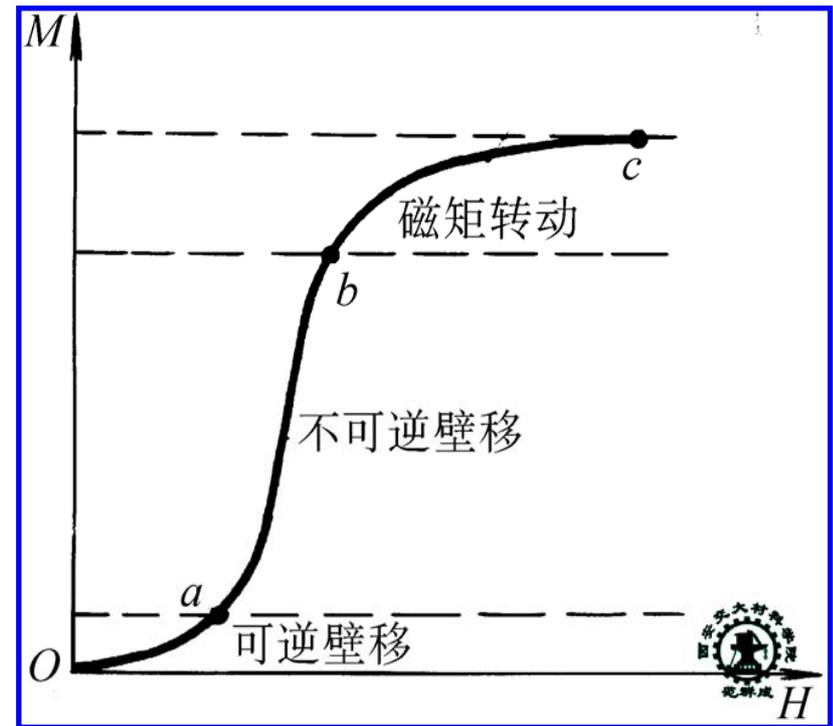
$H$  较小时：可逆壁移

$H$  较大时：不可逆壁移。

位相有利的磁畴长大且磁化方向转向外磁场，但晶体缺陷及第二相等阻碍其恢复

$H$  更大时：不可逆壁移。

所有磁畴都沿外磁场排列，达磁饱和



M-H技术磁化曲线

## 对磁滞回线的解释

交变磁场中：

在 ac 段，移动的磁

畴壁部分恢复

至 c 点，存在剩磁

在 cd 段，畴壁转动

至 d 点，达磁饱和

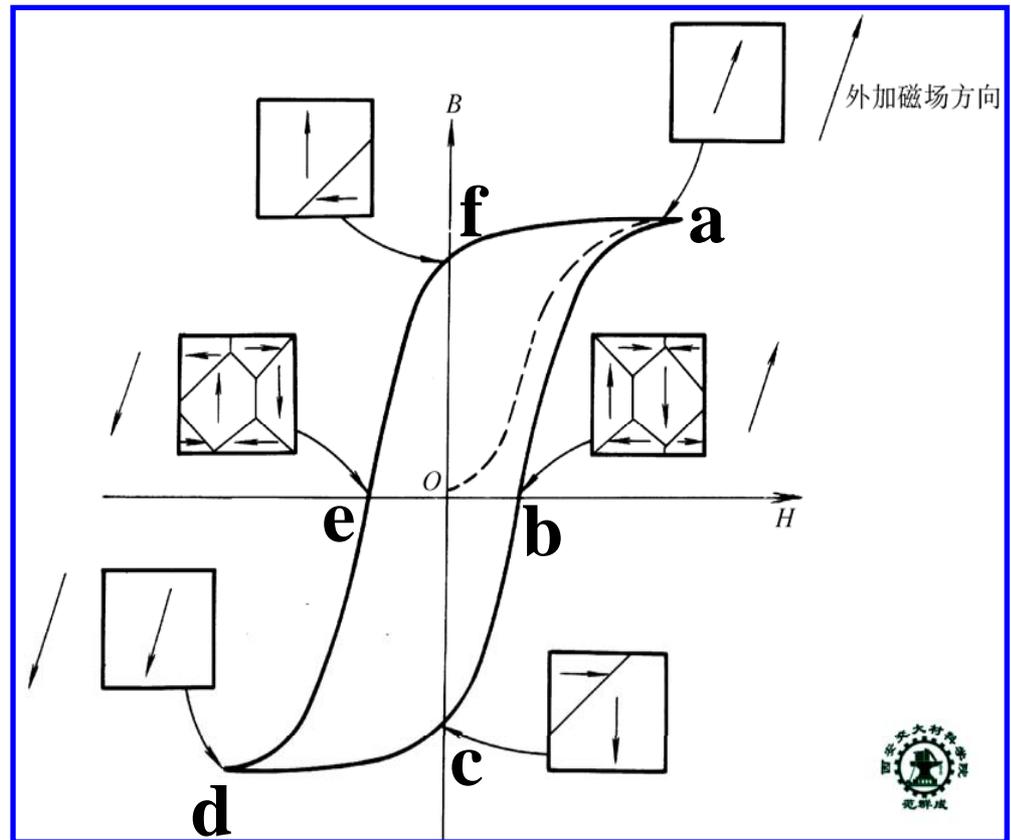
在 df 段，移动的磁

畴壁部分恢复

至 f 点，存在剩磁

在 fa 段，畴壁转动

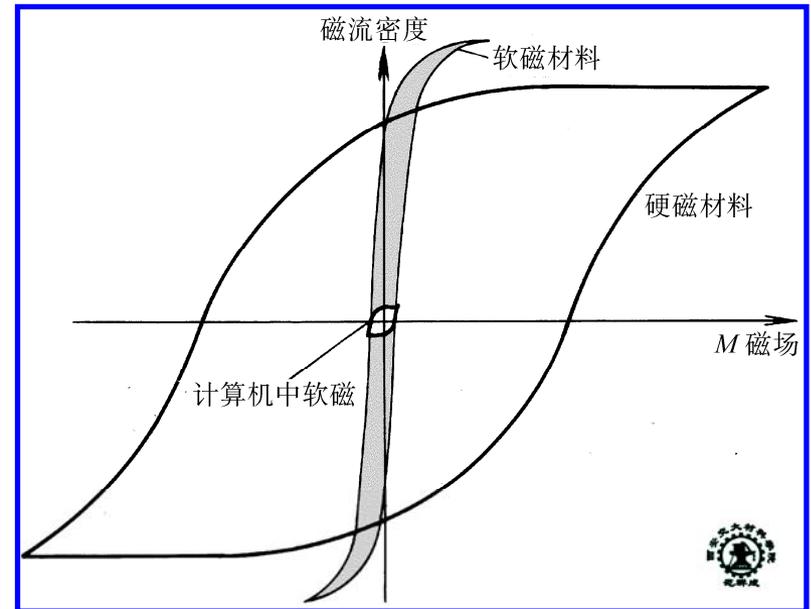
至 a 点，达磁饱和



铁磁物质的磁滞回线  
各部分磁畴结构的变化

## 4. 硬磁材料和软磁材料

- 硬磁材料是指磁化后不易退磁而能长期保留磁性的一种铁氧体材料，也称为永磁材料或恒磁材料。其典型代表是钕铁氧体  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 。
- 软磁材料是指具有低矫顽力和高磁导率的磁性材料。它易于磁化，也易于退磁，广泛用于电工设备和电子设备中。应用最多的是铁硅合金（硅钢片）以及各种软磁铁氧体等。



各种磁性材料的磁滞回线

## 5. 温度对磁性的影响及居里温度

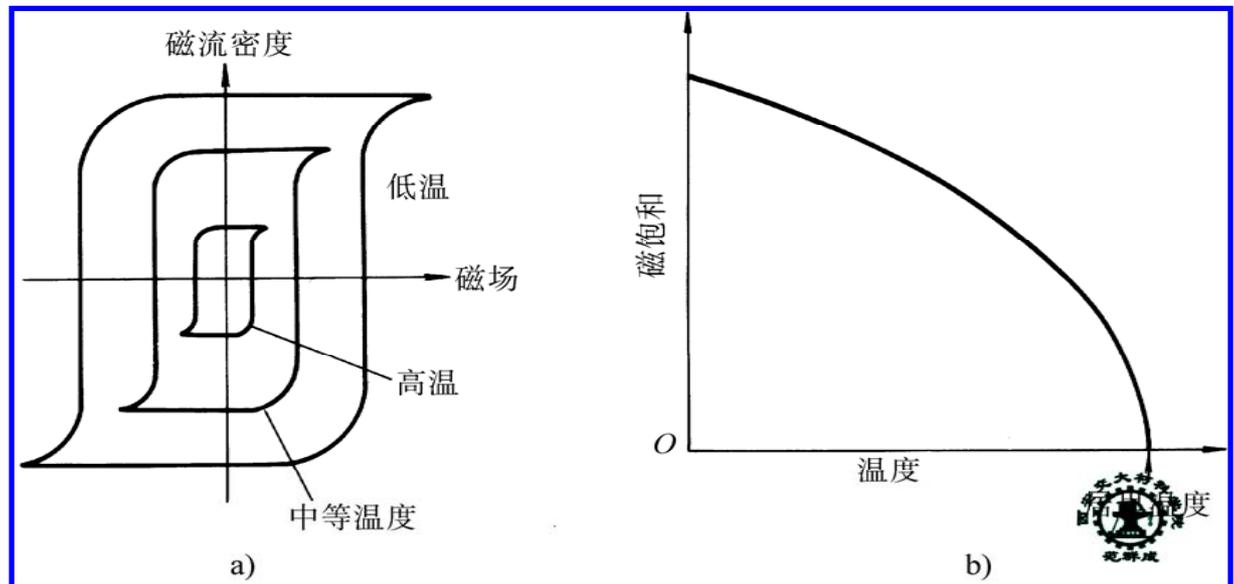
- 温度的影响： $T \uparrow$ ，磁导率和磁化强度下降。原子热运动使磁畴的磁矩渐趋于紊乱排列
- 居里温度** —— 当铁磁物质的温度升高时，其铁磁性完全消失而变为顺磁性的临界温度。

**Fe: 770°C**

**Co: 1121°C**

**Ni: 354°C**

**Gd: 16°C**



温度对磁滞回线 (a) 及磁饱和强度 (b) 的影响

# 第四节 材料的光学性能

## THE OPTICAL PROPERTY OF MATERIALS

光子的能量

光的吸收与透射

材料的发光性能

THE END

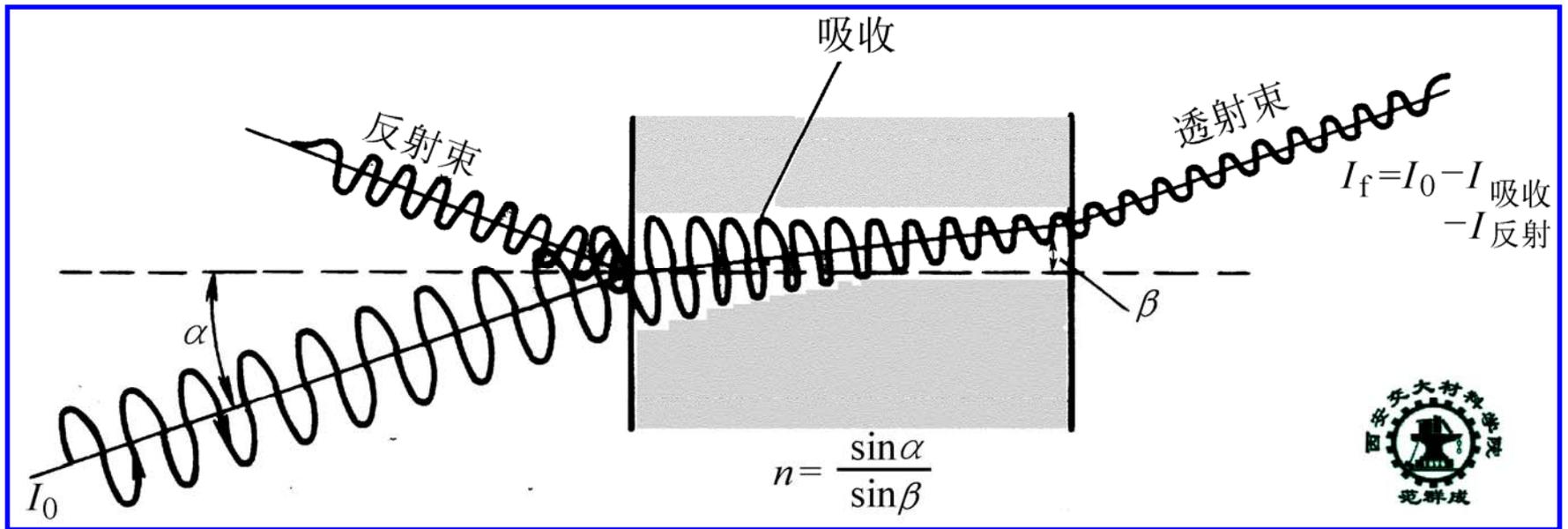
# 一、光子的能量 $E$

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (9-18)$$

式中， $h$  — 普朗克常数  
 $\nu$  — 光的频率  
 $c$  — 光速  
 $\lambda$  — 光的波长

## 二、光的吸收与透射

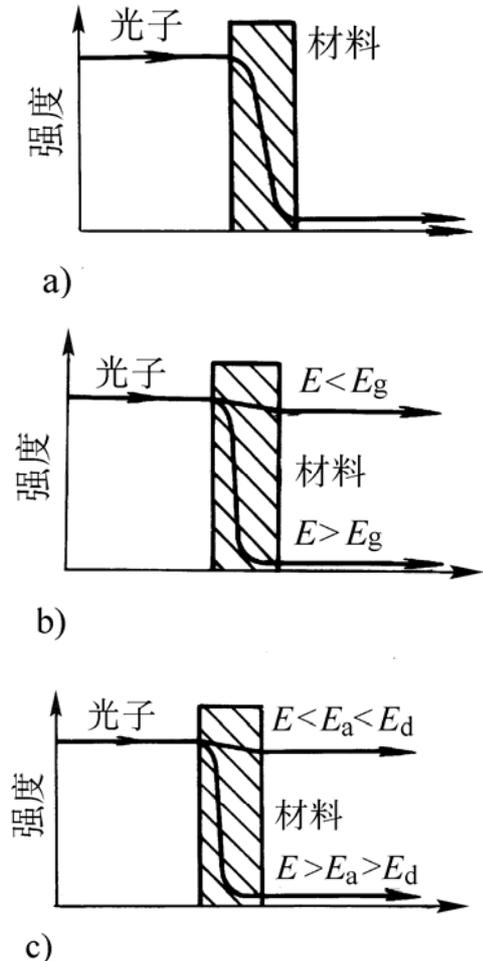
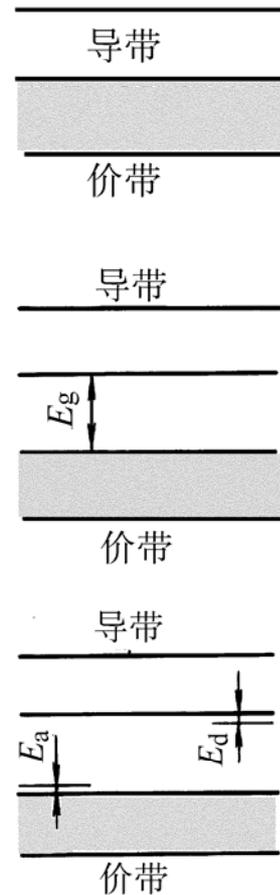
### 1. 光与材料的交互作用



光的吸收与透射

## 2. 各类材料的光吸收行为

- 金属材料:  $E_g = 0$   
 电子可吸收任意能量的入射光子而跃迁,  
 不透明
- 绝缘材料:  $E_g$  较大  
 $E < E_g$ , 透明  
 $E > E_g$ , 不透明
- 半导体:  $E_a$ 、 $E_d$  极小  
 $E < E_a < E_d$ , 透明  
 $E > E_a > E_d$ , 不透明



各类材料的光吸收行为  
 a) 金属 b) 绝缘体 c) 半导体

### 3. 材料对光的反射

既然金属材料可吸收任意波长的入射光而不透明. 用可见光照射时, 为什么不一团漆黑呢?

原来, 金属中的电子被激发到导带中, 立即又跳回到能量较低的稳定态, 并发射出与入射光子相同波长的光子束, 因此, 金属具有反光性能

对于透明材料, 入射光束也会发生一些反射.

材料在真空中的反射率  $R$  与其折射率  $n$  有如下关系

$$R = \left( \frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \times 100\%$$

可见, 折射率较高的材料其反射率也较高

## 三、材料的发光性能

1. 材料的发光 —材料吸收外界能量后，其中部分能量以频率在可见光范围向外发射，称为发光



荧光

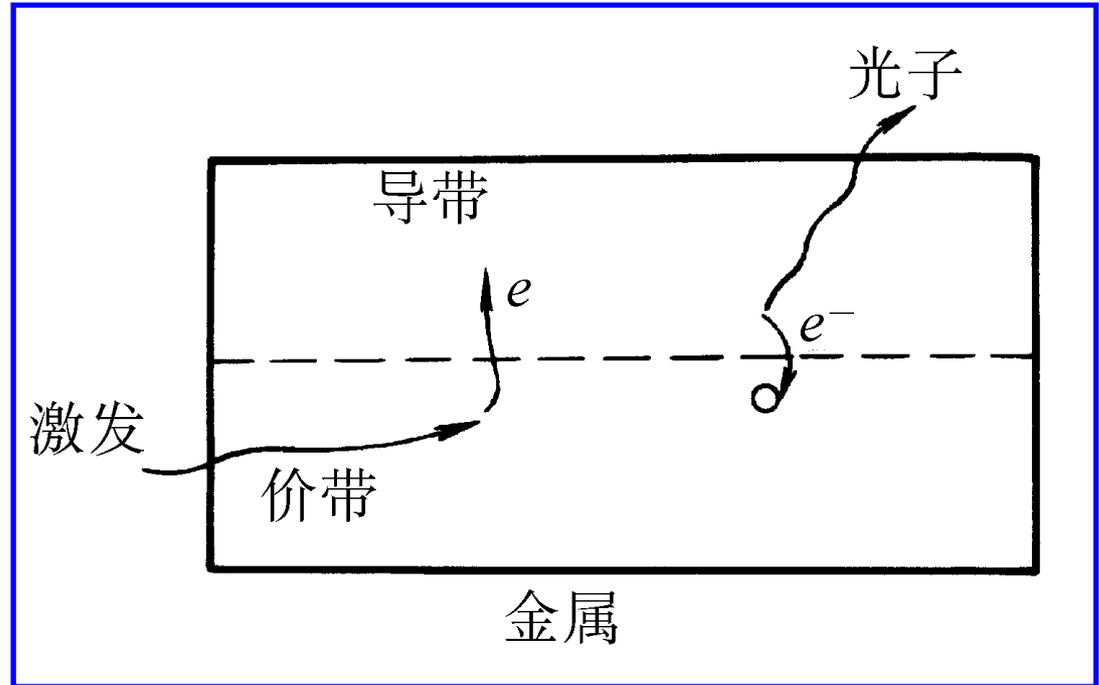


激光

THE END

## 2. 金属不发光

金属的能隙为零，光吸收后发射光子的能量很小，其波长很大，超出可见光范围。

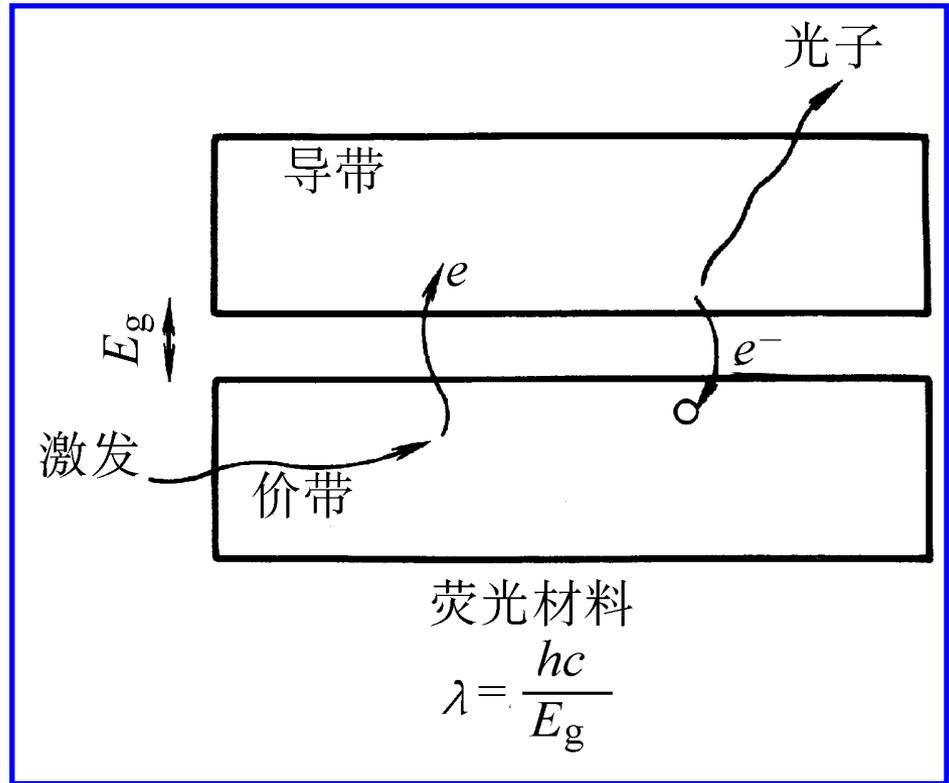


金属不发光原理图

### 3. 荧光

对于  $E_g \neq 0$  的材料：  
光子将价带中的电子激发到导带，处在受激状态的电子是不稳定的，很快（ $10^{-8}$ 秒）就返回到价带中，同时放出光子。

外界激发源去除后，发光现象很快消失。如一些陶瓷、半导体材料。



荧光材料发光原理图

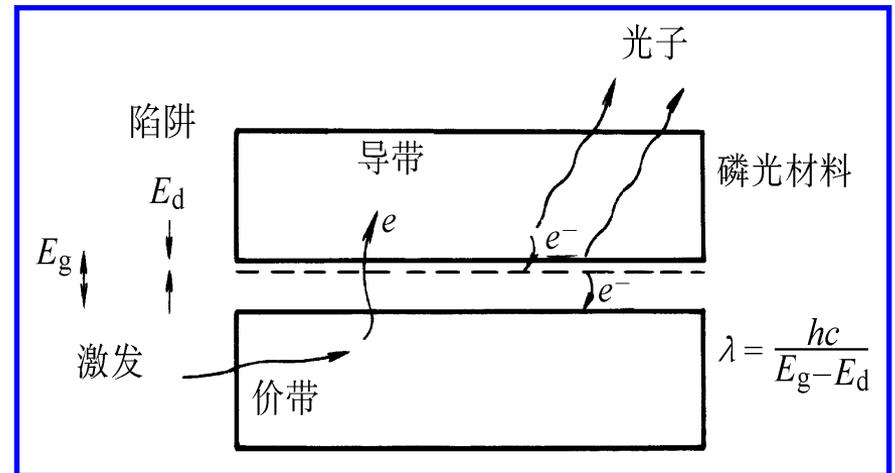
## 4. 磷光

对于有些含杂质或缺陷的材料（如含少量 Cu、Ag、Au 的 ZnS, 含极微过量 Zn 的 ZnO）杂质或缺陷在材料的能隙  $E_g$  中引入了施主能级  $E_d$ . 被激发到导带中的电子在返回价带之前，先落入到施主能级并被俘获停留一段较长时间，之后返回价带时，放出光子

$$\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d}$$

磷光: 持续时间  $> 10^{-8}s$

荧光: 持续时间  $< 10^{-8}s$



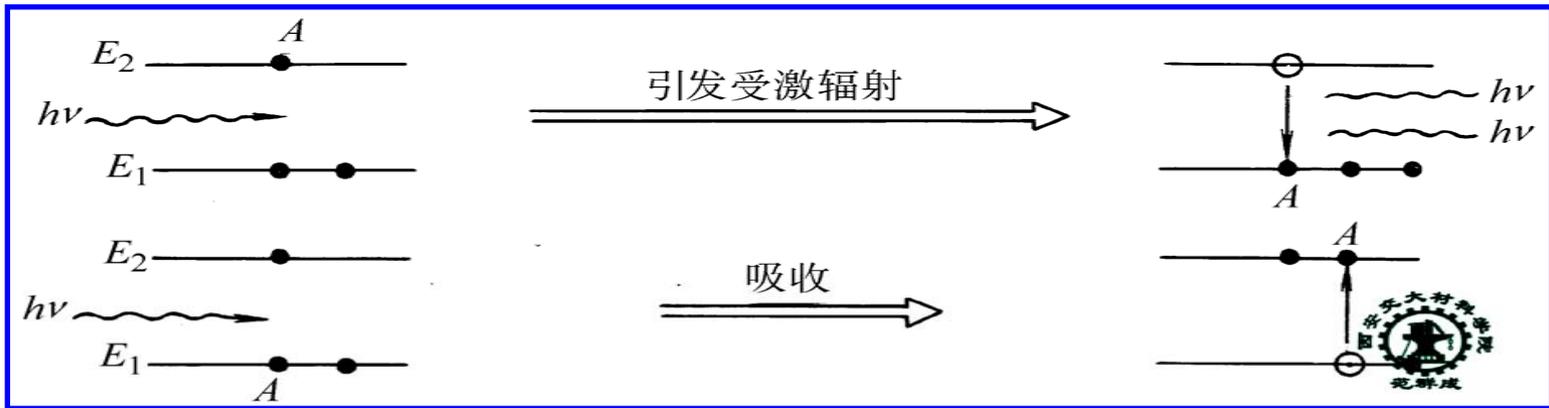
磷光材料发光原理图

# 5. 激光

## 1) 受激辐射

$h\nu = E_2 - E_1$  的光子入射到具有  $E_1$  和  $E_2$  能级的材料中，该光子可能被吸收，也可能引发受激辐射

- 被吸收—使材料中  $E_1$  能级的一个电子跃迁到  $E_2$
- 引发受激辐射—使材料中  $E_2$  能级的一个电子返回  $E_1$  能级，同时放出  $h\nu = E_2 - E_1$  两个相同的光子

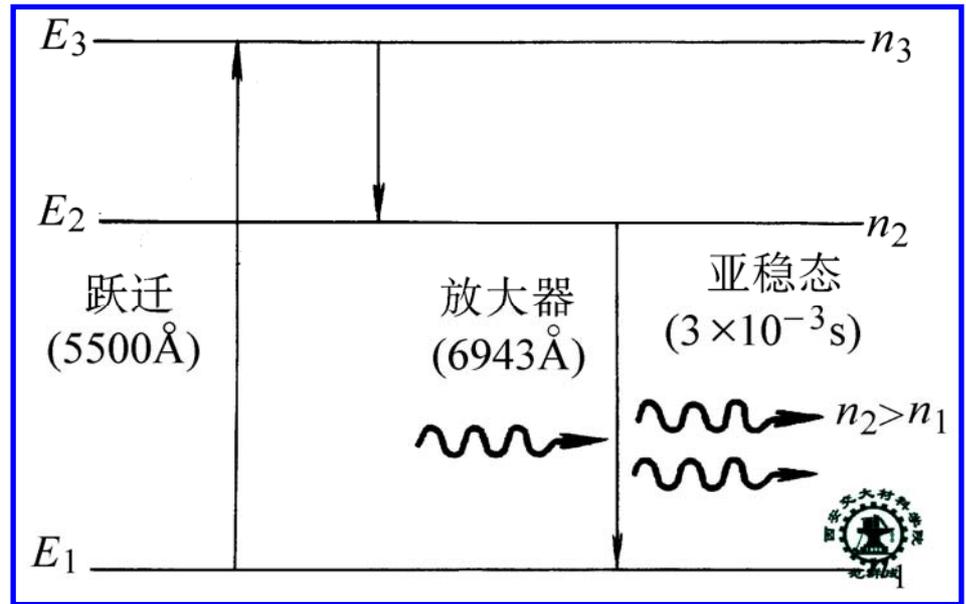


入射光子引发受激辐射或被吸收

## 2) 产生激光的必要条件 —— 粒子数反转

要维持连续不断的受激辐射，必须使处于高能级  $E_2$  的原子数大于处于低能级  $E_1$  的原子数，从而使受激辐射的几率大于被吸收的几率

一些有特殊的亚稳态能级的材料 (如红宝石激光器) 可实现粒子数反转  
 红宝石激光器——含少量 Cr 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$



红宝石激光器中 Cr 的能级

# 第五节 材料的热学性能

## THE HEAT PROPERTY OF MATERIALS

摩尔热容

热膨胀

导热性能

THE END

# 一、摩尔热容

1. 定义 —— 一摩尔材料温度升高一度所需的热量

定压热容  $C_P$

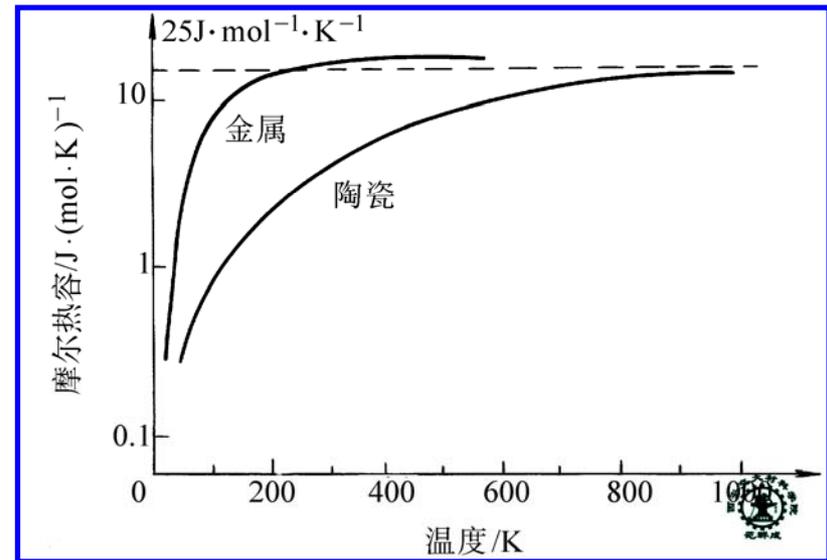
定容热容  $C_V$

## 2. 摩尔热容的特性

□ 所有材料的热容随温度升高都趋于恒定值

$$C_V = 3R = 25 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

□ 所不受结构和缺陷等的明显影响



金属和陶瓷的摩尔热容与温度的关系

### 3. 经典理论解释

原子受热时作三维简谐振动

每个振动自由度能量为  $kT$  (位能  $\frac{1}{2}kT$  + 动能  $\frac{1}{2}kT$ )

$N$ 个谐振子的总能量

$$E = (3N)(kT) = 3NkT$$

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} = 3 \frac{N}{n} k = 3N_A k = 3R$$

式中,  $k$  — 玻尔兹曼常数

$n$  —  $N$ 个谐振子的摩尔数

$N_A$  — 阿伏加德罗常数

$R$  — 气体常数

经典理论不能解释比热容下降现象, 量子理论可作出更完善的解释

THE END

## 二、热膨胀

### 1. 双原子的相互作用势能

$$u(r) = u(r_0 + x)$$

级数展开 
$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{1}{3}\beta x^3 + \dots$$

□ 若取前二项

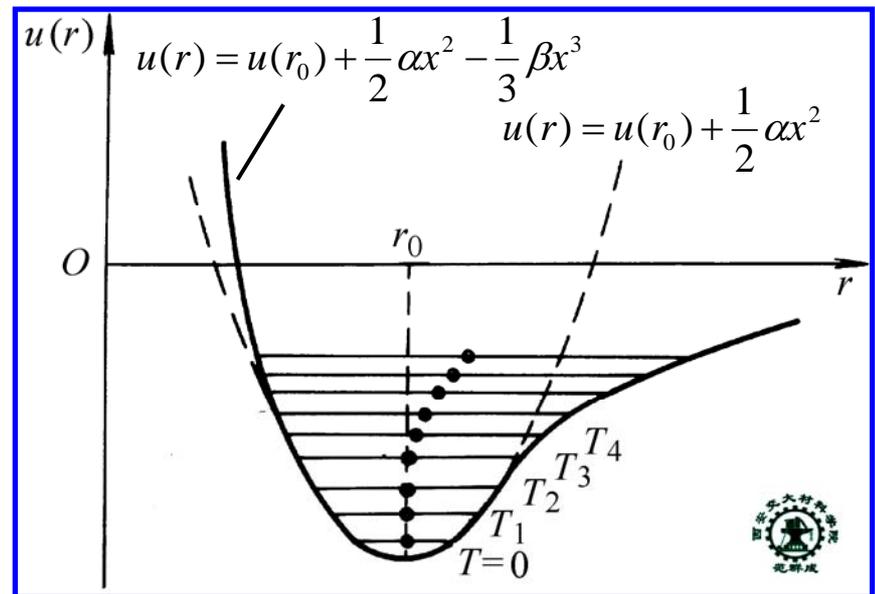
$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2}\alpha x^2$$

无热膨胀

□ 若取前三项

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2}\alpha x^2 - \frac{1}{3}\beta x^3$$

有热膨胀



原子间相互作用的势能曲线

## 2. 热膨胀的原因

原子间作非简谐振动，原子热振动的平均位置随温度升高而增大

## 3. 材料的熔点与热膨胀性

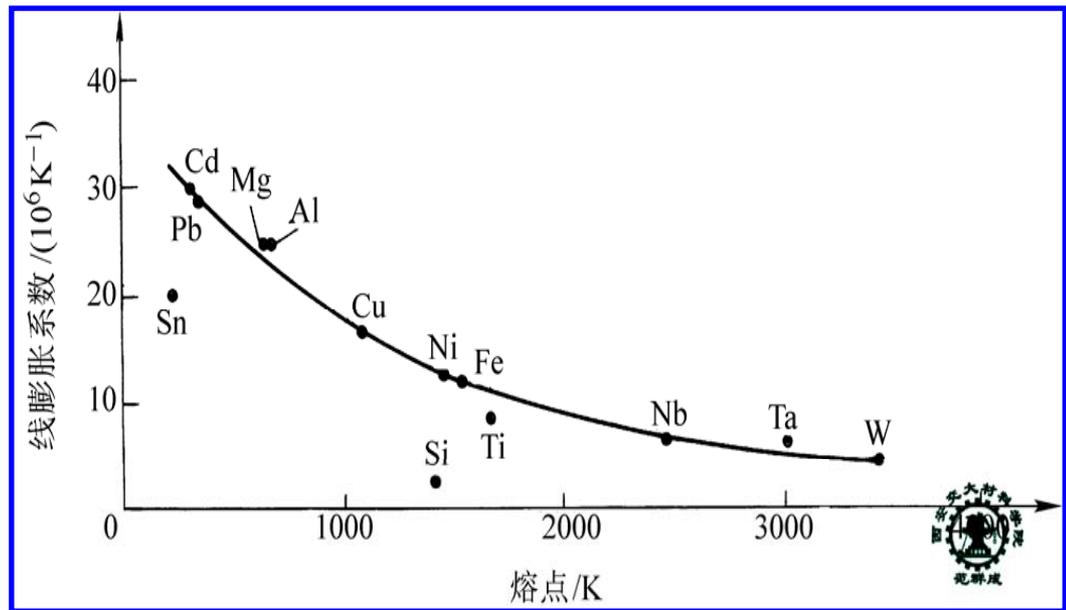
### □ 关系:

$T_m \uparrow$  , 热膨胀  $\downarrow$

### □ 原因:

$T_m \uparrow$  , 结合能  $\uparrow$

$u(r)$  曲线能谷  $\downarrow$



金属的线膨胀系数与其熔点的关系

## 三、导热性能

### 1. 热导率 $k$

$$k = \frac{Q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

式中， $Q$  — 热量

$A$  — 垂直于传热方向的截面积

$\frac{\Delta T}{\Delta x}$  — 温度梯度

$\lambda$  — 比例常数，单位温度梯度引起的热导率

## 2. 金属的导热性

□ 良好

□ 原因：主要靠自由电子导热，与电导率有关系

$$\frac{k}{\sigma T} = L = \text{洛伦兹常数} = 2.3 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$$

□ 影响因素：点缺陷、位错、显微组织。如冷变形、固溶强化、第二相等，都会 ↓ 导热性

## 3. 陶瓷和绝缘材料的导热性

□ 差

□ 原因：能隙  $E_g$  太大，电子不能被激发到导带

□ 主要靠声子（晶格热振动）导热

声子的能量： $E = hf$ ， $f$ —晶格振动频率

## 4. 半导体的导热性

□ 较好

□ 原因：低温时主要靠声子  
高温时主要靠激发到导带的自由电子

# 第六节 形状记忆合金

## THE SHAPE MEMORY ALLOY

问题的提出

形状记忆现象（演示实验）

形状记忆效应

形状记忆原理简介

常用形状记忆合金

形状记忆合金应用举例

工程设计练习

本节小结

一道课后思考题

THE END

# 一、问题的提出

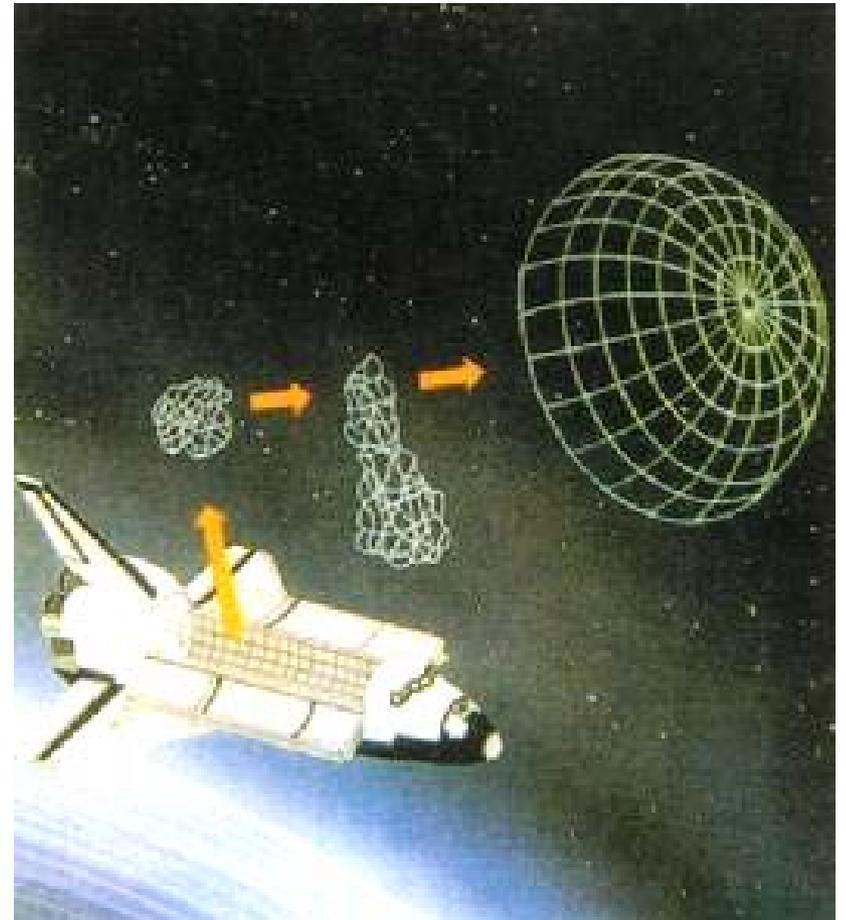
## □ 历史事件回放

1969年7月20日晚上10时56分，全世界数以万计的科学家，数以亿计的公众凝视着电视屏幕，关注着那远在38万公里以外、乘坐“阿波罗”11号登月舱的美国宇航员阿姆斯特朗在月球上踏下的第一个人类的脚印，谛听着这位勇士从月宫里传回的富于哲理的声音：“对一个人来说，这是一小步；但对人类来说，这是跨了一大步”。

## □ 提两个问题

宇航员的形象和声音是怎么从月球上返回回来的呢？

天线可是一个直径数米的庞然大物，怎么能够装在小小的登月舱送上太空呢？



## 二、形状记忆现象（演示实验）

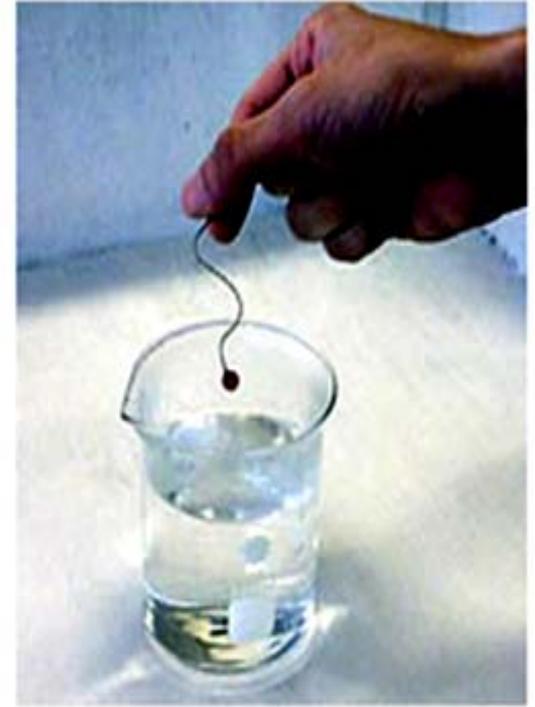
形状记忆现象  
演示实验



(a) 原始形状



(b) 拉直

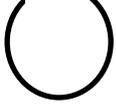


(c) 加热后恢复

形状记忆效应简易演示实验

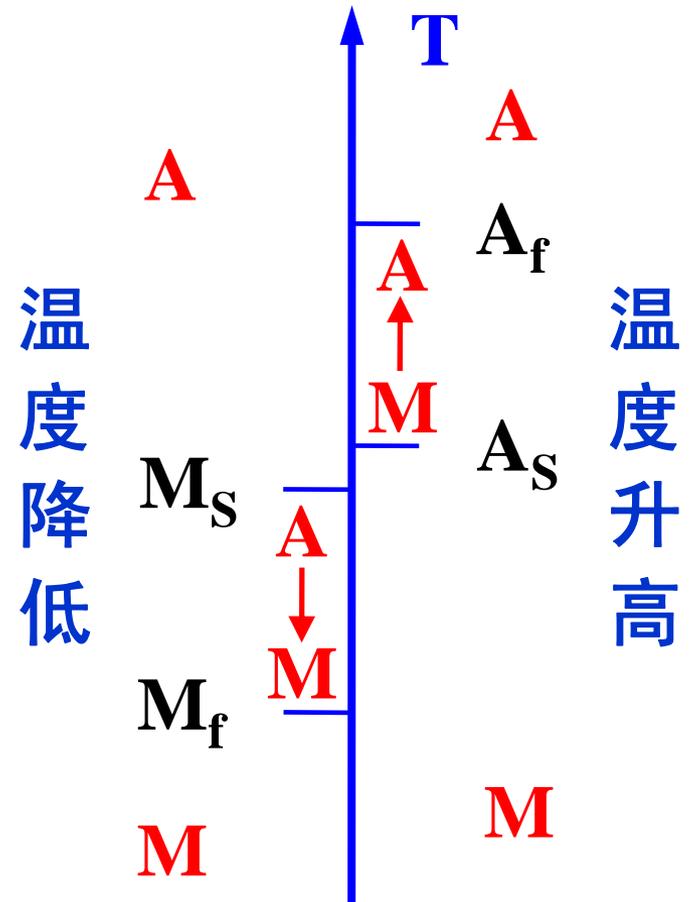
### 三、形状记忆效应

合金处于低温相时变形, 加热到临界温度 (逆相变点) 通过逆相变恢复其原始形状, 称之为形状记忆效应。包括单程记忆效应、双程记忆效应、全程记忆效应。

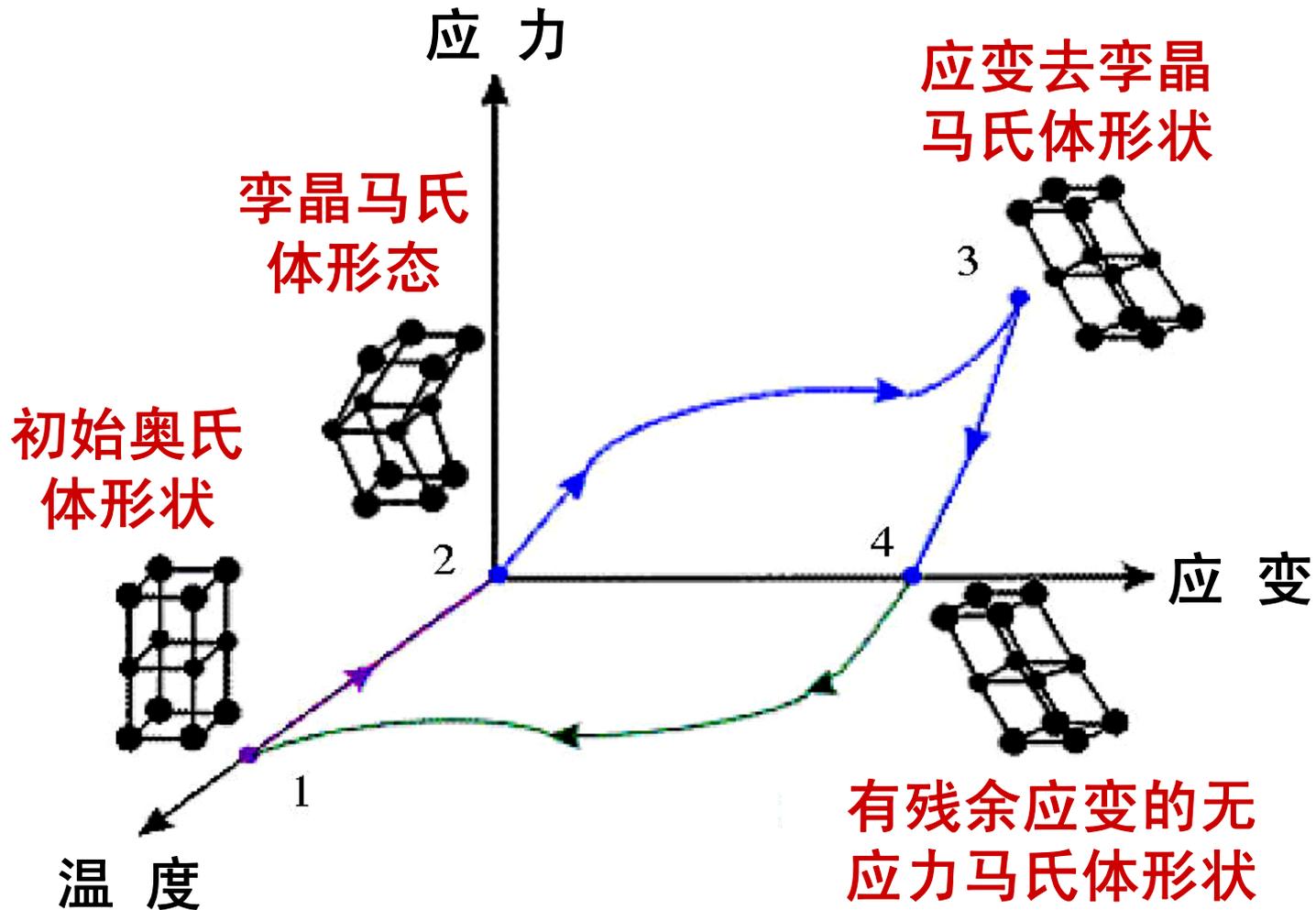
	初始状态	低温变形	加 热	冷 却
单 程				
双 程				
全 程				

## 四、形状记忆原理简介

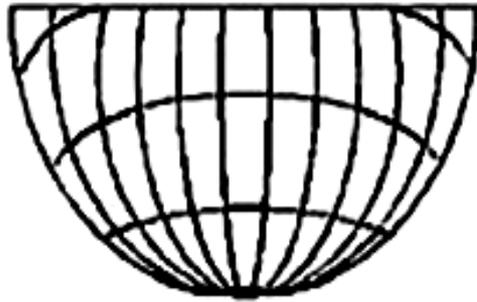
形状记忆合金中会形成一种特殊的马氏体片，它可以随温度的降低而长大，随温度的升高而弹性缩小，这种特殊的马氏体被称为**热弹性马氏体**。热弹性马氏体逆相变时能够完全地恢复到和相变前形状一样的母相状态。



THE END



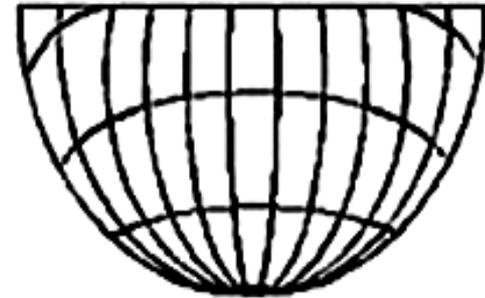
形状记忆原理示意图



(a) 原始形状

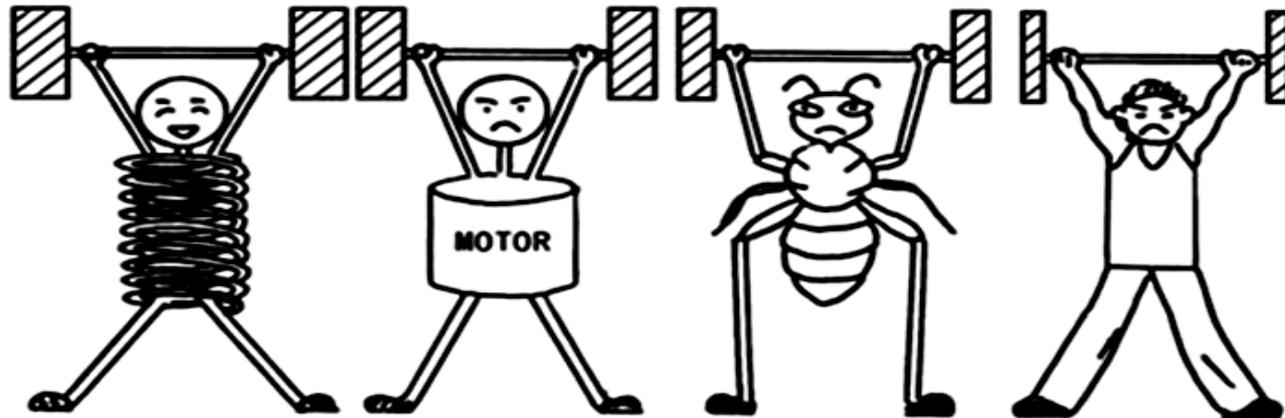


(b) 折成球形装入登月舱



(c) 太阳能加热后

月球上使用的形状记忆合金天线



(a) 记忆合金

(b) 马达

(c) 蚂蚁

(d) 人

形状记忆合金形状是名副其实的大力士

THE END

## 五、常用形状记忆合金

常用形状记忆合金 {  
Ti-Ni 系合金  
Cu 系合金  
Fe 系合金

### 1. Ti-Ni 系合金

$w_{Ni} = 54.08\% - 56.06\%$  的Ti-Ni 合金是最早成功应用的实用合金，也是目前用量最大的形状记忆合金。它具有很高的抗拉强度和疲劳强度及很好的耐蚀性，且密度较小。

Ti-Ni-Nb、Ti-Ni-Cu、Ti-Ni-Fe 等是新型的形状记忆合金。

Ti-Ni 系合金性能优良，但成本高、难加工

## 2. Cu 系合金

**Cu-Zn-Al、Cu-Ni-Al 是比较实用的 Cu 系形状记忆合金。**

**与Ti-Ni 合金相比，Cu-Ni-Al 功能要差一些，但加工容易，成本低。**

## 3. Fe 系合金

**Fe 系形状记忆合金主要有 Fe-Pt、Fe-Pd、Fe-Ni-Co-Ti、Fe-Ni-C、Fe-Mn-Si 等系列合金**

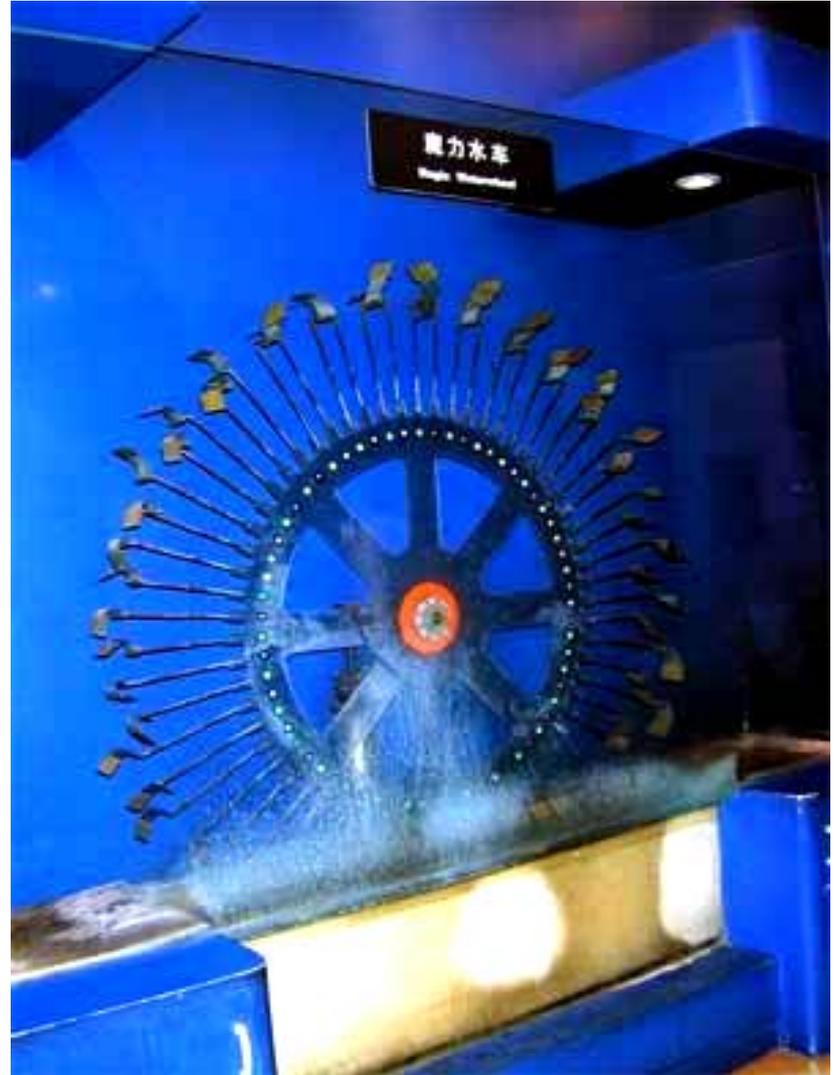
**Fe 系形状记忆合金的成本比 Ti-Ni 系合金及 Cu 系合金低得多，且易于加工，具有明显的竞争优势。**

**有些高分子材料也具有形状记忆功能。**

## 六、形状记忆合金应用举例

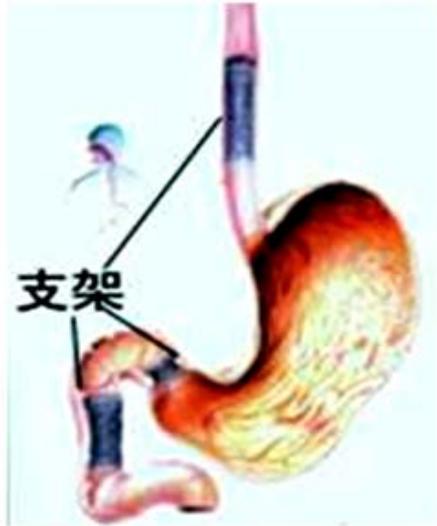
### “魔力水车”

中国科技馆里有一件展品，名叫“魔力水车”。你看，一个大大的轮子，没有任何驱动力，但它却在自动地、永不停息地旋转着。你一定会感到很奇怪，为什么它会无动力地自动旋转？

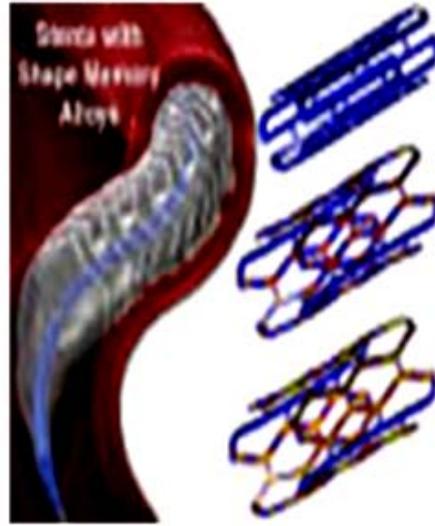


“魔力水车”的叶片是用有双程记忆功能的形状记忆合金片制作的，能记住自己两个温度时的形状。水槽里的水有 $60^{\circ}\text{C}$ 左右，叶片入水后，它要回到 $60^{\circ}\text{C}$ 温度时的形状。在形状变化的过程中，叶片对水有一个作用力，水对叶片的反作用力就使轮子旋转起来。当叶片出水冷却后，叶片会恢复到低温时的形状。叶片的形状在这两个温度之间循环变化，就使轮子自动地永不停息地旋转。

临床医学中的应用



(a) 消化道内支架

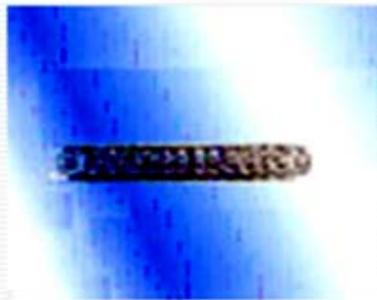


(b) 血管内支架

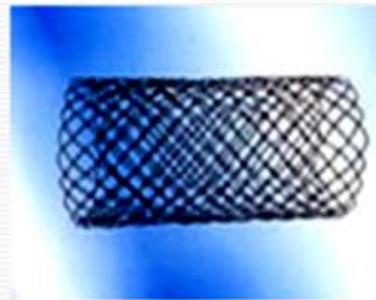
腔内支架临床应用实例



(c) 胆道内支架



(a) 预压缩



(b) 受热扩张后



(c) 植入腔道内效果

医用腔内支架的应用原理示意

# 日常生活中的应用



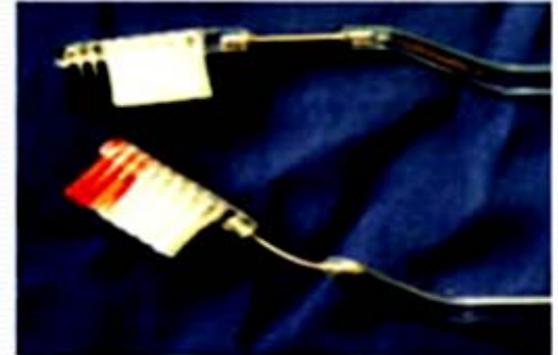
形状记忆合金眼镜架



(a) 智能水温调节器



(b) 移动电话天线

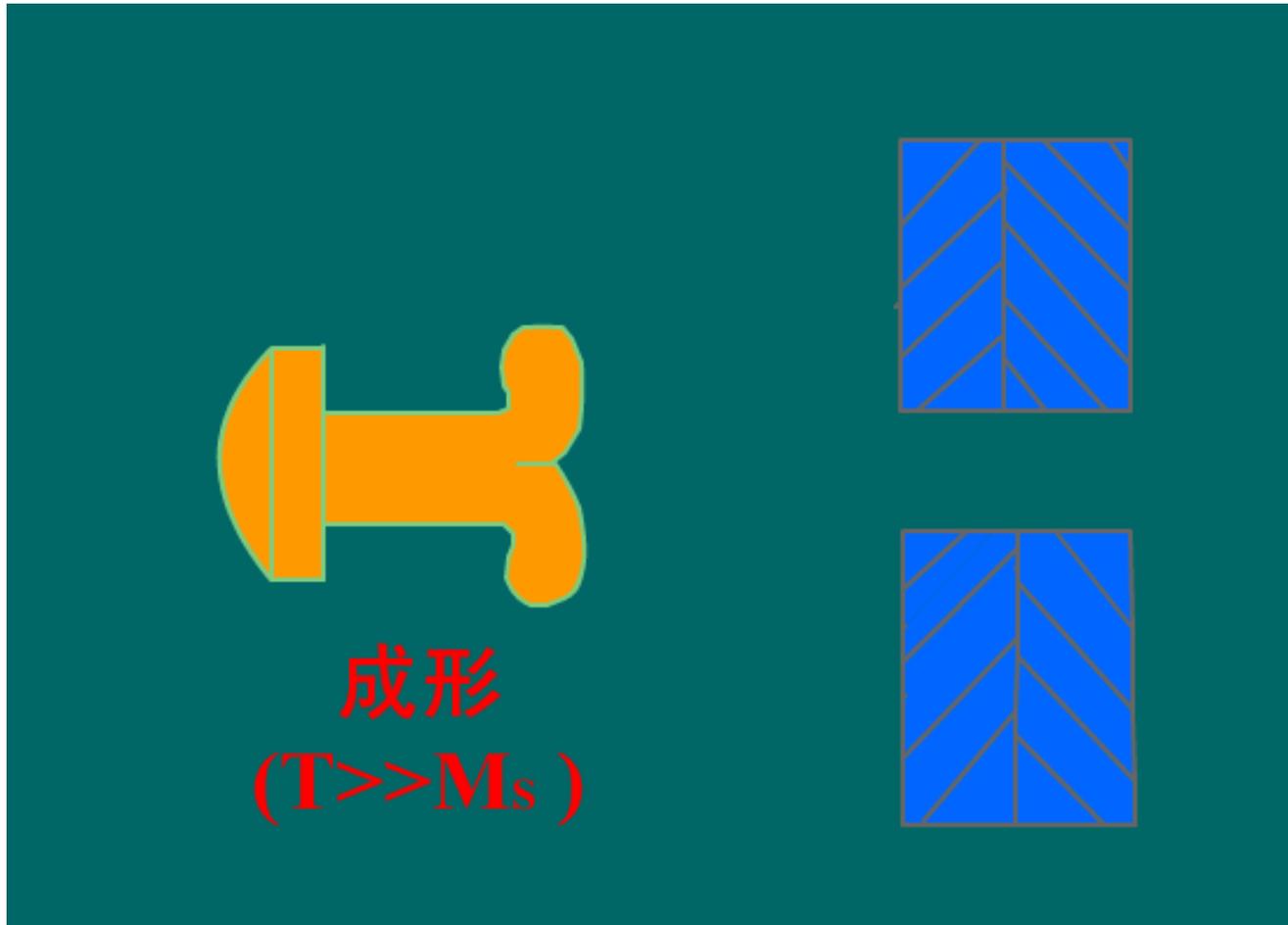


(c) 牙刷

形状记忆合金的应用实例

## 七、工程设计练习

怎样用形状记忆合金铆钉将两块板铆接？



## 八、本节小结

- **形状记忆效应**—合金处于低温相时变形，加热到临界温度（逆相变点）通过逆相变恢复其原始形状，称之为形状记忆效应。包括单程记忆效应、双程记忆效应、全程记忆效应。
- **形状记忆原理** — 形状记忆合金中的马氏体片，可以随温度的降低而长大，随温度的升高而弹性缩小，这种特殊的马氏体被称为热弹性马氏体。热弹性马氏体逆相变时能够完全地恢复到和相变前形状一样的母相状态
- **常用形状记忆合金**：Ti-Ni 系、Cu 系、Fe 系
- **应用**：工程，临床医学，日常生活...

THE END

## 九、一道课后思考题

如何用形状记忆合金管接头连接两段管道？