

目 录

绪论	1
第一章 晶体结构	5
§ 1.1 晶体结构的周期性 晶胞	5
§ 1.2 晶面与晶面指数	9
§ 1.3 晶系 布喇菲晶胞 对称性	11
§ 1.4 倒格子	16
§ 1.5 简单的晶体结构	19
§ 1.6 各元素的晶体结构类型与点阵常数	21
第二章 晶体中的原子结合	33
§ 2.1 结合力的普遍性质	33
§ 2.2 结合力的类型与晶体分类	37
§ 2.3 离子晶体的结合力与结合能	41
§ 2.4 原子晶体的结合力	47
§ 2.5 分子晶体的结合力	50
§ 2.6 元素的结合能	58
第三章 晶体中的原子热振动	61
§ 3.1 晶体中原子的微振动 声子	61
§ 3.2 晶体的热力学函数	66
§ 3.3 爱因斯坦模型	69
§ 3.4 德拜模型	70
§ 3.5 一维晶格的振动	76
§ 3.6 晶体的非线性振动与热膨胀	83
第四章 晶体中的缺陷与运动	87
§ 4.1 晶体缺陷的主要类型	87
§ 4.2 热缺陷数目的统计计算	91
§ 4.3 晶体中的扩散定律	93
§ 4.4 扩散的微观机构	96
§ 4.5 位错的滑移	99
第五章 晶体中的电子状态	102
§ 5.1 金属中的自由电子状态	103
§ 5.2 电子在周期场中运动的波函数	112

§ 5.3	准自由电子近似法	116
§ 5.4	紧束缚近似法	125
§ 5.5	电子在晶体中的速度与电流密度	130
§ 5.6	晶体中电子由外加力场所产生的加速度及有效质量	131
§ 5.7	导体、绝缘体与半导体的区别	132
第六章	金属与合金	137
§ 6.1	金属元素与非金属元素的结构	137
§ 6.2	合金的结构	142
§ 6.3	金属的能带结构	147
§ 6.4	金属中的霍耳效应	151
§ 6.5	金属与合金的电阻	153
第七章	半导体	159
§ 7.1	半导体的结构和特性	159
§ 7.2	电子和空穴的统计分布	163
§ 7.3	半导体的电导率与霍耳系数	167
§ 7.4	$p-n$ 结的整流作用	169
§ 7.5	晶体三极管的放大作用	171
第八章	固体的磁性	173
§ 8.1	原子的磁矩	173
§ 8.2	抗磁性	175
§ 8.3	顺磁性	178
§ 8.4	铁磁性	184
第九章	超硬材料	189
§ 9.1	金刚石的特性与用途	189
§ 9.2	人造金刚石的合成方法	191
§ 9.3	大颗粒人造金刚石的合成	192
§ 9.4	金刚石与石墨的结构	193
§ 9.5	石墨变金刚石的结构转化机理	199
§ 9.6	加触媒促使石墨转变为金刚石的机理	204
*§ 9.7	碳的相图与金刚石的合成条件	212
*§ 9.8	金刚石晶粒的形成和长大与升温升压的关系	215

注：在章节标题前面有“*”号标记的是用小字排印的选学内容。

绪 论

固体是一种重要的物质结构形态,与基本粒子、原子核、原子、分子等一样,是当前物理学中主要的研究对象之一。固体物理学是研究固体的结构和组成粒子(原子、离子、电子等)之间相互作用与运动的规律并从而阐明其性能与用途的科学。固体可以分为两大类,即晶体和非晶体。晶体是由原子(或离子、分子等)按一定的周期排列而成的。非晶体内部原子的排列则没有明确的周期性,例如玻璃就是一种非晶体。目前固体物理学的研究对象主要是晶体。我们在以后的叙述过程中,提到固体时,如无特别指明,都是指晶体。

固体物理在近代尖端科学技术中占有很重要的地位。目前尖端科学技术的发展,正把人类对自然的控制推向前所未有的高度。星际航行开始由幻想变为现实,原子能的应用、生产过程的全盘自动化等都正在顺利实现,喷气技术、计算技术、无线电电子技术和激光技术等都在飞速发展,这些尖端技术的发展需要大量的、多种多样的新材料、新器件。这些新材料和新器件利用了固体各方面的性质,包括固体的力学、热学、电磁学、光学等性质,以及在极低温、超高压等特殊条件下固体中的各种性能。显然,没有固体物理的崭新发展,没有对各种固体中复杂的物理规律的深刻认识,这些新材料和新器件就不可能产生,尖端技术也就不能顺利发展。

不仅尖端技术的发展需要固体物理,若干工业技术(例如冶金、电机、机械等)的发展和革新也离不开固体物理。此外,人民物质文化生活中的很多方面,如邮电通讯、无线电广播、电视、照明、建筑,直到一般日常生活用品,都和固体物理有密切的关系。所

以，为了在本世纪内实现四个现代化，就必须迅速地发展固体物理。

固体物理学包括的内容很多，而且正在蓬勃发展，固体电子学是其中之一。由于电子学技术飞跃发展的要求，以及对固体电子现象研究深入的结果，二十多年来，先后创造了半导体晶体管、铁氧体元件、新型光电元件、低温固体量子放大器、固体激光器等等日新月异的固体电子器件，它们成了今天各项尖端技术发展革新的基础。在对固体的物理规律更深入一步认识的基础上，在固体器件进一步发展和大量生产的条件下，逐步出现了国防电子技术、计算技术、雷达与电视技术、邮电通讯技术、自动化技术的固体元件化。固体电子学的发展，依赖于半导体物理、磁学、固体发光、低温物理、晶体学等分支学科的最新研究成果。为了加速发展固体电子学，必须对固体物理中上述若干分支大力加以发展。

固体物理的另一个重要的领域是金属物理。金属与合金早已是工业发展的基础。同时，金属材料在今天又是尖端技术中所不可缺少的。例如，在超音速飞行、火箭、洲际导弹、人造卫星等方面都要求具有特殊性能的合金。

此外，电介质物理、高压物理、高分子物理及固体理论等对发展尖端技术也有很重要的作用，也需要大力开展这方面的工作。

固体物理各分支的发展，要求对固体物理的基本问题进行更深入的研究。对非晶态和固体表面的研究过去注意得不够，现在已引起了广泛的注意。当前，固体物理学发展到了一个新的阶段，主要研究固体中粒子间结合力的一些综合而特殊的性质和各种激发态，从而更加深刻地以微观观点阐明固体的性质和用途，是发展材料科学的基础。概括起来，当前固体物理学的发展，可以分为下列几个大方向：

1. 结合力、激发态及其能谱；

• 2 •

2. 微观结构与相变机理;
3. 特殊条件(高温、高压、低温、强磁场、强辐射)下固体的性质与变化规律;
4. 非晶态物理;
5. 表面物理。

固体的结构和性质与其组成粒子间结合力和运动的规律有密切关系。一定的运动状态就有一定的能量。各种激发态的运动就有一系列的能量状态,组成所谓的能谱。电子运动的能谱称为电子能谱;与晶格振动有关的能谱称为声子谱;还有其他各种准粒子的元激发谱。能谱的研究说明了各种物理现象发生的原因,同时也是各种实际应用的指南。只有对能谱的深入研究,才能深入了解固体内部微观运动的规律,从而为发展新技术、新材料开辟新途径。

固体的微观结构与相变机理的研究,是固体物理学中基础性的工作。固体的特性和结构常常随外界条件的变化而逐步变化,并可发展到产生突变,即所谓相变。相变是固体内粒子间结合力和运动的规律发生突变而引起的。研究这种微观运动状态的突变规律和条件,对深入了解相变的本质十分必要,具有很重要的理论意义和实际意义。同时,非完整晶体的结构,特别是杂质、结构缺陷对物理性能和微观运动状态的影响,仍然是当前深入研究的重要课题。

研究固体在各种特殊条件下的性质,大大扩充了固体物理学的研究范围,发现了许多新现象、新规律和新用途。例如,在高温高压条件下,我们可以把石墨改变成金刚石,从而导致人造金刚石合成工业的产生。在一定的低温条件下,有些导体的电阻将突然消失而变成超导体。超导现象的发现开拓了超导技术的新领域。地球的内部是处于高温高压状态,研究地球内部物质的高温高压

状态和状态变化规律，是发展地球物理的重要基础。在国防尖端科学技术中也提出了很多固体在高温高压和强磁场、强辐射作用下产生的问题，需要加以研究解决。

长期以来，固体物理学的研究对象主要是晶体。近年来，逐步走向研究偏离完整晶体的缺陷，又走向研究大范围内无规则排列的非晶态。这是固体物理学中内容很广，理论与实际意义都很大的一个新领域。

表面物理是最近十几年才发展起来的。它的研究范围是固体表面几个原子层。这一薄层的原子既受到体内的束缚，又受到环境的影响，其结构、成分和性质与体内不同。表面物理的研究成果对冶金、石油化工、电子技术、计算机技术等工业部门以及新材料、新器件的研制都具有很大的影响。

由以上所述可知，固体物理学的内容很丰富，发展很快，在发展尖端科学技术上起着重大的作用。因此，很需要培养这方面的人才，大力发展这方面的研究事业，为社会主义革命和社会主义建设服务。我国解放以来，固体物理的研究事业已有了很大的发展，并取得了很大的成绩。今后，在毛泽东思想伟大红旗的指引下，在华主席为首的党中央领导下，必将不断地得到发展，不断地为实现四个现代化作出更大的贡献。

第一章 晶体结构

本章首先从晶体结构的周期性出发,来阐述完整晶体中离子、原子或分子的排列规律。然后,简略地阐述一下晶体的对称性与晶系的特征,介绍一下倒格子的概念。

§ 1.1 晶体结构的周期性 晶胞

从X射线研究的结果,我们知道晶体是由离子、原子或分子(统称为微粒)有规律地排列而成的。晶体中微粒的排列按照一定的方式不断地作周期性的重复,这种性质称为晶体结构的周期性。这是晶体的基本特征,非结晶物质(无定形物质)一般就没有这种特征。

晶体中微粒重心,作周期性的排列所组成的骨架,称为晶格。微粒重心的位置,称为晶格的格点(或称结点),这些格点的总体,称为点阵,如图 1.1 所示。

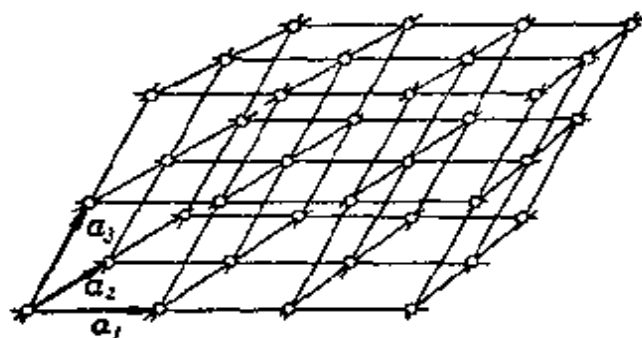


图 1.1 晶格

整个晶体的结构,可以看作是由格点沿空间三个不同方向,各按一定的距离周期性地平移而构成的。每一平移的距离,称为周期。在一定的方向上有着一定的周期;不同方向上的周期不一定相同。

由于晶格的周期性,我们可以在其中选取一定的单元,只要将它不断重复地平移,其每次的位移为 a_1 , 或为 a_2 , 或为 a_3 , 就可以得出整个晶格。 a_1, a_2, a_3 是代表重复单元的三个棱边之长与取向

的矢量，称为平移矢量。这样的重复单元称为晶胞。它具有以下两个特性：

(1) 它们平行地堆积在一起，可以充满整个晶体；

(2) 在任何两个晶胞中相对应的点上，晶体的物理性质相同。

设 \mathbf{r} 为晶胞中任意一处的位置矢量， Q 代表晶体中的任一物理量，则

$$Q(\mathbf{r}) = Q(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) \quad (1.1)$$

其中 n_1, n_2, n_3 是整数。这个公式表示一个晶胞中任意一处 \mathbf{r} 的物理性质，同任意另一晶胞中相对应处的物理性质相同。

晶胞和平移矢量可以有各种不同的选取方法，其结果都可以给出完全一样的晶格。在固体物理学中，常常选取体积最小的晶胞，称为元胞。它的格点只在顶角上，内部和面上都不包含有其他格点。这样由于每一个格点为八个元胞所共有，所以它对一个元胞的贡献只有八分之一。而每个元胞有八个顶角，故每个元胞平均只含有一个格点(如图 1.1 所示)。构成元胞三边的三个平移矢量 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ ，称为基本平移矢量(有时称为基矢)。每种晶体，除了周期性外，还有它自己的特殊对称性。为了同时表明对称的特征，在结晶学中往往选取体积较大的晶胞，其格点不只是在顶角上，而且可以在体心或面心上。例如，属于结晶学中立方晶系的体心立方晶胞，除顶角上有原子外，还有一个原子在立方体的中心，故称体心，如图 1.2(a) 所示。这样每个体心立方晶胞平均含有两个等效的格点。由图可见，我们也可以以 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为基矢来选取元胞。立方晶胞的棱边称为晶轴，每边之长 a 称为晶格常数或点阵常数，有时也称为晶胞常数。设 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ 为晶轴坐标的单位矢量，则体心元胞的基矢可以表达如下：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

它代表的元胞如图 1.2(a)所示。这种元胞的体积可证明为

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

即为原来晶胞体积的二分之一。原来晶胞含有两个原子，故新取的元胞只含有一个原子。

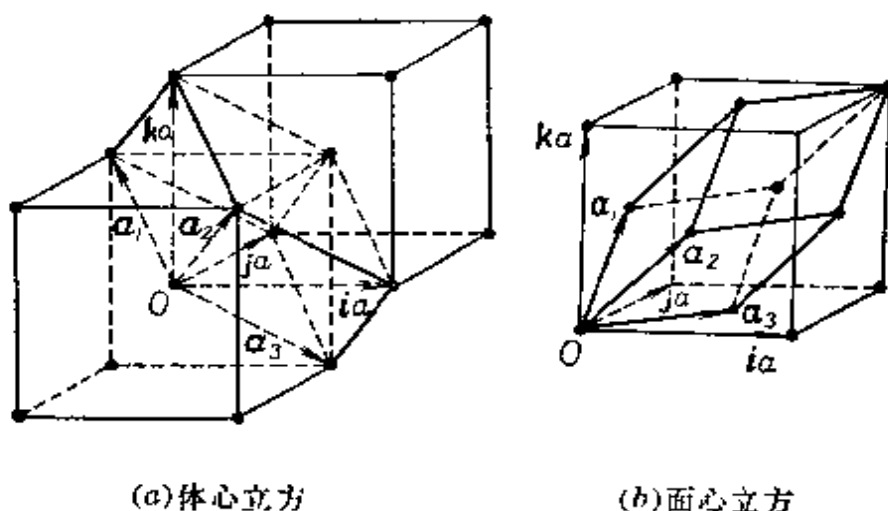


图 1.2 元胞的取法

图 1.2(b) 中所示的是面心立方结构。这里除顶角上有原子外，六个面的中心处尚有六个原子，故称面心立方。每个面为两个相邻的晶胞所公有，于是每个面心原子只有二分之一是属于一个晶胞的，六个面心原子有效地属于这个晶胞的只有三个，而八个顶角原子有效地属于这个晶胞的只有一个，因此面心立方晶胞平均包含四个原子。图中所取的最小元胞的基矢为

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(j+k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(k+i) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i+j) \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

其体积为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4}a^3$$

即等于原晶胞体积的四分之一。元胞中只包含一个原子。

若我们所研究的晶体完全由相同的原子构成, 则原子与晶格的格点重合, 而且每个格点周围的情况都一样, 这样的格子称为布喇菲(Bravais)格子。若晶体是由两种或两种以上的原子构成的, 且每种原子都各构成一种相同的布喇菲格子, 这些布喇菲格子又互相错开一定的距离, 则我们称此晶体的原子所形成的格子为复式格子。复式格子就是由若干相同的布喇菲格子相互位移套构而成的。例如第二章图 2.2 所示的氯化钠晶格, 其钠离子周围的情况与氯离子周围的情况不一样, 因为钠离子周围为氯离子, 而氯离子周围为钠离子, 因此它不是布喇菲格子。若只看钠离子, 它们构成面心立方格子; 同样, 氯离子也构成面心立方格子。两者的位置相互错开一些, 套构而成为复式格子。有时, 晶体虽然是由一种原子构成的, 但每个格点周围的情况并不一样, 也可能形成若干相同的布喇菲格子, 相互错开一定的距离, 这也是一种复式格子。例如金刚石、锗、硅等元素的晶体就是这样的一些典型晶体。金刚石的晶体结构如图 2.3 所示, 由于相邻两个碳原子价键的取向不同, 它们周围情况不同, 故金刚石结构是个复式格子, 由两个面心立方格子相互沿其空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。立方系的硫化锌(ZnS)也具有类似的结构, 其中硫和锌分别组成面心立方格

子而沿空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。这样的结构统称为闪锌矿结构。锑化铟、砷化镓等也是闪锌矿结构。

§ 1.2 晶面与晶面指数

空间点阵可以从各个方向被划分成许多组平行且等距离的平面点阵，如图 1.3 所示。这些平面点阵所处的平面称为晶面。晶面组一经划定后，所有格点应当全部包含在晶面组中而无遗漏。

为了描述晶面的方向，一般用密勒(Miller)指数 (hkl) 来标记。选择一组平移矢量 a, b, c 为坐标轴，如图 1.4 所示，设有一晶面与 a, b, c 轴交于 M_1, M_2, M_3 三点，截距分别等于

$$OM_1 = h'a = 3a$$

$$OM_2 = k'b = 2b$$

$$OM_3 = l'c = c$$

以 a, b, c 为单位，这三个截距 h', k', l' 可以用来表示晶面的指数。但若晶面与 a 轴平行，则 $h' = \infty$ 。为了避免用 ∞ ，密勒使用 h', k', l' 的倒数的互质整数比 (h, k, l) ：

$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h : k : l$$

来表示晶面。 (hkl) 称为晶面的密勒指数。例如，图 1.4 中所示的晶面 $M_1M_2M_3$ ，其密勒指数为

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : 1 = 2 : 3 : 6$$

这种晶面称为 (236) 面。凡是与它平行的晶面，都是用相同的指数来表示。图 1.5 中标出了晶体中一些晶面的密勒指数。由图中可

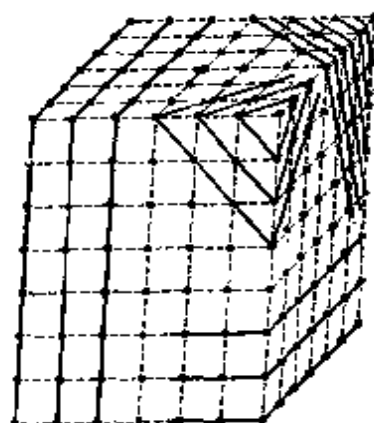


图 1.3 晶面组

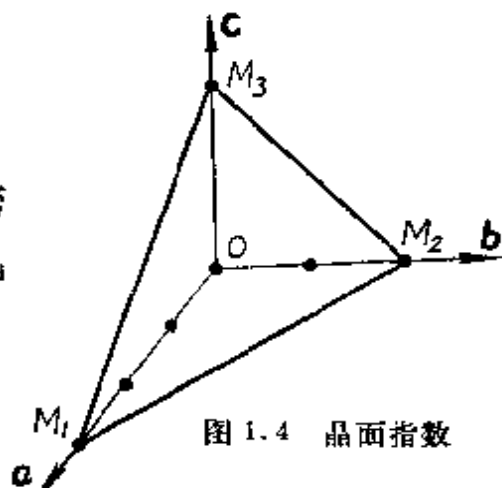


图 1.4 晶面指数

以看出,密勒指数简单的晶面,如 (100) , (110) 之类,它们面上的原子聚集的密度较大,而晶面间的距离也较大。这是因为每个原子

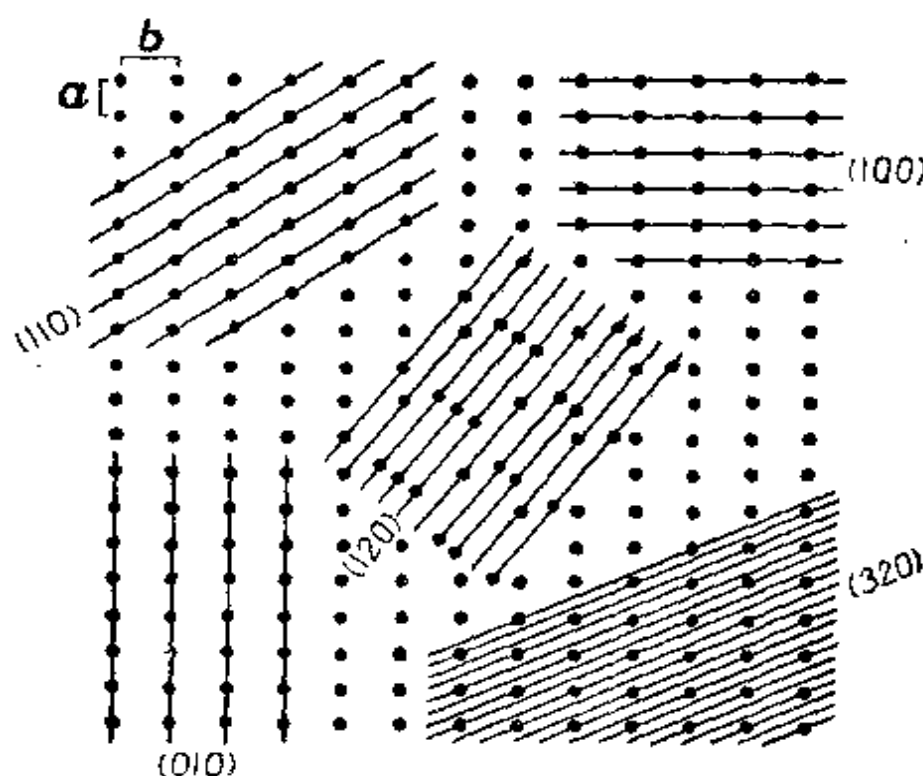


图 1.5 晶面指数与面间距

所占的体积在一定的结构上是一定的,在面间距大的晶面上,原子的面密度必然大。微粒在晶体的平衡位置,相应于结合能最低的位置,因此它们的排列要采取尽可能紧密的方式。我们可以用一个微粒周围最近邻的微粒数,来表示晶体中粒子排列的紧密程度,这个数称为配位数。体心立方晶体的配位数为 8,面心立方晶体的配位数为 12。

原子聚集密度较大的晶面,它们之间的距离较大,结合力较弱,因而较易分裂开,这样的晶面称为解理面。

假如一个晶面在对原点为负的方向与轴相截,也就是说截距是负数时,则相应的晶面指数是负的,并且在该指数上写上一负号来表示,例如 $(h\bar{k}l)$ 。一个立方晶体的立方体表面的密勒指数为 (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$,以及 $(00\bar{1})$ 。图 1.6 给出了一

个立方晶体的某些重要晶面的密勒指数。

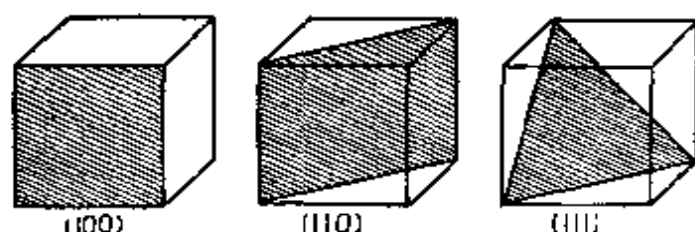


图 1.6 在一个立方晶体内某些重要晶面的密勒指数

晶胞内各轴间互相平行的晶面以及在空间位向性质相同，即晶面间距和晶面上原子的分布完全相同的晶面同属于一晶面族。例如，立方晶体中晶胞的六个面具有相同的位向性质，因此同属于一个晶面族。晶面族以大括号 $\{hkl\}$ 的指数表示。在立方晶体中：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}\bar{1})$$

$$+ (1\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$$

在立方晶体中，常用 $[hkl]$ 表示垂直于晶面 (hkl) 的方向的指数。例如， a 轴方向的指数为 $[100]$ ， $-b$ 轴方向的指数为 $[0\bar{1}0]$ ，垂直于 (111) 晶面方向的指数为 $[111]$ 。

§ 1.3 晶系 布喇菲晶胞 对称性

晶格的晶胞可以用其平行六面体的三边之长 a, b, c 及交角 α, β, γ 来表示，如图 1.7(a)所示。根据边长及其交角的不同，晶格的晶胞有七种不同的形状。按照晶胞形状的不同，可以把晶体分为七类，称为七个晶系。这七个晶系的名称叫：立方晶系、六方晶系、四方晶系、三方晶系、正交晶系、单斜晶系、三斜晶系。它们的形状见图 1.7 所示。每一晶系，根据其晶胞的面中心或体中心上包不包含格点，又可分为一种或几种类型。例如，立方晶系的晶胞又可分为简单立方、体心立方、面心立方三种类型。按照这样划

分,七个晶系的晶胞又可分为 14 种类型的晶胞,称为布喇菲晶胞。其形状与名称列在图 1.7 中。这七个晶系晶胞的特征及其对称性,列在表 1.1 中。

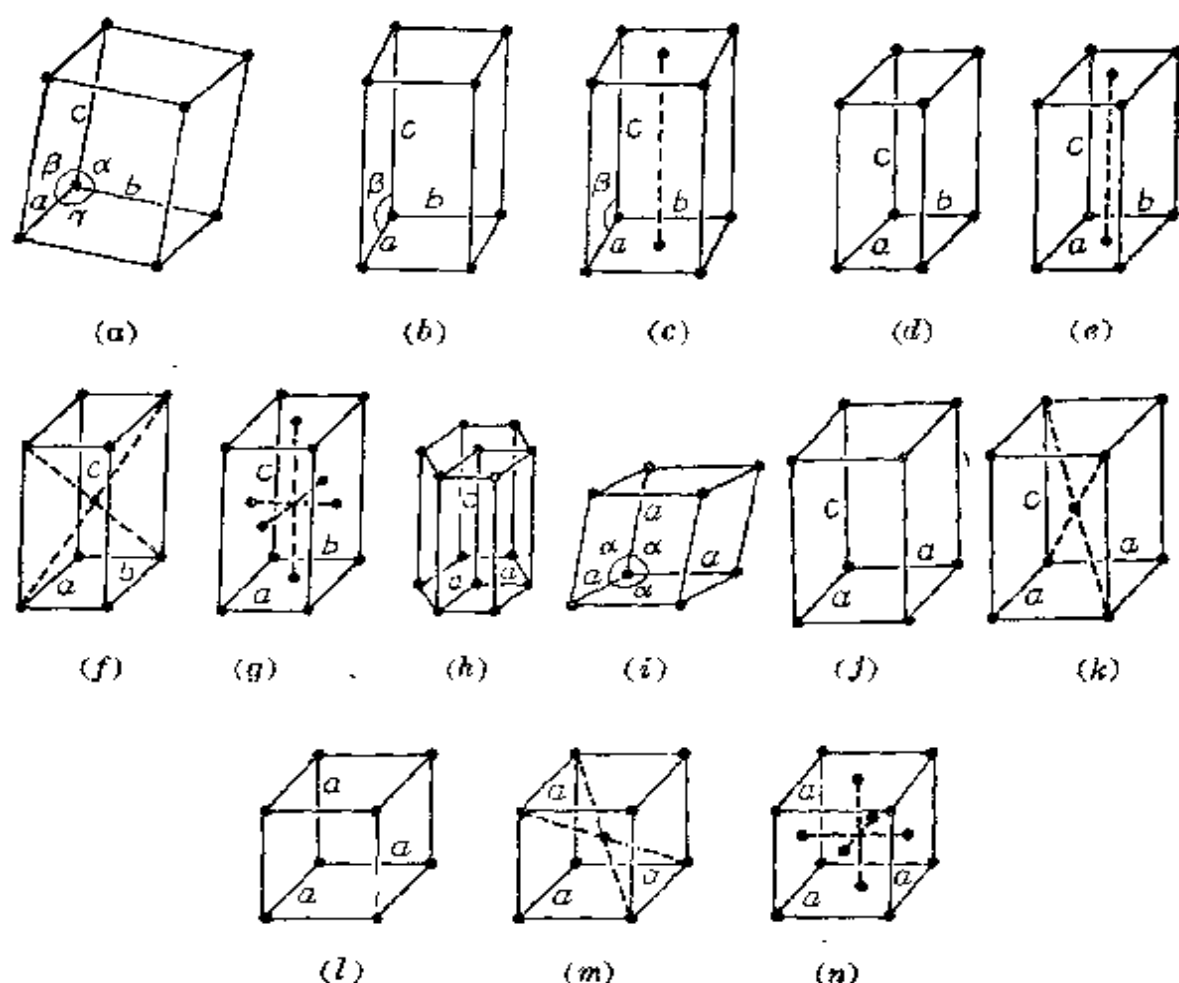


图 1.7 14 种布喇菲晶胞

(a)简单三斜; (b)简单单斜; (c)底心单斜; (d)简单正交; (e)底心正交; (f)体心正交; (g)面心正交; (h)六方; (i)三方; (j)简单四方; (k)体心四方; (l)简单立方; (m)体心立方; (n)面心立方

晶体具有一定的对称性。晶体的对称性,就是指晶体经过某些对称操作后仍能回复原状的特性。例如,可以绕定点或定轴旋转一定的角度而回复原状,或者经一定的平面反映而复原等。基本的对称操作为旋转与反映。对称操作所依赖的几何要素,如点、线、面等,称为对称元素。例如,旋转所依赖的轴,称为旋转轴或对

表 1.1 晶系的特征

晶 族	晶 系	晶 胞 的 特 征	基 本 的 对 称 元 素
高 级	立 方	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	具有四个 3 次对称轴
中 级	六 方	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	具有一个 6 次对称轴
	四 方	$a=b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	具有一个 4 次对称轴
	三 方	$a=b=c,$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	具有一个 3 次对称轴
低 级	正 交	$a\neq b\neq c,$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	具有三个互相垂直的 2 次对称轴或两个互相垂直的对称面
	单 斜	$a\neq b\neq c,$ $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta>90^\circ$	具有一个 2 次对称轴或一个对称面
	三 斜	$a\neq b\neq c,$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	既无对称轴, 也无对称面

称轴；反映所依赖的面叫镜面或对称面。一个晶体如绕一轴旋转 $360^\circ/n$ ($n=1, 2, 3, 4, 6$) 后能回复原状, 则我们称此晶体具有 n 次对称轴。例如, 我们可以立方晶系的四条空间对角线作转轴, 每转 $120^\circ=360^\circ/3$ 就能复原, 故我们称它具有四个 3 次对称轴。图 1.8 详细地表示出一个立方晶体的对称元素。图中: (a) 表示出和立方体表面平行的三个对称面, (b) 表示出立方体中的六个对角对称面, (c) 表示出一个四次对称轴, (d) 表示出一个 3 次对称轴, (e) 表示出一个 2 次对称轴, (f) 表示出立方体的十三个对称轴, 其中 4 次对称轴三个, 3 次对称轴四个, 2 次对称轴六个。表 1.1 中所列的七个晶系, 以立方晶系的对称性最高, 称为高级晶族; 六方、四方、三方晶系次之, 称为中级晶族; 正交、单斜、三斜又次之, 称为低级晶族。

以下对晶体的对称性再作一些简要的介绍, 更详细的分析可

以在有关的专门书籍中查到。

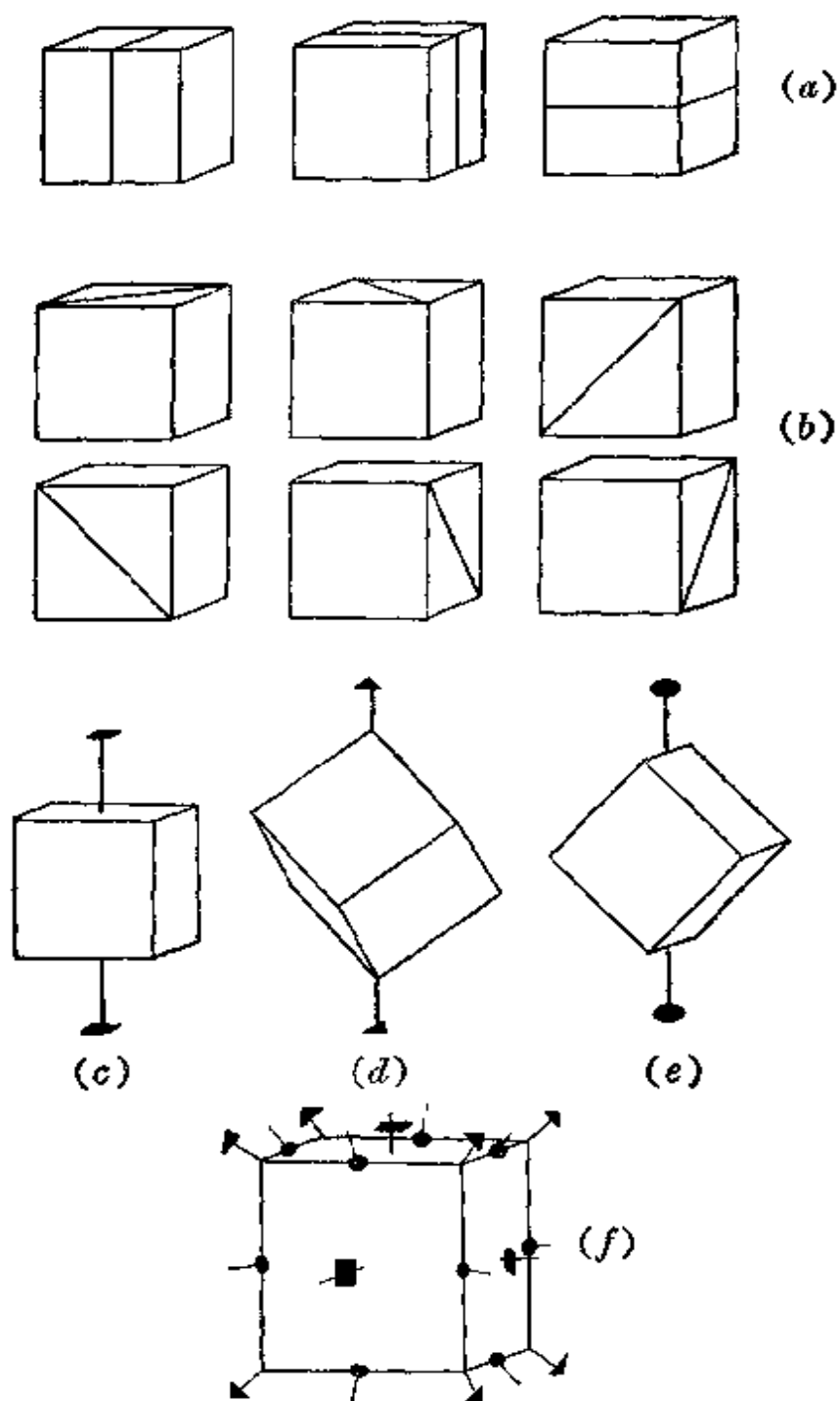


图 1.8 立方晶体的对称元素

晶体的对称操作,除了上面已提到的旋转与反映两种外,尚有象转、倒反和旋转倒反三种。前两种是基本的,后三种可由前两种

联合运用而得到。

旋转操作中的 n 次对称轴用 C_n 表示。在晶体中由于受到晶体周期性的限制, 只能有 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 这五种旋转对称轴, C_5 和 $n > 6$ 的对称轴不存在。这个规律称为晶体的对称性定律。

反映和镜面都用 σ 来表示。水平镜面用 σ_h 表示, 垂直镜面用 σ_v 表示。

象转是旋转与反映的复合对称操作。一晶体如果沿某一轴旋转 $360^\circ/n$, 同时对垂直于此轴的一水平镜面 σ_h 进行反映后能复原, 则我们称此晶体具有 n 次象转轴, 用 S_n 来表示。象转操作也用 S_n 表示, 所以 $S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n$, 这表示象转是旋转与反映的复合操作。

倒反是使晶体进行 $r \rightarrow -r$ 的操作, 此处 r 是晶体中任意一点以结点作参考的位置矢量。如果一晶体经过倒反操作后能复原, 则我们称它具有对称中心。倒反以符号 I 表示, 对称中心用符号 i 表示。倒反实际上就是二次象转(S_2)这一特殊的对称操作 (即旋转 $360^\circ/2 = 180^\circ$ 后进行反映), 所以 $I = S_2 = \sigma_h C_2$ 。

旋转倒反就是旋转某一定的角度后又进行倒反的复合操作。一晶体如沿某一轴旋转 $360^\circ/n$, 并进行倒反的复合操作后能复原, 则我们称它具有 n 次反轴, 并以 \bar{n} 表示。显然, 晶体的反轴也只能有 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 五种。 \bar{n} 和 S_n 之间不是相互独立的, 两者之间有关系: $\bar{1} = S_2 = I, \bar{2} = S_1 = \sigma, \bar{3} = S_6, \bar{4} = S_4, \bar{6} = S_3$ 。

在以上所述的对称元素中, 只有 $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6, \sigma, i$, 及 S_4 八种是独立的, 其他都不是独立的。这是因为 \bar{n} 与 S_n 之间不是相互独立的, 而 S_n 中只有 S_4 是独立的, 其他都不独立, 因 $S_1 = \sigma, S_2 = I$, 另外, 还可证明, 具有 S_3 轴的晶体一定有 C_3 轴, S_6 相当于 C_3 加上 i 。上述八种独立的对称元素组合起来, 就可以得到代表晶体多面体外形的 32 种宏观对称类型, 如表 1.2 中所列的。

表 1.2 晶体中的 32 种宏观对称类型

符号	符 号 的 意 义	对 称 类 型	数目
C_n	具有 n 次旋转对称轴	C_1, C_2, C_3, C_4, C_6	5
i	对称中心	i	1
σ	对称面(镜面)	σ	1
C_{nh}	除具有 n 次轴外, 还具有与轴垂直的水平对称面; h 代表水平的意思	$C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	4
C_{nv}	除具有 n 次轴外, 还具有通过该轴的垂直对称面; v 代表垂直的意思	$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	4
D_n	具有 n 次轴及 n 个与之垂直的 2 次轴	D_2, D_3, D_4, D_6	4
D_{nh}	h 的意义同前	$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	4
D_{nd}	d 表示在 D_n 中还有一个平分两个 2 次轴间夹角的对称面	D_{2d}, D_{3d}	2
S_n	具有 n 次象转轴	$S_4, S_6 = C_{3i}$	2
T	具有四个 3 次轴和三个 2 次轴 (四面体的对称性)	T	1
T_h	h 的意义同前	T_h	1
T_d	d 的意义同前	T_d	1
O	具有三个互相垂直的 4 次轴及六个 2 次轴、四个 3 次轴	O, O_h	2
共 计			32

§ 1.4 倒 格 子

我们在这一节里将介绍一下倒格子的概念, 它在解决有关固体问题中, 特别在能带论中是很重要的。

设一晶格的基矢为 a_1, a_2, a_3 , 若另一格子的基矢 b_1, b_2, b_3 与它们有如下的关系

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} =1 & i=j \\ =0 & i \neq j \end{cases} \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (1.4)$$

则我们称以 $(\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3)$ 为基矢的格子, 是以 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 为基矢的正格子的倒格子。 \mathbf{b}_i 与 \mathbf{a}_j 之间的关系又可写为

$$\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\Omega} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\Omega} \quad (1.5)$$

其中 $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ 是正格子元胞的体积。将 \mathbf{a}_i 与 \mathbf{b}_i 交换后, 上列的关系式仍然成立。

由上式显然可知, \mathbf{b}_1 、 \mathbf{b}_2 及 \mathbf{b}_3 分别垂直于 $(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ 平面、 $(\mathbf{a}_3, \mathbf{a}_1)$ 平面及 $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$ 平面。由(1.5)式, 可得倒格子元胞的体积为

$$\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \frac{[(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)]}{\Omega^3}$$

应用公式

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C})\mathbf{B} - (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})\mathbf{C}$$

得

$$(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_2]\mathbf{a}_1 - [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \cdot \mathbf{a}_1]\mathbf{a}_2 = \Omega \mathbf{a}_1$$

因此

$$\Omega^* = (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \cdot \frac{\mathbf{a}_1 \Omega}{\Omega^3} = \frac{1}{\Omega} \quad (1.6)$$

这就是说, 正格子元胞的体积 $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ 与倒格子元胞的体积 $\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ 互为倒数。

倒格子中任一格点的位置, 可以用矢量

$$\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$$

来表示, 其中 h_1, h_2, h_3 为正负整数, 包括零在内。我们可以证明, \mathbf{K}_h 与正格子中密勒指数为 (h_1, h_2, h_3) 的晶面正交。如图 1.9 所示, 晶面族 (h_1, h_2, h_3) 中最靠近原点的晶面 ABC 在基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 上的截距为 $\mathbf{a}_1/h_1, \mathbf{a}_2/h_2, \mathbf{a}_3/h_3$ 。由图中可以看出,

$$\mathbf{CA} = \mathbf{OA} - \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{a}_1}{h_1} - \frac{\mathbf{a}_3}{h_3}$$

$$\mathbf{CB} = \mathbf{OB} - \mathbf{OC} = \frac{\mathbf{a}_2}{h_2} - \frac{\mathbf{a}_3}{h_3}$$

两矢量都在 ABC 平面上。很容易证明

$$\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{CA} = (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)$$

$$\cdot \left(\frac{\mathbf{a}_1}{h_1} - \frac{\mathbf{a}_3}{h_3} \right) = 0$$

$$\mathbf{K}_h \cdot \mathbf{CB} = (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3) \cdot \left(\frac{\mathbf{a}_2}{h_2} - \frac{\mathbf{a}_3}{h_3} \right) = 0$$

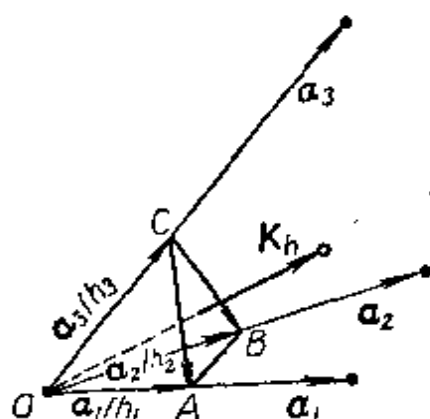


图 1.9 倒矢 \mathbf{K}_h 和晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的关系

故 \mathbf{K}_h 与平面 ABC 或晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交。这说明，倒格子中的一个格点(由 \mathbf{K}_h 表示)可以代表正格子中的一组平行晶面。我们还可证明，这一组平行晶面的面间距等于倒格矢 \mathbf{K}_h 长度的倒数。

由图 1.9 可以看出，晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 等于由原点到平面 ABC 的垂直距离，也就是等于截距 a_1/h_1 在平面法线方向 $\mathbf{K}_h/|\mathbf{K}_h|$ 上的投影，即

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{a_1}{h_1} \cdot \frac{\mathbf{K}_h}{|\mathbf{K}_h|} = \frac{a_1 \cdot (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)}{h_1 |\mathbf{K}_h|} = \frac{1}{|\mathbf{K}_h|} \quad (1.7)$$

由以上的讨论可知，倒格子中的格点与正格子中的晶面族有一一对应的关系，亦即倒格点的位置矢量 $\mathbf{K}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 代表正格子中晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的法线方向，而其长度 $|\mathbf{K}_h|$ 代表此晶面族的面间距。我们知道，晶格中的任一族晶面，只要它的法线方向与面间距为已知，则这一族晶面就完全确定了。因此，一族晶面可以用它的倒格子格点的位置矢量来表示。从这一点可以看出引入倒格子概念的重要性。在以后要讲的能带论中，也需用到倒格子这个概念。

§ 1.5 简单的晶体结构

最简单最典型的晶体结构为：面心立方点阵，体心立方点阵和密排六方结构。现分述如下：

1. 面心立方点阵 面心立方点阵的单位晶胞如图 1.10 所示。如果把原子看成是硬球形，则点阵的实际形状如图 1.11 所示。晶胞中每个顶角上和每面的中心上都有一个原子。晶胞中棱

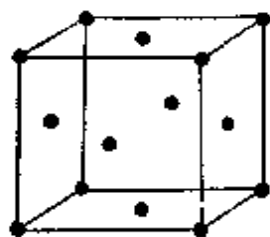


图 1.10 面心立方点阵的晶胞

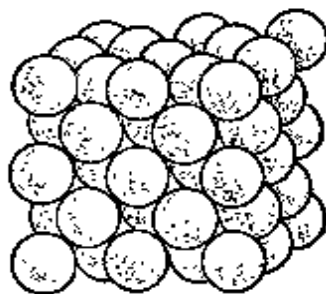


图 1.11 面心立方点阵

边的长度称为点阵常数，以埃(\AA)为单位($1\text{\AA} = 10^{-10}$ 米)。在立方点阵中只有一个点阵常数 a 。点阵常数并不是原子间的最近距离。

在面心立方点阵中，最近原子间距离 $d = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 。原子间距是指近邻原子中心间的距离。如铝， $a = 4.041\text{\AA}$ ，而 $d = 2.86\text{\AA}$ 。

点阵中和某一个原子相邻的原子数称为配位数。配位数常以某一个原子最近邻的原子数来计算；但也有将距离稍远一点的次近邻原子数计算在内，不过此时要分别标明。在面心立方点阵中每一原子的配位数为 12。晶胞内原子所占的体积和晶胞总体积之比称为点阵内原子致密度。面心立方点阵的原子致密度为 0.74。

具有面心立方点阵结构的金属有： γ -Fe，铜，银，金，铅，铝， β -Ni， β -Co，铂，钯，铟和铯等。

2. 体心立方点阵 体心立方点阵的晶胞如图 1.12 及图 1.13 所示。在晶胞的每一个顶角上有一个原子，在晶胞的中心也

有一个原子。在体心立方点阵中最近的原子间距为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$ ；配位数为 $8+6$ ，这表示最近邻原子数为 8，次近邻原子数为 6。原子的致密度为 0.68，小于面心立方点阵的致密度。

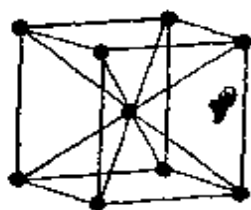


图 1.12 体心立方点阵的晶胞

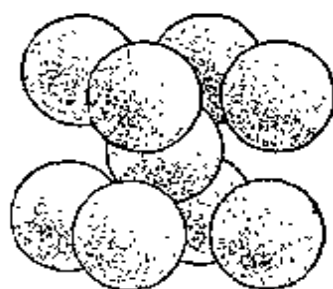


图 1.13 体心立方点阵的晶胞

具有体心立方点阵结构的金属有： α -Fe, δ -Fe, α -Cr, 铬, 钼, 钨, 钽, 铌和钠等。

3. 密排六方结构 密排六方结构的晶胞如图 1.14 和图 1.15 所示。它的点阵常数有二，即六方面(底面)的边长 a 和两底

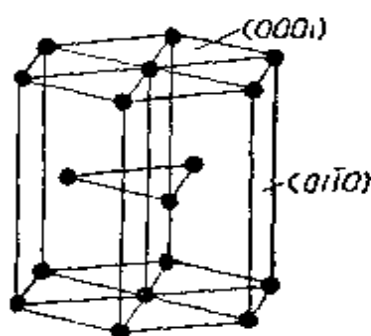


图 1.14 密排六方结构的晶胞

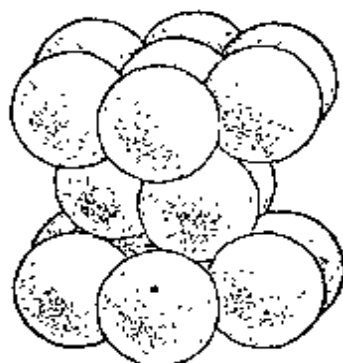


图 1.15 密排六方结构的晶胞

面间的距离(高度) c 。当 c/a 值为 1.633 时，结构内的原子是真正密集地排列着的，但一般六方结构的金属，其 c/a 值在 1.57 与 1.64 之间。密排六方结构中原子间距为

$$d = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

当 $c/a = 1.633$ 时， $d = a$ ； $c/a > 1.633$ 时， $d < a$ ； $c/a < 1.633$ 时， $d < a$ 。

当 $d = a$ 时，结构内原子的配位数为 12，原子的致密度为 0.74，

与面心立方点阵原子的致密度相同。当 $d \neq a$ 时, 配位数为 $6+6$ 。

密排六方结构的致密度虽和面心立方点阵的相同, 但是它们的原子堆积的方式不同, 如图 1.16 所示。在密排六方结构中, 以

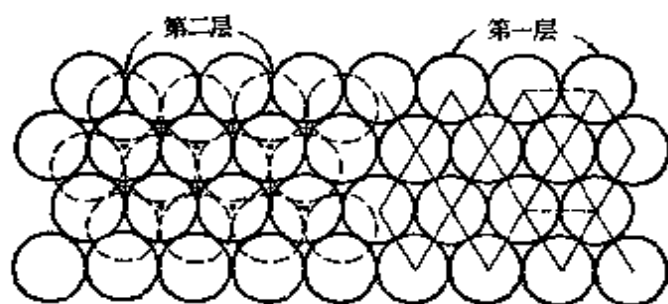


图 1.16 密排六方结构和面心立方点阵
内原子的堆积方式

- 第三层的中心——密排六方结构
- 第三层的中心——面心立方点阵

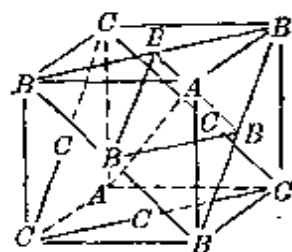


图 1.17 ABC 堆
积层与面心立
方晶胞的关系

底面作为第一层 (A), 在第一层的原子空隙中心堆上第二层原子 (B), 第三层原子中心又重复第一层 (A) 的原子中心。因此堆积方式为 $ABABAB\cdots$ 。与六方结构比较, 面心立方点阵以 (111) 面为第一层原子 (A), 在其原子空隙中心堆以第二层原子 (B), 第三层原子中心不和第一层的原子中心重复, 而是位于第二层的原子空隙中心, 同时又是第一层原子的空隙中心处, 因此将第三层原子用 C 表示, 第四层原子的中心与第一层 (A) 的重复, 因此它的堆积方式为 $ABCABC\cdots$, 如图 1.17 及图 1.18 所示。

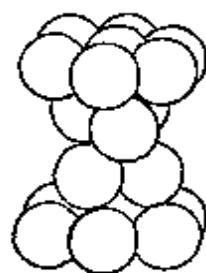


图 1.18 面心立方点
阵中原子的
堆积模型

§ 1.6 各元素的晶体结构类型与点阵常数

为了便于查考, 我们把各元素的晶体结构类型、配位数、点阵常数、原子间距以及当配位数为 12 时的原子直径列入表 1.3 中。数值的单位为 kx , 注意 $1\text{kx} \equiv 1.002037\text{\AA}$ 。因此, 单位 kx 与 \AA 差不多。

表 1.3 各元素的晶体结构类型与有关数据

元 素	I 主 族						I 副 族		
	Li		Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au
结 构 类 型	体心立方	面心立方	密排六方	体心立方	体心立方	体心立方	面心立方	面心立方	面心立方
配 位 数	8	12	12	8	8	8	12	12	12
点 阵 常 数 a	3.5023 (20°C)	4.395 (-195°C)	3.08(0) 4.81(8) (-195°C)	5.333 ± 0.005	5.687 (24°C)	6.067 (-100°C)	3.6074 (18°C)	4.0779 (25°C)	4.0704 (25°C)
原子间距	d_1	3.0331 (20°C)	3.108 (-195°C)	3.708 (20°C)	4.618	4.925 (24°C)	5.254 (-100°C)	2.5508 (18°C)	2.8835 (25°C)
	d_2	—	3.08(0) (-195°C)	—	—	—	—	—	—
当配位数为12 时的原子直径	3.13	3.12 (室温)	—	3.83	4.76	5.07	5.41 (-100°C)	2.883	2.878

表 1.3 (续 1)

元 素	II 主 族						II 副 族	
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Zn	Cd	Hg
结 构 类 型	密排六方 c/a -1.5682(0)	密排六方 c/a -1.62354	面心立方 密排六方 (450°C以上) c/a -1.638	面心立方	体心立方	密排六方 c/a 1.8563(1)	密排六方 c/a 1.8858(8)	简单菱方
配 位 数	6+6	6+6	12	12	8	6+6	6+6	6
点阵常数	a	2.2810(5)	3.2030	5.56	3.98	6.07(5)	5.01(5)	2.9731
	c	3.5771(4) (18°C)	5.2002 (25°C)	—	6.52	—	4.9368(5) (25°C)	5.6069(4) (25°C)
原子间距	d_1	2.2211	3.1906	3.93	3.98	4.29(6)	4.34(3)	2.9731
	d_2	2.2811 (18°C)	3.2030 (25°C)	—	3.99	—	—	3.2872 (25°C)
当配位数为 12 时的原子直径	2.25	3.20	3.93	—	4.48	2.748	3.042	3.10

表 1.3 (续 2)

元 素	I 主 族				II 副 族			
	Al	Ga	In	Tl	Sc	Y	La	
结 构 类 型	面 心 立 方	晶胞含 8 个原子的 正交点阵 $a:b:c=$ 1:0.99868:1.69257	面心正方 c/a =1.075	α -Tl 密排六方 c/a =1.5984	β -Tl 体心立方	密排六方 c/a =1.585	密排六方 c/a =1.588	β -La 面心立方 =1.613
配 位 数	12	—	4+8	6+6	8	12	6+6	12
点阵常数	a	4.5167	4.5893	3.4496	3.874	4.532	3.66(3)	3.75(4)
	b	4.5107	—	—	—	—	—	—
	c	7.6448	4.9371 (26.5°C)	5.5137 (18°C)	—	—	5.23	6.06(3)
原子间距	2.8576 (25°C)	每个原子具有 1 个邻原子: 2.43(7) 2 个邻原子: 2.70(6)	3.24	3.4010	3.3550 (262°C)	3.2046	3.59(5)	3.72(7)
	—	每个原子具有 1 个邻原子: 2.73(6) 2 个邻原子: 2.79(6)	3.37	3.4496	—	—	3.30	3.75(4)
当配位数为 12 时的原子直径	2.80~ 2.85(8)	2.7	3.14	3.42	—	3.20	3.62(9)	3.741
								3.745

表 1.3 (续 3)

元 素	IV 主 族						
	C		Si	Ge	Sn	Pb	
结 构 类 型	金 刚 石	石 墨	金刚石型结构	金刚石型结构	灰锡金刚石型结构	白锡正立方 $c/a=0.5446$	面心立方
配 位 数	4	—	4	4	4	4+2	12
点阵常数	a	3.5597 (19°C)	5.4199 (20°C)	5.6461 (20°C)	6.4781 (室温)	5.8197	4.9401 (25°C)
	c	—	—	—	—	3.1749 (25°C)	—
原子间距	d_1	1.5414	2.3469	2.4449	2.8051	3.016	3.4932
	d_2	—	—	—	—	3.175	—
当配位数为 12 时的原子直径	—	—	2.67	2.79	3.16	—	3.49

表 1.3 (续 4)

元 素	IV 副 族							
	Ti		Zr		Hf		Th	
结 构 类 型	α -Ti 密排六方 $c/a=1.5873$	β -Ti 体心立方	α -Zr 密排六方 $c/a=1.592$	β -Zr 体心立方	α -Hf 密排六方 $c/a=1.587$	β -Hf 高温结构可能 为体心立方	在1400°C 以上为体 心 立 方	
配 位 数	6+6	8	6+6	8	6+6	—	12 8	
点阵常数	a	2.9444	3.2998 (300°C)	3.222	3.61 (867°C)	3.20(0)	5.0769 (26.2°C)	4.11 (1450°C)
	c	4.6737	—	5.129	—	5.07(7)	—	—
原子间距	d_1	2.8897	2.8577 (500°C)	3.168	3.126 (870°C)	3.139	3.59	3.56 (1450°C)
	d_2	2.9444	—	3.222	—	3.200	—	—
当配位数为12 时的原子直径	2.93	—	3.19	—	3.17	—	3.59	—

表 1.3 (续 5)

元 素	主 族				副 族			
	P (金属型)	As	Sb	Bi	V	Nb	Ta	Pa
结 构 类 型	正 交 $a=3.31$ $b=4.38$ $c=10.50$	菱 方 结 构	菱 方 结 构	菱 方 结 构	体 心 立 方	体 心 立 方	体 心 立 方	体 心 正 方 $c/a=0.825$
配 位 数	3+3	3+3	3+3	3+3	8	8	8	8+2
点阵常数	$a=4.151$ $\omega=53^{\circ}49'$	$a=4.49762$ $\omega=57^{\circ}6'19''$ (25°C)	$a=4.7364$ $\omega=57^{\circ}14'13''$ (25°C)		3.0338 (25°C)	3.2941 (25°C)	3.2959 (25°C)	3.917
	$u=0.452$	$u=0.466$	$u=0.474$		—	—	—	3.232
原子间距	2.508(6)	2.899	3.1050		2.6273	2.8528	2.8543	3.206
	3.146(5)	3.357	3.4740		—	—	—	3.232
当配位数为 12 时的原子直径	—	3.228	3.64		2.71	2.94	2.94	—

表 1.3 (续 6)

表 1.3 (续 7)

元 素	VII			副 族		Re	
	α -Mn			β -Mn	Tc		
结构类型	单位晶胞(边长 8.894kX)含有 58 个原子的复杂立方结构。在体心立方中每结点聚有 29 个原子。结构内含有四类原子: X, A, D_1 和 D_2 , 各占不同体积。X 占最大, D_2 占最小。X 原子周围有 4A 和 12 D_2 原子, 外层为 D_1 原子。原子坐标未准确测定			单位晶胞含有 20 个原子的复杂立方结构, 晶胞边长为 6.308kX, 在不同距离处, 总配位数为 12 每原子(第一类)在: 2.365 处有 3 个邻原子 2.530 处有 3 个邻原子 2.671 处有 3 个邻原子 2.675 处有 2 个邻原子 每原子(第二类)在: 2.530 处有 2 个邻原子 2.615 处有 2 个邻原子 2.659 处有 2 个邻原子 2.671 处有 2 个邻原子 2.675 处有 2 个邻原子	密排六方 $c/a = 1.604$ $a = 2.729$ $c = 4.379$ $d_1 = 2.693$ $d_2 = 2.729$	密排六方 $c/a = 1.614(8)$ $a = 2.755(3)$ $c = 4.449(3)$ $d_1 = 2.734(9)$ $d_2 = 2.755(3)$	
点阵常数							
原子间距	邻 子 数	邻原子 类 型	距 离	邻 子 数	邻原子 类 型	距 离	当配位数为 12 时的原子直径
	D_2 原子			D_1 原子			
	1	D_2	2.24	1	D_2	2.45	
	2	D_2	2.38	1	A	2.49	
	1	D_1	2.45	2	D_2	2.51	
	2	D_1	2.51	2	D_2	2.56	
	2	D_1	2.66	6	D_1	2.67	
	2	A	2.69	1	A	2.96	
	1	X	2.71	A 原子			
	1	A	2.89	3	D_1	2.49	
	X 原子			3	D_2	2.69	
	12	D_2		1	X	2.82	
	4	A	2.71	3	D_2	2.89	
			2.82	3	D_1	2.96	

表 1.3 (续 8)

元 素	VIII 族										
	Fe		Co		Ni	Rn	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
结 构 类 型	α -Fe 体 心 立 方	γ -Fe 面 心 立 方	α -Co 密排六方 c/a =1.623	β -Co 面 心 立 方	面 心 立 方	密排六方 c/a =1.5824	面 心 立 方	面 心 立 方	密排六方 c/a =1.579	面 心 立 方	面 心 立 方
点阵常数	a	2.8605 (20°C)	3.649 (950°C)	2.502	3.5169	2.7003	3.796	3.883	2.7298 (20°C)	3.831(2)	3.9161
	c	—	—	4.061	—	4.273 (20°C)	—	—	4.3104 (20°C)	—	—
原子间距	d_1	2.4773	2.580 (950°C)	2.492	2.501	2.6448	2.684	2.7457	2.6700	2.709(1)	2.7691
	d_2	—	—	2.502	—	2.7003	—	—	2.7298	—	—
当配位数为 12 时的原子直径	2.54	—	2.50	2.50	2.49	2.67	2.68	2.75	2.70	2.709	2.77

表 1.3 (续 9)

元 素	稀 土 族														
	α -Ce	β -Ce	α -Pr	β -Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
结 构 类 型	密排六方 $c/a=1.62$	面 心立方	密排六方 $c/a=1.613$	面 心立方	六方 $c/a=3.227$	六方, 晶胞含有 9 个原子	体心立方	密排六方 $c/a=1.589$	密排六方 $c/a=1.589$	密排六方 $c/a=1.589$	密排六方 $c/a=1.580$	密排六方 $c/a=1.573$	密排六方 $c/a=1.580$	面 心立方	密排六方 $c/a=1.584$
配 位 数	6+6	12	6+6(7)	12	6+6	—	8	6+6	6+6	6+6	6+6	6+6	6+6	12	6+6
点阵常数	a	3.55	3.14(3)	3.562	5.151	3.648	3.614	4.573	3.628	3.585	3.589	3.557	3.523	5.468	3.509
	c	5.91	—	5.908	—	11.772	26.20	—	5.763	5.664	5.642	5.620	5.591	5.564	5.559
原子间距	d_1	3.63	3.63(7)	3.6337	3.642	3.619	—	3.960	3.562	3.508	3.500	3.480	3.468	3.866	3.439
	d_2	3.65	—	3.662	—	3.648	—	—	3.628	3.585	3.589	3.557	3.555	—	3.509
当配位数为 12 时的原子直径	3.64	3.63(7)	3.65	3.64	3.62	—	4.08	3.56	3.54	3.50	3.52	3.47	3.48	3.87	3.47

本章习题

1.1 试证体心立方格子和面心立方格子互为正、倒格子。

1.2 如果基矢 a, b, c 构成正交系, 证明晶面族 (hkl) 的面间距为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

1.3 用等体积的硬球堆积成体心立方结构和面心立方结构, 求证它们在这两种结构中的致密度分别为 0.68 及 0.74。

1.4 试证密集六方结构中, $\frac{c}{a} = 1.633$, 并证明它的致密度与面心立方结构的相同。

1.5 面心立方结构与密排六方结构中, 硬球的堆积方式有何不同?

1.6 试证: 在晶体中由于受到晶体周期性的限制, 只能有 C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 这五种旋转对称轴, C_5 和 $n > 6$ 的对称轴 C_n 不存在。

第二章 晶体中的原子结合

在前一章中,我们只讨论了晶体的几何结构,而没有涉及晶体是如何结合而成的。晶体中的原子(或离子、分子等)之所以能够结合成具有一定几何结构的稳定晶体,是由于原子之间存在着结合力,而这种结合力又与原子的结构有关。不同类型的原子之间,具有不同性质的结合力,因此可以想见,由于结合力性质的不同,晶体会具有一些不同类型的结合方式。本章着重介绍几种结合力的性质和几种典型的结合方式。

§ 2.1 结合力的普遍性质

晶体的结构和性能,主要决定于组成晶体的原子(或离子、分子等)的结构和它们之间的相互作用力与热运动。因此,分析和研究组成晶体的原子结构和它们之间的结合力与结合力的性质,是固体物理中最基本、最重要的问题之一。

尽管各种不同的晶体具有不同的结合力类型,但它们的结合力在定性上仍具有共同的普遍性质。这种普遍性表现为两原子间的相互作用力与相互作用能随原子间距离的变化,在定性上存在着共同的普遍规律,如图 2.1 所示。图 2.1(a)表示原子间相互作用力 f 随原子间距离 r 的变化规律。当两原子相距无穷远时,相互作用力为零。当两原子靠近时,原子间产生了吸引力,并随距离的缩短而增大。随着距离的继续缩短,到达 $r=r_m$ 时,吸引力最大。距离再缩短时,吸引力又逐渐减小,到达 $r=r_0$ 时,相互作用力等于零,此时达到平衡。 r_0 为平衡时的距离。当距离小于平衡距离 r_0 时,开始出现排斥力,并随距离的继续缩短而迅速增大。根据

以上的变化规律,我们可以想见,原子间的相互作用包含引力与斥力两部分。当两原子很靠近时,即 $r < r_0$ 时,斥力大于引力,总的作用为斥力。当两原子相距较远时,即当 $r > r_0$ 时,引力大于斥力,总的作用为引力。当两原子处于某一适当距离 r_0 时,引力和斥力相抵消,而达到平衡。

以 $u(r)$ 表示两原子间的相互作用能,则可以按下式计算相互作用力

$$f(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial r} \quad (2.1)$$

当 $r = r_0$ 时, $f(r_0) = 0$, 即

$$f(r_0) = -\left[\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = 0 \quad (2.2)$$

对应于能量的极小值,状态稳定。

当 $r = r_m$ 时,有效引力最大,即

$$\left[\frac{\partial f(r)}{\partial r}\right]_{r=r_m} = -\left[\frac{\partial^2 u(r)}{\partial r^2}\right]_{r=r_m} = 0 \quad (2.3)$$

对应于能量曲线的转折点。能量曲线的形状,见图 2.1(b)所示。

图 2.1 中所示的相互作用特性是一种普遍的规律,为各种晶体所共有。但必须注意,各种晶体的相互作用随距离的变化规律,虽然在定性上一致,但在定量上并不相同。

若晶体中两原子间的相互作用能 $u(r_{ij})$ 为已知,则我们可求出晶体的总相互作用能。 r_{ij} 为第 i 个原子与第 j 个原子之间的距离,第 i 个原子与晶体中所有其他原子的相互作用能为

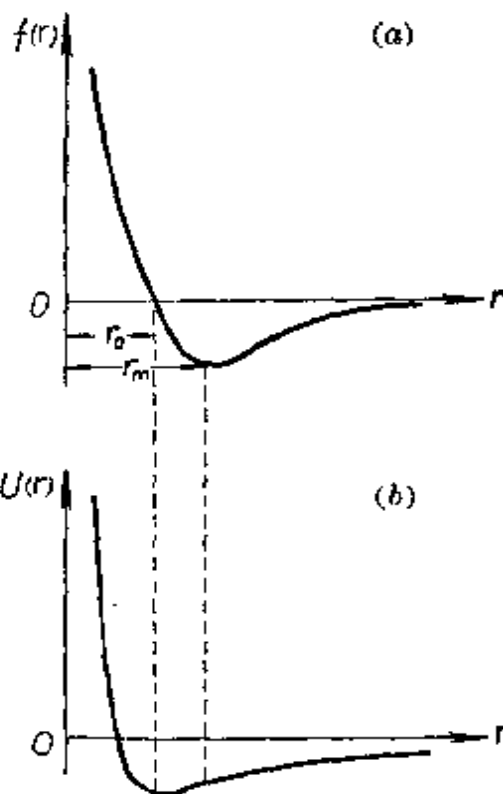


图 2.1 原子间的相互作用
(a) 相互作用力随原子间距的变化关系;
(b) 相互作用能随原子间距的变化关系

$$u_i = \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (2.4)$$

其中 N 为晶体的原子数, 求和时要除去 $j=i$ 的那一项。总相互作用能为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N u_i = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad i \neq j \quad (2.5)$$

上式中之所以出现因子 $\frac{1}{2}$, 是由于相互作用是在一对原子之间发生的, 求和出现两次。由于晶体中所包含的原子数 N 很大, 可以忽略表面效应, 故每个原子与晶体中所有其他原子的相互作用是相同的, 亦即 u_i 与 i 无关。因此, (2.5) 式可以写为

$$U = \frac{1}{2} N u_i = \frac{1}{2} N \sum_{j=1}^{N'} u(r_{ij}) \quad (2.6)$$

由上式算得的结果, 常常可以表达为相邻原子间距离 r 的函数 $U(r)$ 。这种总相互作用能, 又常称为晶体的结合能。以上仅是就如何由双原子之间相互作用的模型来计算结合能的。但在实际计算各种晶体的结合能时, 往往不一定能用双原子模型来进行计算, 而要分别采取不同的特殊方法来计算, 这将在以后的适当地方分别加以介绍。

当晶体的结合能 $U(r)$ 为已知时, 我们可以算出晶体的某些物理特性:

(1) 晶格常数 当质点结合成稳定的晶体时, 结合能 $U(r)$ 为极小。因此, 由 $U(r)$ 的极小条件

$$\left| \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (2.7)$$

解出 r_0 , 即得晶格常数 r_0 。

(2) 压缩系数 根据热力学, 晶体的压缩系数定义为

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.8)$$

其中 V 为晶体的体积, p 为压力。 p 与 U 的关系为

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.9)$$

所以

$$K = \frac{1}{k} = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \quad (2.10)$$

K 称为体弹性模量。当 $T=0\text{K}$ 时, 晶体的平衡体积为 V_0 , 在这情况下,

$$K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V=V_0} \quad (2.11)$$

(3) 抗张强度 晶体所能负荷的最大张力, 叫做抗张强度。负荷超过抗张强度时, 晶体会断裂。若晶体所受的张力使两原子之间距离正好在相互作用力曲线的极小值处, 即当 $r=r_m$ 时, 则所受的张力就达到了最大容许的程度, 超过此程度, 就使两原子间所受的张力超过了最大引力而分裂。设与 $r=r_m$ 对应的体积为 V_m , 则由(2.9)式可以算出抗张强度为

$$-p_m = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_m} \quad (2.12)$$

由(2.9)式可以看出, p 为 V 的函数, 当 $V=V_m$ 时, p 为极大, 故 p_m 又可由下式求出:

$$-\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = 0 \quad (2.13)$$

由此式可算出 V_m 的数值, 代入(2.9)式即可算出 p_m 。

一些晶体的结合能, 可粗略地用下式来表示:

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (2.14)$$

式中 A, B, m, n 为常数。上式中第一项为吸引能, 第二项为排斥

能。对于一些离子晶体, $m=1$, $n=9$; 对于一些金属, $m=1$, $n=3$; 对于其他类型的晶体, m 与 n 又有不同的数值。这说明对各种类型的晶体, 能量曲线的形状虽相似, 但在数量上并不相同。

必须注意, 上面讨论的只是在 $T=0\text{K}$ 的情形。当 $T \neq 0\text{K}$ 时, 我们尚需考虑到晶体中原子的热运动, 问题就要复杂得多。关于晶体中的原子热运动将在下一章讨论。

§ 2.2 结合力的类型与晶体分类

晶体的结合力可以分成几种基本类型。按结合力的性质, 晶体也可分成几种基本类型。现分别介绍如下。

1. 离子键和离子晶体

离子晶体的结合力, 称为离子键。当电离能较小的金属原子(例如碱金属与碱土金属元素的原子)与电子亲和能较大的非金属元素(例如卤素或氧族)的原子相互接近时, 前者放出最外层的价电子而形成正离子, 后者吸收前者放出的电子而变成满壳层的负离子。正负离子由于库仑引力而相互靠近。但当它们靠近到一定程度时, 根据泡利不相容原理, 两闭合壳层的电子云因重叠而产生排斥力。当吸引力和排斥力相等时, 就可以形成稳定的离子键。氯化钠晶体是典型的离子晶体, 如图 2.2 所示。钠离子 Na^+ 与氯离子 Cl^- 交错地排列在晶体的格点上。整个晶体呈电中性, 我们可以把整个晶体看作是一个大分子。一般离子晶体的特性是: 配位数较高, 硬度大, 熔点高, 电子的导电性弱, 高温时离子可以导电, 电导率随温度的增加而增加。离子键没有方向性和饱和性。

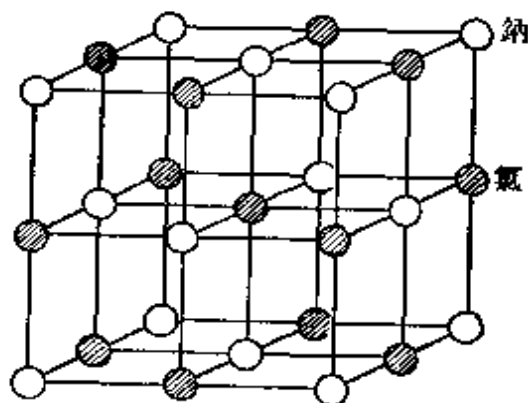


图 2.2 氯化钠结构

2. 共价键与共价晶体(原子晶体)

原子晶体的结合力称为共价键,故原子晶体又称为共价晶体。典型的共价键是氢分子 H_2 中两个氢原子之间的结合。两个氢原子相互靠近形成分子时,两个价电子集中在两原子核之间运动,为两个原子核所共有,且两电子的自旋相反。故共价键是由两原子之间一对自旋相反的共有电子形成的。具有代表性的共价晶体是金刚石,其晶体结构如图 2.3 所示。金刚石是由碳原子 $C(1s^2 2s^2 2p^2)$ 组成的,每个碳原子可以贡献出四个价电子与周围的

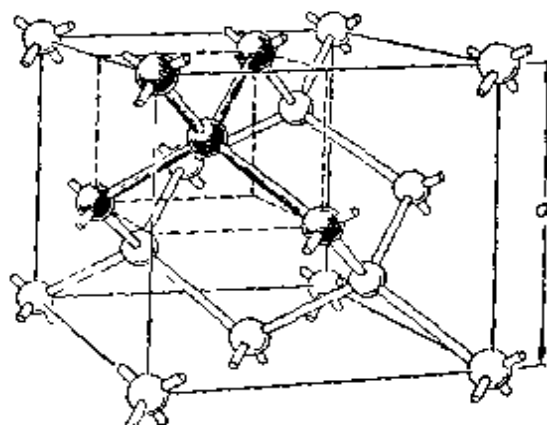


图 2.3 金刚石结构

四个碳原子形成四个共价键,从而形成正四面体结构。一个碳原子在中心,与它共价的四个碳原子在四个顶角上。中心的碳原子和四个顶角上的每一个碳原子都共有两个价电子,

因而总共形成四根键,图中的棒状线条即代表共价键。

重要的半导体材料,如锗、硅等,它们的原子都有 4 个价电子,形成晶体时,也具有和金刚石相同的结构。

共价晶体的结合力很强。这类晶体具有高力学强度、高熔点、高沸点和低挥发性。在低温时这类晶体的电导率很低,但当温度增加,或者加入杂质时,电导率将随之增加。

共价键具有方向性和饱和性,所以共价晶体的结构和性质与共价键的性质有密切关系。

3. 金属键与金属晶体

在金属晶体中,原子失去了它的部分或全部价电子而成为离子实。这些离开原子的价电子,不属于某一个离子实所专有,而为全体离子实所共有。金属键就是靠共有化价电子和离子实之间的

相互作用而形成的。

金属键没有饱和性和明显的方向性，故金属晶体一般按密堆积的规则排列，配位数高，密度大。金属的结合很牢固，有很高的硬度和高的熔点，导电和导热性能都很好。

4. 范德瓦耳斯键与分子晶体

分子之间的相互作用力，称为范德瓦耳斯引力。分子晶体的结构单元就是分子。分子晶体的结合力就是范德瓦耳斯引力，故称为范德瓦耳斯键。这种键没有方向性和饱和性，所以分子晶体的结构是按分子的几何因素来排列的。

由于范德瓦耳斯引力很弱，所以分子晶体的结合力很小，熔点很低，硬度也很小。

大部分有机化合物的晶体和 CO_2 、 SO_2 、 HCl 、 H_2 、 Cl_2 等，以及惰性气体元素氦、氩、氪、氙等在低温下形成的晶体都是分子晶体。

5. 氢键与氢键晶体

一个中性的氢原子通常只和一个另外的原子形成一个共价键。但在一定条件下，一个氢原子可以同时与两个电子亲和能大的、原子半径较小的原子(F、O、N等)相结合，这种结合力叫氢键。例如，甲酸二聚分子 $(\text{HCOOH})_2$ 的结构，由电子衍射法测得，如图2.4(a)所示。这时H原子同时与两个O原子结合，但与一个O原子结合得较强，用O—H表示，键长为 1.04\AA ；而与另一个O原

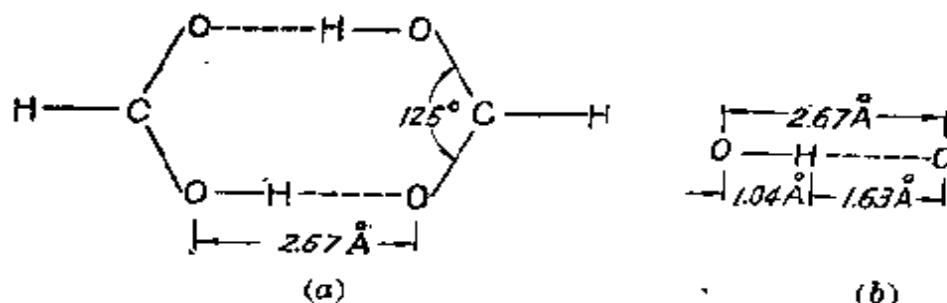


图 2.4 甲酸二聚分子的结构

子结合得较弱,用 $H\cdots O$ 表示,键长为 1.63\AA ;如图 2.4(b)所示。当一个氢原子同时与 X 原子和 Y 原子相结合,且与 X 原子结合得较强,而与 Y 原子结合得较弱时,其氢键可用符号 $X-H\cdots Y$ 表示。有时氢键专指 $H\cdots Y$ 的结合。一般认为氢键 $X-H\cdots Y$ 中, $X-H$ 基本上是共价键,而 $H\cdots Y$ 则是一种较强而有方向性的范德瓦耳斯键。

固体氟化氢 $[(HF)_n]$ 的链状结构,就是靠氢键来结合的,如图 2.5 所示。

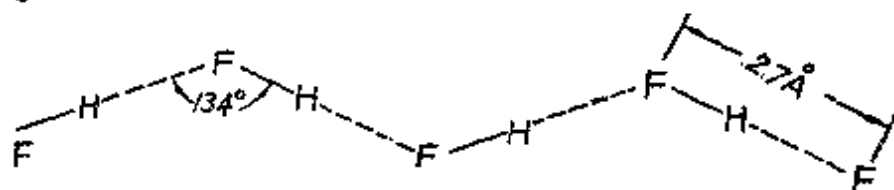


图 2.5 固体氟化氢的链状结构

冰的晶体和磷酸二氢钾晶体都是靠氢键把分子结合起来的。

6. 混合键型晶体

对大多数晶体而言,它们的键并不单纯属于上述五种之一,而属于综合性。也就是说,有很多晶体存在着混合键。例如,与金刚石一样是由碳元素组成的石墨,见图 2.6,每个原子的三个价电子与周围三个原子的结合,属于共价键性质,三个价电子差不多分布在同一平面上而使晶体呈层状,每一层上的共价键组成一大片六角形的平面蜂巢状结构,第四个价电子则较自由地在整个层内活动,具有金属的性质,而层与层间则以范德瓦耳斯引力相结合。所以,像石墨这样的晶体,是具有复杂的混合键的,它既有共价键的性质,也有金属键和范德瓦耳斯键的性质。又例如,合金在大多数情形下,也具有复杂的混合键,并且键的性质还随合金成分的变化而变化。

从上面的讨论,我们可以看出,组成晶体的原子之间相互作用性质的不同,就决定了晶体有不同的性质和结构。同时,我们还可

以看出,晶体的结合方式与组成原子的结构有关。一般说来,周期表左边元素的原子容易失去价电子而形成正离子,右边元素的原子容易捕获电子而形成负离子,故周期表中左右两端的元素化合时,往往形成离子晶体。单独由周期表左边元素的原子组成晶体时,由于价电子容易脱离原子而成为共有化电子,便形成金属。周期表右端惰性气体原子的电子壳层是充满了的,既不容易失去电子,也不容易捕获电子,而呈电性中和。故这类原子形成晶体时,靠范德瓦耳斯引力来结合,所以属于分子晶体。

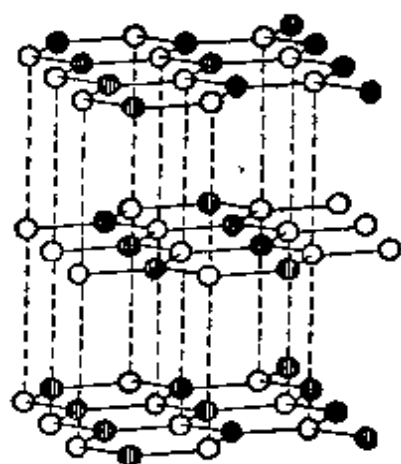


图 2.6 石墨结构

我们将在以下的各节中,对离子晶体、原子晶体和分子晶体的结合力问题进一步加以讨论。至于金属晶体的情形,将在第六章中再作详细讨论。

§ 2.3 离子晶体的结合力与结合能

为简单起见,我们只讨论离子晶体的理想化模型,假定它是由带正电与负电的离子构成的,并且和惰性气体原子一样,每个离子的电荷分布都是球面对称的。这样,我们就可以假设离子之间的相互作用力主要是库仑力。当离子间的吸引力使晶体中离子间的距离缩小到一定程度后,由于离子间闭合壳层电子云的重迭而产生巨大的排斥力。离子之所以能结合成稳定的晶体,主要是这两种力相互作用的结果。此外,离子之间尚有范德瓦耳斯力等作用,但较小,在初步计算中可以略去不计,因而我们可以把离子晶体的结合能看作是各对离子相互作用能之和。下面我们先讲一对离子的相互作用能,然后再计算晶体的总结合能。

1. 两离子间的相互作用能

按库仑定律,一对正负离子之间的相互吸引的能量可写为

$$u(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r} \quad (2.15)$$

而相互吸引力为

$$f(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2} \quad (2.16)$$

其中 z_1, z_2 为两离子的价数, r 为两离子间的距离。

当一对离子靠近到一定距离时,排斥力将显著上升。玻恩假设排斥能与距离之间有如下的变化关系:

$$u(r) = \frac{b}{r^n} \quad (2.17)$$

其中 b 与 n 为常数,可由实验数据来确定。

把上述两种相互作用加起来,可得两离子间的相互作用能与相互作用力,它们分别是

$$u(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (2.18)$$

与

$$f(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{r^2} + \frac{nb}{r^{n+1}} \quad (2.19)$$

2. 离子晶体的结合能

设晶体中包含的离子有 N 个,则总相互作用能,即结合能可写为

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \quad (2.20)$$

其中 r_{ij} 为第 i 个与第 j 个离子之间的距离。由于晶体表面层内的离子数远少于整个晶体的离子数,我们可以忽略表面层内离子与内部离子所处情况的差别,则各离子与所有其他各离子之间的相互作用能相同。因此,(2.20)式可以写为

$$U = \frac{1}{2} N \sum_{j \neq 1}^N u(r_{1j}) \quad (2.21)$$

应用(2.18)式, 则有

$$U = -\frac{1}{2} N \sum_{j \neq 1}^N \left\{ \pm \frac{z_1 z_j e^2}{r_{1j}} - \frac{b}{r_{1j}^n} \right\} \quad (2.22)$$

括号中第一项的正负号, 由离子的电荷符号而定。如果两离子的电荷符号相同, 取负号; 如果两离子的电荷符号不同, 取正号。

设 r 为离子间的最短距离, 则上式中的 r_{1j} 可以表示为

$$r_{1j} = \alpha_j r$$

其中 α_j 由晶体的几何结构决定, 它表示第 1 个离子到第 j 个离子的距离为 r 的多少倍的倍数。用这种办法, 就可以把(2.22)式写为

$$U = -\frac{1}{2} N \left\{ \frac{z_1 e^2}{r} \sum_{j \neq 1}^N \left(\pm \frac{z_j}{\alpha_j} \right) - \frac{1}{r^n} \sum_{j \neq 1}^N \left(\frac{b}{\alpha_j^n} \right) \right\}$$

令

$$\sum_{j \neq 1}^N \frac{b}{\alpha_j^n} = B \quad (2.23)$$

对于只有两种离子的情形, 我们再令

$$z_1 \sum_{j \neq 1}^N \left(\pm \frac{z_j}{\alpha_j} \right) = \alpha z_1 z_2 \quad (2.24)$$

则得

$$U = -\frac{1}{2} N \left\{ \frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{r} - \frac{B}{r^n} \right\} \quad (2.25)$$

其中 α 称为马德隆(Madelung)常数, 可由晶体结构决定。例如, 对 NaCl 型的离子晶体, z_1 与 z_2 均等于 1, 故由(2.24)式可知

$$\alpha = \sum_{j \neq 1}^N \pm \frac{1}{\alpha_j}$$

其中正号代表正离子的贡献，负号代表负离子的贡献。经过计算可得 $\alpha = 1.75$ 。表 2.1 列出一些典型的 α 值，这些值是基于单位电荷的，并以最近邻的离子之间的距离为单位距离。

表 2.1 几种离子晶体的 α 值

晶 体 结 构	α
氯化钠 NaCl	1.747565
氯化铯 CsCl	1.762675
闪锌矿 ZnS (立方)	1.6381
纤锌矿 ZnS (六方)	1.641

若参数 B 与 n 为已知，则 U 便可以具体算出。实际上 B 与 n 不是相互独立的，可由平衡条件来决定。

平衡时， $r = r_0$ ，且

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = -\frac{1}{2}N \left\{ -\frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} \right\}_{r=r_0} = 0$$

由此得

$$B = \frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{n} r_0^{n-1} \quad (2.26)$$

只要知道了 r_0 与 n 之值，即可算出 B 。把上式代入(2.25)式，得出平衡时的结合能为

$$U_0 = -\frac{1}{2}N \frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{r_0} \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} \quad (2.27)$$

n 与离子间力有关，而弹性应力的的大小也与离子间力有关，因此 n 可以用体积弹性模量 K 来表示，而 K 可由实验得到，所以 n 、 U_0 及 B 都可由 K 的实验值来决定。由(2.10)式可知，平衡时的体弹性模量为

$$K = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V=V_0}$$

对于氯化钠型离子晶体， $V = N r_0^3$ ；对于其他结构的晶体， $V = \beta N r_0^3$ ，

其中 β 为与结构有关的常数。故一般有

$$K = \frac{1}{9N\beta r_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} \quad (2.28)$$

经过计算,并用(2.26)式后,得

$$K = \frac{\alpha z_1 z_2 e^2}{18\beta r_0^4} (n-1) \quad (2.29)$$

或

$$n = 1 + \frac{18\beta r_0^4}{\alpha z_1 z_2 e^2} K \quad (2.30)$$

α 与 β 可由晶体的几何结构算出, r_0 可由 X 射线实验测定, K 也可由实验得到, 故 n 可由这些实验数据按上式算出。对多数的离子晶体, n 在 5 与 9 之间。表 2.2 列出几种离子晶体的 K 和 n 的数值。

表 2.2 几种离子晶体的 K 和 n 的数值

晶 体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
$K(\times 10^{10} \text{ 帕})$	2.40	1.99	1.51	1.74	7.76
n	7.90	8.41	8.33	9.62	5.4

3. 马德隆常数的计算

我们现在以 NaCl 晶体为例来阐明 α 的计算方法。对于这种类型的晶体, z_1 与 z_2 均为 1。故由(2.24)式知

$$\alpha = \sum_{j \neq 1}^N \pm \frac{1}{a_j} \quad (2.31)$$

其中 + 号代表正离子的贡献, - 号代表负离子的贡献。若取某一负离子作为坐标的原点, 其他离子的坐标为 $n_1 r_0, n_2 r_0, n_3 r_0$; 其中 n_1, n_2, n_3 是正的或负的整数。这些离子到原点的距离为

$$r_0 \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$$

为简单起见, 其位置用 (n_1, n_2, n_3) 来表示。位置为 $(1, 0, 0), (\bar{1},$

$0,0), (0,1,0), (0,\bar{1},0), (0,0,1), (0,0,\bar{1})$ 的六个正离子到中心负离子的距离都为 r_0 ，这六个正离子是中心负离子的近邻，用 100 来代表。其次近邻有十二个负离子，用 110 代表，它们到中心负离子的距离为 $\sqrt{2}r_0$ ，势能为 $12\frac{e^2}{\sqrt{2}r_0}$ 。对一些不同的 $n_1n_2n_3$ 组合与相应的势能如表 2.3 所示。

表 2.3 氯化钠型结构的静电能计算

$n_1n_2n_3$	类似的项数	到原点的距离	对势能的贡献(e^2/r_0)
100	6	$\sqrt{1}r_0$	$-6/\sqrt{1} = -6.000$
110	12	$\sqrt{2}r_0$	$12/\sqrt{2} = 8.485$
111	8	$\sqrt{3}r_0$	$-8/\sqrt{3} = -4.620$
200	6	$\sqrt{4}r_0$	$6/\sqrt{4} = 3.000$
210	24	$\sqrt{5}r_0$	$-24/\sqrt{5} = -10.730$
211	24	$\sqrt{6}r_0$	$24/\sqrt{6} = 9.800$
220	12	$\sqrt{8}r_0$	$12/\sqrt{8} = 4.244$
221	24	$\sqrt{9}r_0$	$-24/\sqrt{9} = -8.000$
222	8	$\sqrt{12}r_0$	$8/\sqrt{12} = 2.310$

我们现在用如下的办法来计算中心离子与其他离子的作用势能。由图 2.2 可以看出，在面中心的离子只有 $\frac{1}{2}$ 在此立方体内，这样的离子有 6 个；在边上的离子只有 $\frac{1}{4}$ 在立方体内，这样的离子有 12 个；在角上的离子只有 $\frac{1}{8}$ 在立方体内，这样的离子有 8 个。这些离子在立方体内的部分与中心离子的相互作用能为（利用表 2.3 的计算值）

$$\frac{e^2}{r_0} \left(-\frac{6.00}{2} + \frac{8.485}{4} - \frac{4.620}{8} \right) = -1.457 \left(\frac{e^2}{r_0} \right)$$

现将立方体每边之长加大一倍，即每边之长由 $-2r_0$ 到 $+2r_0$ ，此时位于 100, 110, 111, … 诸点的离子完全在立方体内；而 200,

210, 211, ... 诸点的离子则在面上; 220, 221, ... 诸点的离子在边上; 222, ... 诸点的离子在角上。此立方体内的离子与中心离子的相互作用势能为

$$\frac{e^2}{r_0} \left(-6.00 + 8.48 - 4.62 + \frac{3.00}{2} - \frac{10.73}{2} + \frac{9.80}{2} + \frac{4.24}{4} - \frac{8.00}{4} + \frac{2.31}{8} \right) = -1.75 \left(\frac{e^2}{r_0} \right)$$

故得 $\alpha = 1.75$; 按上述办法算下去, 可得更精确的计算值为 $\alpha = 1.747565$ 。

§ 2.4 原子晶体的结合力

我们已在 § 2.2 中指出, 原子晶体的结合力是由共价键形成的。现在来讨论一下有关共价键的特性, 这对了解原子晶体的结构与性质是很重要的。共价键的特性有二, 即饱和性与方向性, 现分别讨论如下。

1. 共价键的饱和性

共价键理论是根据海脱勒(Heitler)和伦敦(London)用量子力学处理氢分子问题所得的结果加以推广后发展起来的。根据他们处理氢分子的结果, 我们知道, 当两个氢原子靠近时, 如果它们的一对电子自旋相反, 就可以偶合生成一个共价键, 使系统的能量最低, 形成稳定的氢分子; 如果它们的一对电子自旋平行, 就不能偶合生成一个共价键, 也就不能形成稳定的分子。把这些结果加以推广, 我们就有:

(1) 如果原子 A 与原子 B 各有一个未成对的电子, 且自旋方向相反, 则可以偶合构成一个共价键, 称为共价单键。例如, H 与 Cl 可以共价单键结合成 HCl 分子, 因为 H 有一个未成对的 $1s$ 电子, Cl 有一个未成对的 $3p$ 电子, 故两者可以配对构成共价单键。

(2) 如果原子 A 与原子 B 各有两个或三个未成对的电子, 则

可以俩俩配对，构成共价双键或三键。例如，N原子的电子状态为 $1s^2 2s^2 2p^3$ ，其中的三个 $2p$ 电子分别处在 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 三个轨道上，是三个未成对的单电子，故两个N原子靠近时，能以共价三键的形式构成 N_2 分子。

(3) 如果A有三个未成对的电子，B只有一个未成对的电子，则A可以和三个B化合成 AB_3 分子。例如，N原子有三个未成对的电子，H原子只有一个，故N原子可以和三个H原子化合成 NH_3 分子。

(4) 一个电子与另一个电子配对以后，就不能再与第三个电子配对。例如，两个H原子各有一个未成对的电子，它们可以配对构成 H_2 分子，但不能再与另外的H原子化合成 H_3 分子。又例如，He原子中有两个电子，它们的自旋相反，已经配对，故He原子不能与H原子化合成 HeH 分子。同理也可知，两个He原子不能构成共价键。

因此，某一原子与其他原子化合时，能够形成的共价键数目有一最大值，决定于它所含有的未成对的电子数。这一特性，称为共价键的饱和性。

2. 共价键的方向性

共价键不仅有饱和性，而且有方向性。根据海脱勒和伦敦对 H_2 的处理可知，共价键的形成，一方面依赖于电子的配对，同时也依赖于电子云的重迭，两原子的电子云重迭愈大，结合能愈大，形成的共价键愈稳固。因此，共价键的形成，在可能范围内，一定采取电子云密度最大的方向，这就是它具有方向性的根源。当一个原子可以在几个方向与其他几个原子形成几个共价键时，键与键之间均有一定的夹角，正因为这些键有一定的方向性，故分子往往具有特殊的几何形状。例如N($1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$)原子中的三个 $2p$ 电子分别处于 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 三个轨道上，电子在一轨道上的电

子云分布不是球对称的,而是呈哑铃状,因此N原子中的三个 $2p$ 电子在三个轨道上的电子云分布主要集中在 x, y, z 三轴的方向上。我们知道,H原子的电子云是球对称的,当3个H原子与N原子结合成 NH_3 分子时,只有分别在 x, y, z 三轴方向上形成三个共价键,电子云的重迭才最大,键才最稳固。所以, NH_3 分子中有三个共价键,相互间的夹角接近于 90° 。

现在,我们来分析甲烷 CH_4 和金刚石的结构。实验证明, CH_4 中的C是四价的,共有四个 C—H 键,它们是完全等同的,且指向四面体的四个角,键间的夹角等

于 $109^\circ 28'$,如图 2.7 所示。C原子基态的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, 其中只有两个未成对的电子,只能形成两个共价键。但是,如果把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 态,则C原子的电子结构就变为 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,有四个未成对的

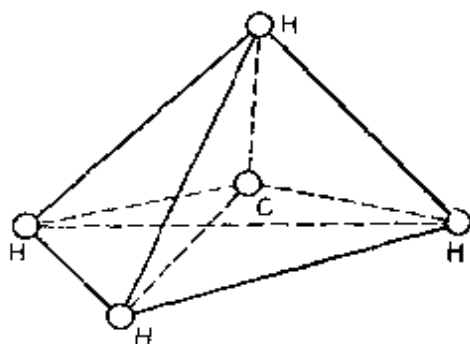


图 2.7 甲烷的结构

电子,可以形成四个共价键。这是可能的,因为C原子激发成四价后可以比没有激发时多形成两个共价键,多形成的键所放出的能量,要比从基态到激发态所需的激发能大,结果使系统更为稳定。这样就可以解释,为什么C原子可以与四个H原子形成四个共价键。但是,这样还不能解释甲烷的四面体结构,因为,在四个未成对的电子中有三个是 $2p$ 电子,另一个是 $2s$ 电子,所以它们形成的共价键将有所不同。三个 $2p$ 电子与三个H原子形成的三个共价键应当是互相垂直的,而由 $2s$ 电子形成的共价键则是没有方向性的,即H原子可以沿任何方向与 $2s$ 电子接近,都可以形成强度相同的共价键。这样仍不能解释 CH_4 中的四个 C—H 键为什么都是等同的,且相互间的夹角为什么都是 $109^\circ 28'$ 。为了解决这个问题,迫使我们假定在四价C的化合物中,成键的轨道不是纯粹的

$2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ，而是可能由它们“混合”起来重新组成四个新的等同轨道，其中每一个新轨道都含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$ 的成分，则 CH_4 的实验结构就可以得到解释。这样的新轨道叫做“杂化轨道”。根据以上的假设所发展起来的杂化轨道理论，不仅能很好地解释甲烷和金刚石的结构，而且还可以解释其他许多分子晶体和原子晶体的几何构型问题，因而是一种有效的理论。

§ 2.5 分子晶体的结合力

分子晶体的结合力就是范德瓦耳斯力。关于范德瓦耳斯力的本质，并不是一下就认识清楚的，而是经历了一段认识的发展过程。1912年葛生(Keesom)认为极性分子具有电偶极矩，它们之间的作用力就是由于偶极矩之间的相互作用而产生的。1921年德拜(Debye)认为极性分子与非极性分子之间也有作用力，因为非极性分子可以被极性分子的电场极化而产生诱导偶极矩。但这两种作用还不能说明为什么非极性分子之间也存在吸引力。直到1930年伦敦提出了范德瓦耳斯力的量子力学理论以后，我们才对这种力的本质有了较深入的了解。非极性分子之间之所以有相互作用，可以由它们的瞬时偶极矩的相互作用来说明。非极性分子，例如惰性原子，它们的电子云是球对称的，不显示出永久偶极矩，这不过表示在原子核外的四周发现电子的几率相等，即在某段时间内，偶极矩的平均值等于零而已。但在某一瞬间，电子在核外周围的分布不见得均匀，因而可以有一个瞬时偶极矩。这些瞬时偶极矩可以相互作用相互极化而产生吸引力。这种作用力可用量子力学来计算，并称为伦敦力或色散力。

我们现在分别来讨论葛生力、德拜力和伦敦力的理论。

1. 静电力(葛生力)

极性分子的永久偶极矩间有静电相互作用，称为葛生力，其性

质与大小和偶极矩的相对取向有关。如图 2.8 所示, 设两分子的永久偶极矩为 p_1 与 p_2 , 则 p_1 在 p_2 所产生的电场 E_2 作用下所具有的位能为

$$u = -p_1 \cdot E_2 = -p_1 E_2 \cos \theta_1 \quad (2.32)$$

其中 θ_1 为 p_1 与 E_2 之间的夹角。 p_2 所生的电位为

$$V = \frac{p_2 \cos \theta_2}{r^2}$$

故

$$(E_2)_r = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{2p_2 \cos \theta_2}{r^3}$$

$$(E_2)_{\theta_2} = -\frac{\partial V}{r \partial \theta_2} = \frac{p_2 \sin \theta_2}{r^3}$$

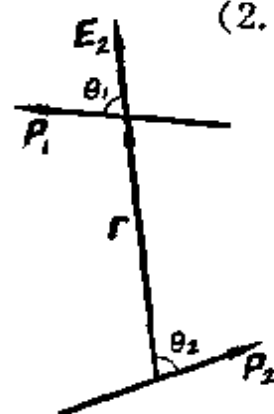


图 2.8 两个偶极矩之间的相互作用

$$E_2 = \sqrt{(E_2)_r^2 + (E_2)_{\theta_2}^2} = \frac{p_2}{r^3} \sqrt{3 \cos^2 \theta_2 + 1} \quad (2.33)$$

当 θ_1 与 θ_2 均等于零时, 即 p_1 与 p_2 的取向一致时, 两者的相互作用位能为极小, 即有

$$u_{\min} = -\frac{2p_1 p_2}{r^3} \quad (2.34)$$

由于热运动的影响, p_1 与 p_2 的方向随时在变动, 它们的相互作用应取平均值, 即

$$u_K = -\overline{p_1 E_2 \cos \theta_1} = -\overline{E_2} \cdot \overline{p_1 \cos \theta_1} \quad (2.35)$$

假设这两偶极矩的相互作用较弱, 它们的方向的改变可以认为是互不影响的, 故 E_2 与 $p_1 \cos \theta_1$ 可以分别求平均值。

按照波尔兹曼分布定律, $p_1 \cos \theta_1$ 的平均值可以由下式来计算

$$\overline{p_1 \cos \theta_1} = \frac{\int p_1 \cos \theta_1 e^{-u_K/kT} d\Omega}{\int e^{-u_K/kT} d\Omega}$$

即

$$\overline{p_1 \cos \theta_1} = \frac{\int p_1 \cos \theta_1 e^{p_1 E_2 \cos \theta_1 / kT} d\Omega}{\int e^{p_1 E_2 \cos \theta_1 / kT} d\Omega}$$

上式中的 k 为玻尔兹曼常数。当温度较高, $p_1 E_2 \cos \theta_1 \ll kT$ 时, 我们可以取

$$e^{p_1 E_2 \cos \theta_1 / kT} = 1 + \frac{p_1 E_2 \cos \theta_1}{kT}$$

故

$$\begin{aligned} \overline{p_1 \cos \theta_1} &= \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} p_1 \cos \theta_1 \left[1 + \frac{p_1 E_2 \cos \theta_1}{kT} \right] \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[1 + \frac{p_1 E_2 \cos \theta_1}{kT} \right] \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1} \\ &= \frac{p_1^2 E_2}{kT} \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \theta_1 \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ &= \frac{1}{3} \frac{p_1^2 E_2}{kT} \end{aligned}$$

在计算上式时, 假设 E_2 不变, 实际上是 \bar{E}_2 , 故

$$\overline{p_1 \cos \theta_1} = \frac{1}{3} \frac{p_1^2 \bar{E}_2}{kT} \quad (2.36)$$

代入(2.35)式, 得

$$u_K = -\frac{1}{3} \frac{p_1^2 \bar{E}_2^2}{kT} \quad (2.37)$$

令 $\bar{E}_2^2 = \overline{E_2^2}$, 而 $\overline{E_2^2}$ 之值可同样算出为

$$\overline{E_2^2} = \frac{p_2^2}{r^6} \frac{1}{(3 \cos^2 \theta_2 + 1)} = \frac{2p_2^2}{r^6} \quad (2.38)$$

故最后得

$$u_K = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (2.39)$$

2. 诱导力(德拜力)

上面的计算只考虑到两分子间的永久偶极矩的相互作用。德

并注意到一个分子的电荷分布要受其他分子电场的影响。因而提出了诱导力。第一分子受到第二分子电场 E_2 的作用, 要产生诱导偶极矩 μ_1 。同样, 第二分子受到第一分子电场 E_1 的作用, 要产生诱导偶极矩 μ_2 。令 α_1, α_2 分别为第一、第二两分子的极化系数, 则

$$\mu_1 = \alpha_1 E_2 \quad \mu_2 = \alpha_2 E_1$$

E_2 作用于第一分子, 使其极化要作功, 亦即使第一分子由于极化而畸变, 其畸变能为

$$u_e = \int e E_2 dx_1 = \int E_2 d\mu_1 = \alpha_1 \int E_2 dE_2$$

其中 $\mu_1 = ex_1$, 积分得

$$u_e = \frac{1}{2} \alpha_1 E_2^2$$

μ_1 与 E_2 的相互作用能为

$$u'_e = -\mu_1 \cdot E_2 = -\mu_1 E_2 = -\alpha_1 E_2^2$$

因 μ_1 是由 E_2 诱导产生的, 故两者总是平行的。故第一分子产生诱导偶极矩 μ_1 与第二分子的相互作用能为

$$u_1 = u_e + u'_e = -\frac{1}{2} \alpha_1 E_2^2 \quad (2.40)$$

取平均后用(2.38)式, 得

$$u_1 = -\frac{\alpha_1 p_2^2}{r^6} \quad (2.41)$$

对第二分子被第一分子极化的情形, 同样有

$$u_2 = -\frac{\alpha_2 p_1^2}{r^6} \quad (2.42)$$

两者的总和为

$$u_D = -\frac{\alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2}{r^6} \quad (2.43)$$

对于具有偶极矩的分子, 考虑到它们的相互极化时, 其总的相

相互作用能应为

$$u = u_K + u_D = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} + \alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2 \right) \quad (2.44)$$

对于同类分子, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $p_1 = p_2 = p$, 所以

$$u = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2}{3} \frac{p^4}{kT} + 2\alpha p^2 \right) \quad (2.45)$$

3. 色散力(伦敦力)

惰性气体分子的电子云分布是球形对称的, 偶极矩 p 等于零, 按(2.45)式, 它们之间的相互作用能 u 应等于零。但实验结果证明它们之间仍然有相互作用力存在。因此, 除了前两种力以外, 分子之间一定还有第三种力存在, 1930 年伦敦用量子力学证明了这种力的存在, 称为色散力或伦敦力。下面只用一种简单的模型来说明这种力的产生。

我们可以用瞬时偶极矩的相互作用来说明色散力的产生。为简单起见, 我们用带电粒子的线谐振子代表瞬时偶极矩。如图 2.9 所示, r 为两个谐振子平衡点(正电荷所处的位置)之间的距离, x_1 与 x_2 为带负电荷的质点在振动过程中离开平衡点的瞬时位移。这两个振子的能量分别为

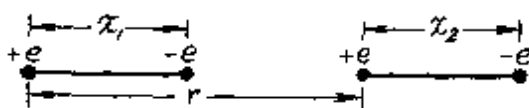


图 2.9 两个瞬时偶极矩的相互作用

$$E_1 = \frac{1}{2} m v_1^2 + \frac{1}{2} k x_1^2 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} k x_1^2$$

$$E_2 = \frac{1}{2} m v_2^2 + \frac{1}{2} k x_2^2 = \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} k x_2^2$$

其中 k 为振子的力常数, p_1 与 p_2 为它们的动量。当 r 很大时, 两振子间无相互作用力, 系统的总能量为

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{1}{2} k x_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{1}{2} k x_2^2$$

此时振子的振动频率为 $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$

当 r 不很大时, 两振子间的相互作用能为

$$u_{12} = e^2 \left[\frac{1}{r} + \frac{1}{r-x_1+x_2} - \frac{1}{r-x_1} - \frac{1}{r+x_2} \right]$$

当 $r \gg x_1, x_2$ 时, 上式可以展开成

$$u_{12} = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} + \dots$$

如只取第一项而略去高次小的项, 则系统的总能量可以写为

$$E = E_1 + E_2 + u_{12} \\ = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m} + \frac{k(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (2.46)$$

由于电场 F 的作用, 带电振子所受的力为 eF , 此力使振子产生一位移 x , 则 $eF = kx$, k 为恢复力常数。同时我们知道, 产生的瞬时偶极矩 ex 应与 F 成正比, 即 $ex = \alpha F$, α 为极化系数。由上面两个关系式, 我们可求出极化系数 α 与恢复力常数 k 的关系式为

$$k\alpha = e^2 \quad (2.47)$$

将上式结果代入(2.46)式, 得

$$E = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2}k(x_1^2 + x_2^2) - \frac{2k\alpha x_1 x_2}{r^3} \quad (2.48)$$

为了便于分析, 我们引入新坐标:

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2)$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2)$$

代入(2.48)式, 得

$$E = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}k_1 \xi_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}k_2 \xi_2^2 \quad (2.49)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= k \left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right) \\ k_2 &= k \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (2.50)$$

由(2.49)式可见,引入新坐标后,系统的能量可以表示为两个独立振子的能量之和,系统的力常数分别为 k_1 与 k_2 , 振动频率分别为

$$\text{与} \quad \left. \begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m}} = \nu_0 \sqrt{1 - \frac{2\alpha}{r^3}} \\ \nu_2 &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{m}} = \nu_0 \sqrt{1 + \frac{2\alpha}{r^3}} \end{aligned} \right\} \quad (2.51)$$

这说明原来频率为 ν_0 的两个振子,经相互作用后,以不同的频率 ν_1 与 ν_2 振动着,一个较原先的频率小,另一个较原先的频率大。

根据量子力学,一个谐振子的能量与频率 ν 的关系为

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

当 $n=0$ 时, $E = \frac{1}{2} h\nu$, 称为零点能。为简单起见,我们只讨论两个振子均在基态($n=0$)的情形。由以上的结果,我们可以看出:

(1) 两振子无相互作用时,即当 $r \rightarrow \infty$ 时,系统的能量为

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0 + \frac{1}{2} h\nu_0 = h\nu_0 \quad (2.52)$$

(2) 两振子有相互作用时,系统的能量为

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} h\nu_1 + \frac{1}{2} h\nu_2 \\ &= \frac{1}{2} h\nu_0 \left[\left(1 - \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} + \left(1 + \frac{2\alpha}{r^3} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad (2.53)$$

一般可以把 $2\alpha/r^3$ 看成微小的量,因此可以把上式对 $2\alpha/r^3$ 展开。应用公式

$$(1+a)^{1/2} + (1-a)^{1/2} = 2 - \frac{1}{4} a^2 + \dots$$

上式可展开成

$$E = h\nu_0 \left[1 - \frac{\alpha^2}{2r^6} \right] = h\nu_0 - \frac{1}{r^6} \frac{\alpha^2}{2} h\nu_0 \quad (2.54)$$

比较(2.52)与(2.54)两式, 可以看出, 两振子相互作用后, 能量降低了, 降低的数值为

$$u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{\alpha^2}{2} h\nu_0 \quad (2.55)$$

即为两振子的相互作用能, 相应于吸引力。因为它与 ν_0 有关, 故称为色散力。

对三维的振子, 可以证明它们的色散作用能为

$$u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{3}{4} \alpha^2 h\nu_0 \quad (2.56)$$

由此可见, 色散力是一种吸引力, 它与距离 r 的七次方成反比。这是普遍存在于分子或原子间的一种力, 极化系数 α 愈大, 此力也就愈大。

若两个振子的振动频率与极化系数不同, 则它们的色散相互作用能可以证明为

$$u_L = -\frac{1}{r^6} \frac{3\alpha_1\alpha_2}{2} h \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (2.57)$$

根据以上的讨论, 可知分子之间总的相互作用能等于

$$\begin{aligned} u &= u_K + u_D + u_L \\ &= -\frac{1}{r^6} \left\{ \frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT} + \alpha_1 p_2^2 + \alpha_2 p_1^2 + \frac{3}{2} h \alpha_1 \alpha_2 \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right\} \end{aligned} \quad (2.58)$$

对相同的分子, 则有

$$u = -\frac{2}{r^6} \left\{ \frac{p^4}{3kT} + \alpha p^2 + \frac{3}{8} h \alpha^2 \nu \right\} \quad (2.59)$$

总起来说, 范德瓦耳斯力具有如下的特性: (1) 这是普遍存在于分子或原子之间的一种力, 即使它们的偶极矩 p 等于零, 亦还存

在色散力；(2)它是吸引的，与 r^{-7} 成正比，作用范围约有几个 Å；(3)与其价键不同，它一般是没有方向性和饱和性的；(4)在不同分子中， u_K 、 u_D 、 u_L 三种作用所占的比例是不同的，一般色散力所占的比例较大，见表 2.4 中所列的数据。

表 2.4 范德瓦耳斯力的分配

分 子	偶极矩 (p)	极化率 10^{-30}m^3	u_K 4.18×10^3 焦/摩	u_D 4.18×10^3 焦/摩	u_L 4.18×10^3 焦/摩	u 4.18×10^3 焦/摩
A	0	1.63	0.000	0.000	2.03	2.03
CO	0.12	1.99	0.0007	0.002	2.09	2.09
HI	0.38	5.40	0.006	0.027	6.18	6.21
HBr	0.78	3.58	0.164	0.120	5.24	5.52
HCl	1.03	2.63	0.79	0.24	4.02	5.05
NH ₃	1.50	2.21	3.18	0.37	3.57	7.07
H ₂ O	1.84	1.48	8.69	0.46	2.15	11.30

§ 2.6 元素的结合能

当许多相距很远的自由原子结合成晶体的总能量低于原来这些自由原子的总能量时，这样的晶体才能形成稳定的结构。所有自由原子的总能量与它们形成晶体的总能量之差，称为晶体的结合能。结合能也就是把晶体分离为自由原子所需要的能量。结合能大的晶体，其中原子之间的结合力就强。各元素形成晶体的结合能列在表 2.5 中。从表中可以看出，惰性气体原子形成晶体的结合能很小，比 C、Si、Ge 等元素结合能的百分之几还小。过渡金属的结合能最大。碱金属的结合能居于中间。

表 2.5 元素的结合能

固体在 OK, 1 大气压下分离成自由原子所需要的能量 (单位: 千焦/摩及 eV/原子)

Li 158 1.63	Be 320 3.32	<div>千焦/摩 eV/原子</div>																B 556 5.77	C 711 7.37	N 474 4.92	O 251 2.60	F 81.0 0.84	Ne 1.92 0.020
Na 107 1.113	Mg 145 1.51																	Al 327 3.39	Si 446 4.63	P 331 3.43	S 275 2.85	Cl 135 1.40	Ar 7.74 0.080
K 90.1 0.934	Ca 178 1.84	Sc 376 3.90	Ti 468 4.85	V 512 5.31	Cr 395 4.10	Mn 282 2.92	Fe 413 4.28	Co 424 4.39	Ni 428 4.44	Cu 336 3.49	Zn 130 1.35	Ga 271 2.81	Ge 372 3.85	As 285.3 2.96	Se 217 2.25	Br 118 1.22	Kr 11.2 0.116						
Rb 82.2 0.852	Sr 166 1.72	Y 422 4.37	Zr 603 6.25	Nb 730 7.57	Mo 658 6.82	Tc 661 6.85	Ru 650 6.74	Rh 554 5.75	Pd 376 3.89	Ag 284 2.95	Cd 112 1.16	In 243 2.52	Sn 303 3.14	Sb 265 2.75	Te 215 2.23	I 107 1.11	Xe 15.9 0.16						
Cs 77.6 0.804	Ba 183 1.90	La 431 4.47	Hf 621 6.44	Ta 782 8.10	W 859 8.90	Re 775 8.03	Os 788 8.17	Ir 670 6.94	Pt 564 5.84	Au 368 3.81	Hg 65 0.67	Tl 182 1.88	Pb 196 2.03	Bi 210 2.18	Po 144 1.50	At 19.5 0.202	Rn						
Fr	Ra 160 1.66	Ac 410 4.25	Ce 417 4.32	Pr 357 3.70	Nd 328 3.40	Pm	Sm 206 2.14	Eu 179 1.86	Gd 400 4.14	Tb 391 4.05	Dy 294 3.04	Ho 302 3.14	Er 317 3.27	Tm 293 2.42	Yb 154 1.60	Lu 428 4.43	Lr						

本章习题

2.1 NaCl 晶体的体弹性模量为 2.4×10^{10} 帕。在 2 万大气压的压力作用下, 晶体中两相邻离子间的距离将缩小百分之几? (1 大气压 = 10^5 帕)。

2.2 分别把 1 摩尔的钠、铜、钨分离为中性的自由原子, 需分别作多少功? 那一个结合得最强?

2.3 相距 r 的两惰性气体原子, 其相互作用能可以写为

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

其中 ε 与 σ 为两个参数。上式所表示的相互作用能常称为林纳德-琼斯 (Lennard-Jones) 势。以 r/σ 为横坐标, 以 $u(r)/4\varepsilon$ 为纵坐标, 作图表示这种相互作用势能的曲线。证明, 当 $r = 2^{\frac{1}{6}}\sigma = 1.12\sigma$ 时, 势能达到极小值, 且此值为 $-\varepsilon$ 。当 $r = \sigma$ 时, $u = 0$ 。说明 ε 与 σ 两参数的物理意义。

2.4 由 N 个惰性气体原子结合成的晶体, 其总的相互作用能可表示为相邻原子间距离 R 的函数:

$$U(R) = \frac{1}{2}N(4\varepsilon) \left[\sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^{12} - \sum_j' \left(\frac{\sigma}{p_{ij}R} \right)^6 \right]$$

其中 $p_{ij}R$ 为 i 与 j 两原子间的距离。已有人算出面心结构的

$$\sum_j' p_{ij}^{-12} = 12.13188 \quad \sum_j' p_{ij}^{-6} = 14.45392,$$

因此面心晶体的总能量可表示为

$$U(R) = 2N\varepsilon \left[(12.13) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - (14.45) \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

证明, 晶体处于稳定平衡时, 相邻两原子间的距离与晶体的总能量分别为

$$R_0 = 1.09\sigma$$

及

$$U(R_0) = -(2.15)(4N\varepsilon)$$

第三章 晶体中的原子热振动

晶体中的原子并不是固定不动的，而是在平衡位置附近作振动，这种振动就是所谓热振动。当温度很高时，原子振动很大，甚至可以离开平衡位置，产生扩散现象。关于这类问题将在下一章讨论。现在我们只讨论当温度不太高时，原子作微小振动的情形。这种热振动使晶体表现出比热、热膨胀、热传导等热学性质和电阻、红外吸收等现象。因此，晶体中原子热振动的研究，是固体物理中的一个重要课题。在本章中，我们只介绍晶体中原子作微振动的一般特点及晶体的热学性质。

§ 3.1 晶体中原子的微振动 声子

设晶体由 N 个原子组成，它们相对于平衡位置的位移，分别用笛卡儿坐标 $(x_1, x_2, x_3), (x_4, x_5, x_6), \dots, (x_{3N-2}, x_{3N-1}, x_{3N})$ 等来表示，则它们的动能可以写成

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{x}_i^2 \quad (3.1)$$

其中 m_i 是坐标为 x_i 的原子的质量。注意，因 x_1, x_2, x_3 是同一个原子的坐标，所以 $m_1 = m_2 = m_3$ ，余类推。利用变换关系

$$q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (i=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.2)$$

则(3.1)式可以写成

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2 \quad (3.3)$$

晶体振动的势能 V 与各原子的相互位置有关，因而与坐标 q_i 有关。因为我们只限于讨论微振动，所以可以把 V 按 q_i 的幂展开

成泰勒级数:

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j + \dots \quad (3.4)$$

其中

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0$$

而下角标“0”表示导数是在平衡位置上计算的。若我们选择各原子处于平衡位置时的势能为零，则 $V_0 = 0$ 。各原子处于平衡位置时势能为极小，其条件为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N)$$

因此，(3.4)式中的第二项也等于零。略去高次小的项，我们可以把 V 写成

$$V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_{ij} b_{ij} q_i q_j \quad (3.5)$$

将(3.3)与(3.5)两式中的 T 与 V 组成拉氏函数 $L = T - V$ ，并代入拉氏方程

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3.6)$$

便得到运动方程

$$\ddot{q}_k + \sum_i b_{ik} q_i = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3.7)$$

这个齐次线性微分方程组具有如下的特解:

$$q_k = A_k \sin(\omega t + \alpha) \quad (k = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3.8)$$

这个特解表明，所有的原子都围绕其平衡位置作谐振动，并具有相同的位相 α 和频率

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \quad (3.9)$$

即各原子都在同一时刻通过它们的平衡位置，并在同一时刻到达最大的位移，但它们的振幅 A_k 不一定相同。这是晶体中原子最简单的一种振动方式，称为简正振动。

(3.8)式所代表的特解应满足运动微分方程(3.7)。把(3.8)式代入(3.7)式。我们就得到决定 ω 与 b_{ik} 间关系的方程组

$$-\omega^2 A_k + \sum_{i=1}^{3N} b_{ik} A_i = 0 \quad (k=1, 2, \dots, 3N)$$

此方程组又可以写成

$$\sum_{i=1}^{3N} (b_{ik} - \omega^2 \delta_{ik}) A_i = 0 \quad (k=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.10)$$

这是 $3N$ 个含有 $3N$ 个未知量 A_i 的齐次线性联立方程组。若它具有 A_i 不全为零的非零解，则它的系数行列式应等于零，即

$$\begin{vmatrix} b_{11} - \omega^2 & b_{12} & \cdots & b_{13N} \\ b_{21} & b_{22} - \omega^2 & \cdots & b_{23N} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{3N1} & b_{3N2} & \cdots & b_{3N3N} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3.11)$$

这表明，只有当(3.8)式中的 ω 满足方程(3.11)时，(3.8)式才能代表运动方程的一个特解。因为(3.11)式是一个 $3N$ 次方程，具有 $3N$ 个根， $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_{3N}$ ，这些根可能全不相同或者有部分相同。故在一般情况下，如(3.8)式所示的特解有 $3N$ 个，即

$$q_k^{(l)} = A_k^{(l)} \sin(\omega_l t + \alpha_l) \quad (k=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.12)$$

其中 $l=1, 2, \dots, 3N$ 。对应于每一个根 ω_l ，根据(3.10)式可以求出一组 A_i 的比值 $A_i^{(l)}$ 。因为(3.10)式是一个齐次方程，所以只能定出 $A_i^{(l)}$ 的比值。如果令 Q_l^0 为诸 $A_i^{(l)}$ 的公因子，则我们可令

$$A_k^{(l)} = B_k^{(l)} Q_l^0 \quad (3.13)$$

并引入外加条件

$$\sum_{k=1}^{3N} (A_k^{(l)})^2 = (Q_l^0)^2$$

即

$$\sum_{k=1}^{3N} (B_k^{(l)})^2 = 1 \quad (3.14)$$

则我们就可以定出 $B_k^{(l)}$ 的值, 即诸 $A_k^{(l)}$ 的比值, 但 Q_l^0 仍然是任意的。

把上面求出的 $3N$ 个特解加起来, 我们就可以得到运动微分方程(3.7)的通解

$$q_k = \sum_{l=1}^{3N} B_k^{(l)} Q_l^0 \sin(\omega_l t + \alpha_l) \quad (k=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.15)$$

这个解包含了 $6N$ 个任意常数, 即 $3N$ 个振幅 Q_l^0 和 $3N$ 个位相 α_l , 这些常数在某一特定情况下, 可从 N 个原子的起始位置和起始速度来决定。

现在引入新坐标

$$Q_l = Q_l^0 \sin(\omega_l t + \alpha_l) \quad (l=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.16)$$

则我们可以把(3.15)式写成

$$q_k = \sum_{l=1}^{3N} B_k^{(l)} Q_l \quad (k=1, 2, \dots, 3N) \quad (3.17)$$

这说明每个坐标 q_k 的振动, 都可以分解成 $3N$ 个简正振动的线性迭加。新引进的坐标 Q_l 称为简正坐标, 而 Q_l 的振动称为简正振动。

根据以上的分析, 我们可以看出, 由 N 个原子组成的晶体, 它们的任意一种复杂的微振动都可以看成是 $3N$ 个简正振动的迭加。

我们常常可以通过一种如(3.17)式所示的线性变换, 把位能表达式(3.5)中的交叉乘积消去而变成平方项之和, 而动能表达式(3.3)仍保持为平方项之和, 即变换为新坐标 Q_l 后, 动能与位能可以写成

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \quad (3.18)$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2 \quad (3.19)$$

用这两式中的 T 与 V 组成拉氏函数 $L = T - V$ ，并代入拉氏方程 (3.6)，我们就得

$$\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3.20)$$

它的解为

$$Q_i = Q_i^0 \sin(\omega_i t + \alpha_i) \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (3.21)$$

这正与 (3.16) 式所表达的相同，这说明把坐标 q_k 变换为简正坐标 Q_i 后，晶格振动的动能与位能可以写成 (3.18) 与 (3.19) 所表达的形式。而晶格振动的总能量就可以写成

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) \quad (3.22)$$

其中每一项都具有如下的形式：

$$\varepsilon_i = \frac{1}{2} (\dot{Q}_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) \quad (3.23)$$

这是我们所熟知的一个具有振动频率为 $\nu_i = \omega_i / 2\pi$ 的线性谐振子的能量。(3.22) 式表明，晶格振动的总能量可以表示为 $3N$ 个独立谐振子的能量 ε_i 之和。这说明由 N 个相互作用着的原子所组成的系统，和 $3N$ 个独立的谐振子是等效的。当我们要求系统的平均能量时，利用这种等效系统，问题就变得简单得多。在 § 2.5 中研究色散力时，我们已看出，只要引入适当的坐标（实际上就是简正坐标），两个相互作用着的振子的能量，就可以表示成两个独立振子的能量之和，这可以作为上面所得结论的一个例子。

根据量子力学，一个谐振子的能量 ε_i 与频率 ν_i 的关系为

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h \nu_i \quad (n_i = 0, 1, 2, \dots)$$

根据(3.22)式,可得晶格振动的总能量为

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i \quad (n_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.24)$$

这说明晶格振动的能量是量子化的,以 $h\nu_i$ 为单元来增减能量。我们常把晶格振动的“量子”称为“声子”,它具有能量 $h\nu_i$, ν_i 是一种简正振动频率。使用声子的概念不仅生动地反映了晶格振动能量的量子化,而且在分析与晶格振动有关的问题时也带来很大的方便,使问题的分析更加形象化。例如,分析晶格振动对电子波的散射时,可以把这问题当作电子与声子的相互碰撞来处理。

§ 3.2 晶体的热力学函数

根据上节的讨论,我们知道晶格振动的能量是量子化的。若晶格是由 N 个原子组成的,则其能量为

$$E_n = U + \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) h\nu_i$$

($n_i = 0, 1, 2, \dots$, $i = 1, 2, \dots, 3N$.) (3.25)

式中 U 为原子静止于平衡位置上时晶体的能量。上式表明,晶格的能量由静止能量与振动能量两部分组成。能级 E_n 由 $3N$ 个量子数 n_1, n_2, \dots, n_{3N} 来决定,而这些量子数都可以是由 0 到 ∞ 的正整数。知道了能级 E_n , 我们就可按下式算出晶体的自由能

$$F = -kT \ln Z \quad (3.26)$$

其中 Z 是配分函数:

$$Z = \sum_n g_n e^{-E_n/kT} \quad (3.27)$$

g_n 为能级 E_n 的简并度。将(3.25)式代入(3.27)式,并对 n_1, n_2, \dots, n_{3N} 都由 0 到 ∞ 求和,得

$$\begin{aligned}
Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/kT} \\
&= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_{3N}=0}^{\infty} e^{-[U + \sum_{i=1}^{3N} (n_i + \frac{1}{2}) h\nu_i]/kT} \\
&= e^{-U/kT} \prod_{i=1}^{3N} \left\{ e^{-\frac{1}{2} h\nu_i/kT} \sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-h\nu_i/kT})^{n_i} \right\} \\
&= e^{-U/kT} \prod_{i=1}^{3N} \left\{ e^{-\frac{1}{2} h\nu_i/kT} \cdot \frac{1}{1 - e^{-h\nu_i/kT}} \right\}
\end{aligned}$$

代入(3.26)式, 则得

$$F = U + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i + kT \sum_{i=1}^{3N} \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) \quad (3.28)$$

假设晶体的形变只有体积 V 的各向同性变化, 则(3.28)式中的 U 与 ν_i 可以视为 V 的函数。因此, $F(T, V)$ 是 T 与 V 的函数。借助于热力学关系, 我们可由 $F(T, V)$ 推导出有关温度和体积变化的所有热力学性质。由关系式

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

可以算出晶体的热平衡能量为

$$\begin{aligned}
E &= F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\
&= U + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i + kT \sum_{i=1}^{3N} \frac{(h\nu_i/kT)}{e^{h\nu_i/kT} - 1}
\end{aligned} \quad (3.29)$$

由上式可以算出晶体的比热为

$$c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k \sum_{i=1}^{3N} \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2} \quad (3.30)$$

当温度很高时, $(h\nu_i/kT) \ll 1$, (3.29)式与(3.30)式可以按

$(h\nu_i/kT)$ 展开, 写成

$$E=U+3NkT\left[1+\frac{1}{36N}\sum_{i=1}^{3N}(h\nu_i/kT)^2+\dots\right] \quad (3.31)$$

与

$$c_v=3Nk\left\{1-\frac{1}{36N}\sum_{i=1}^{3N}(h\nu_i/kT)^2+\dots\right\} \quad (3.32)$$

由上式可以看出, c_v 随温度的升高而增加, 并趋向于 $3Nk$ 。这与熟知的杜隆-珀替定律一致, 这个定律只有在高温时才与实验符合。

当温度很低时, $(h\nu_i/kT)\gg 1$, (3.29)与(3.30)两式可以写成

$$E=U+\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}h\nu_i+\sum_{i=1}^{3N}h\nu_i e^{-h\nu_i/kT} \quad (3.33)$$

与

$$c_v=k\sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{-h\nu_i/kT} \quad (3.34)$$

由上式可以看出, c_v 随温度的降低而迅速减小, 而且当 $T\rightarrow 0$ 时, $c_v\rightarrow 0$ 。

由以上的讨论可以看出, 温度由零变到高温时, c_v 由零变到 $3Nk$, 这与实验结果符合。这说明晶格振动的量子论是成功的。由经典理论只能证明 c_v 等于常数 $3Nk$, 这只与高温的实验结果相符合, 而与低温的实验结果不符合。

如果振动能级很密集, ν_i 可以认为是连续的, 则 (3.29) 与 (3.30) 两式中的求和可以用积分来代替, 即

$$E=U+kT\int_0^{\nu_m}\left[\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}\right]\left(\frac{h\nu}{kT}\right)g(\nu)d\nu \quad (3.35)$$

$$c_v=k\int_0^{\nu_m}\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2\frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}g(\nu)d\nu \quad (3.36)$$

式中 $g(\nu)d\nu$ 为频率在 ν 与 $\nu+d\nu$ 之间的振子数, $g(\nu)$ 称为频率分布函数, ν_m 为最大频率。因为总的独立振子数为 $3N$ (系统的自由度), 故有

$$\int_0^{\nu_m} g(\nu)d\nu = 3N \quad (3.37)$$

由(3.29)与(3.30)两式或(3.35)与(3.36)两式可以看出, 要计算晶体的热平衡能量与比热, 关键在于求出所有独立谐振子的频率 ν_i 或频率分布函数 $g(\nu)$ 。对实际晶体, 要精确地算出 ν_i 或 $g(\nu)$ 是很困难的, 一般须采用简化的爱因斯坦模型与德拜模型来处理。下面两节我们将介绍这两种常用的模型。

§ 3.3 爱因斯坦模型

1906年, 爱因斯坦假定晶体中所有原子都以相同的频率 ν 振动, 即 $\nu_1 = \nu_2 = \cdots = \nu_i = \cdots = \nu$ 。于是(3.29)与(3.30)两式化为

$$E = U + 3NkT \left(\frac{1}{2} \frac{h\nu}{kT} + \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} \right) \quad (3.38)$$

$$c_v = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (3.39)$$

令 $\Theta_E = h\nu/k$, 称为爱因斯坦特征温度, 则

$$E = U + 3NkT \left(\frac{1}{2} \frac{\Theta_E}{T} + \frac{\Theta_E/T}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right) \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} c_v &= 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \\ &= 3Nk f_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \end{aligned} \quad (3.41)$$

其中

$$f_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) = \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (3.42)$$

称为爱因斯坦比热函数。

当温度很高时, 即当 $h\nu/kT \ll 1$ 时, 由(3.39)式可得

$$c_v = 3Nk$$

这与杜隆-珀替定律一致。

当温度很低时, 即当 $h\nu/kT \gg 1$ 时, 由(3.39)式可得

$$c_v = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \quad (3.43)$$

由上式可以看出, 当 $T \rightarrow 0$ 时, $c_v \rightarrow 0$, 与实验符合。但是在低温时, 实验指出 c_v 与 T^3 成比例, 而上式算出的 c_v 则比 T^3 更快地趋于零, 即温度趋于零时, c_v 减小的速度快于实验值。产生这种偏离的原因在于, 爱因斯坦假设晶体中所有原子的振动频率都一样, 而忽略了其他频率的作用。在爱因斯坦的模型中, 频率 ν 的数值是这样选择的, 使得比热在较大的温度范围内, 理论曲线与实验曲线尽可能地符合。这样选择的 ν 一般在红外线范围。因此, 这样的频率是较高的, 由于忽略了低频率的作用, 所以 c_v 下降太快。

§ 3.4 德拜模型

在上一节中我们已指出, 用爱因斯坦模型计算比热时, 发现在低温时, 比热的理论值随温度下降而减小的速度快于实验值。这说明爱因斯坦的模型过于简单。1912年, 德拜为了克服这个缺点, 从另外一个观点来处理比热问题。他认为低频振动对比热的贡献很大, 所以不能忽略。低频振动产生的波, 波长很大, 因此他把晶体看成是各向同性的连续介质, 把晶格振动的表现看成是连续介质中传播的弹性波。频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间独立的弹性波数目, 就等于在此频率范围内的独立振动数 $g(\nu)d\nu$ 。德拜就是按照这样的模型来计算频率分布函数 $g(\nu)$ 和比热的。下面我们将分别介绍如何用德拜模型来计算频率分布函数与比热。

1. 频率分布函数 $g(\nu)$ 的计算

我们研究一个每边之长为 L 的立方晶体。根据德拜模型，可以把它看成是连续介质，在它里面传播的任一弹性波均有一个纵波成分和两个横波成分。这两类波的波动方程可以写成

$$\left. \begin{aligned} \text{纵波: } \nabla^2 \varphi_l &= \frac{1}{c_l^2} \frac{\partial^2 \varphi_l}{\partial t^2} \\ \text{横波: } \nabla^2 \varphi_t &= \frac{1}{c_t^2} \frac{\partial^2 \varphi_t}{\partial t^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.44)$$

上式中的 c_t 与 c_l 分别代表纵波与横波的传播速度。由于这两方程具有相同的形式，所以它们的解也应具有相同的形式。我们可用变数分离法来求解，令其解为

$$\varphi(x, y, z, t) = X(x)Y(y)Z(z)f(t) \quad (3.45)$$

代入(3.44)式，并利用以下边界条件：

$$x=0, L \text{ 时, } \varphi=0$$

$$y=0, L \text{ 时, } \varphi=0$$

$$z=0, L \text{ 时, } \varphi=0$$

即在立方体的边界上振动都为零，我们便得到

$$\left. \begin{aligned} \varphi_l &= A_l \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L) \sin(n_z \pi z / L) \sin(2\pi \nu_l t) \\ \varphi_t &= A_t \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L) \sin(n_z \pi z / L) \sin(2\pi \nu_t t) \end{aligned} \right\} \quad (3.46)$$

式中， A_t 与 A_l 分别为纵波与横波的振幅； ν_t 与 ν_l 分别为纵波与横波的频率； t 为时间； n_x, n_y, n_z 为正整数，即

$$n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

把(3.46)式代入(3.44)式，我们可得 n_x, n_y 与 n_z 所满足的关系式：

$$\left. \begin{aligned} n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 &= \frac{4L^2 \nu_l^2}{c_l^2} \\ n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 &= \frac{4L^2 \nu_t^2}{c_t^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.47)$$

对一给定的 ν_i 与 ν , 则(3.47)式右边的数值已确定。左端 n_x, n_y, n_z 所可能取的整数值要适应于右边已确定的数值, 它们所可能取的整数值的套数, 就是对应于给定的频率所可能有的独立振动方式数, 因为 (n_x, n_y, n_z) 的每一套数值决定一种独立振动方式。因此, 我们可以采取几何的方法来求出独立振动的方式数。以 (n_x, n_y, n_z) 为坐标, 则(3.47)式中的每一方程都代表一半径为 $R = \frac{2L\nu}{c}$

的球, 满足方程的任一组正整数 (n_x, n_y, n_z) , 相当于八分之一球面上的一点。在这八分之一的球面上的点, 其坐标 (n_x, n_y, n_z) 才是正整数, 这些点的数目是频率为 ν 所可能具有的独立振动方式数。由此我们可以想见, 频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的振动方式数, 应等于半径在 $R = 2L\nu/c$ 与 $R + dR = 2L(\nu + d\nu)/c$ 之间的两球壳内所含点数的八分之一, 或者说等于这两球壳内所含体积的八分之一, 这是因为在我们所选择的坐标中, 平均每一单位体积包含一个点。因此, 频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的独立振动数为

$$g(\nu)d\nu = \frac{1}{8}4\pi R^2 dR = 4\pi \frac{V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (3.48)$$

其中 $V = L^3$ 为晶体的体积。

因为对连续介质的弹性振动, 每一振动频率 ν , 有一纵波, 故在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间, 可能具有的纵振动方式数为

$$g_l(\nu)d\nu = 4\pi V \frac{\nu^2}{c_l^3} d\nu$$

同时对每一频率 ν , 尚有一横波, 而每一横波的横振动可以分解成两个独立的分量, 故在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间, 可能具有的横振动方式数为

$$g_t(\nu)d\nu = 4\pi V \frac{2\nu^2}{c_t^3} d\nu$$

把这两部分加起来, 就可以得出频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的独立振

动方式数为

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu = B\nu^2 d\nu \quad (3.49)$$

其中

$$B = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \quad (3.50)$$

是常数，由弹性波的纵波传播速度 c_l 与横波传播速度 c_t 的数值决定。

为了使振动数和晶体的自由度数相等，德拜引入一个频率上限 ν_D ，使得

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N \quad (3.51)$$

将(3.49)式代入，得

$$\int_0^{\nu_D} B\nu^2 d\nu = 3N$$

即

$$\frac{1}{3} B \nu_D^3 = 3N$$

由此得

$$B = \frac{9N}{\nu_D^3} \quad (3.52)$$

若已由(3.50)式算出 B 的值，则由(3.52)式可算出 ν_D 的值。

2. 能量和比热的计算

把(3.49)式代入(3.35)与(3.36)两式，并利用(3.52)式，我们可得

$$E = U + 9NkT \left[\left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^x - 1} \right) x^3 dx \right] \quad (3.53)$$

$$c_v = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (3.54)$$

其中

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad \Theta_D = \frac{h\nu_D}{k} \quad (3.55)$$

Θ_D 称为德拜特征温度。

(3.54)式还可写为

$$c_V = 3Nk f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (3.56)$$

其中

$$f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (3.57)$$

称为德拜比热函数。

当温度很高时, 即当 $x \ll 1$ 时, e^x 可以展开为 $e^x = 1 + x$, 代入 (3.57) 式可得 $f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) = 1$, 故由 (3.56) 式知, 此时 $c_V = 3Nk$, 这与杜隆-珀替定律一致。

当温度很低时, Θ_D/T 很大, (3.54) 式中的积分上限可以看作 ∞ , 故此时 (3.54) 式可以写为

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad (3.58)$$

因为此时 x 也很大, e^{-x} 很小, 故上式的被积函数可以展开成

$$\begin{aligned} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 &= \frac{x^4}{e^x (1 - e^{-x})^2} = x^4 e^{-x} (1 - e^{-x})^{-2} \\ &= x^4 e^{-x} [1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \dots] \\ &= x^4 \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-nx} \end{aligned}$$

因此, (3.58) 式中的积分可展开成

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx &= \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^\infty n e^{-nx} x^4 dx = \sum_{n=1}^{\infty} n \frac{4!}{n^5} \\ &= 4! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 4! \frac{\pi^4}{90} = \frac{4}{15} \pi^4 \end{aligned}$$

代入(3.58)式,得

$$c_v = \frac{12}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad T \ll \Theta_D \quad (3.59)$$

即在低温情形下,比热与温度的三次方成正比,这叫德拜定律。这与实验结果符合。

德拜理论对于原子晶体及一部分较简单的离子晶体,例如 Al、Ag、C、KCl、Al₂O₃ 等,在较宽温度范围内都与实验结果符合得很好,如图 3.1 所示。它比经典理论和爱因斯坦理论都进了一步。但是,德拜理论只适用于振动频率较低的晶体,而不适用于化

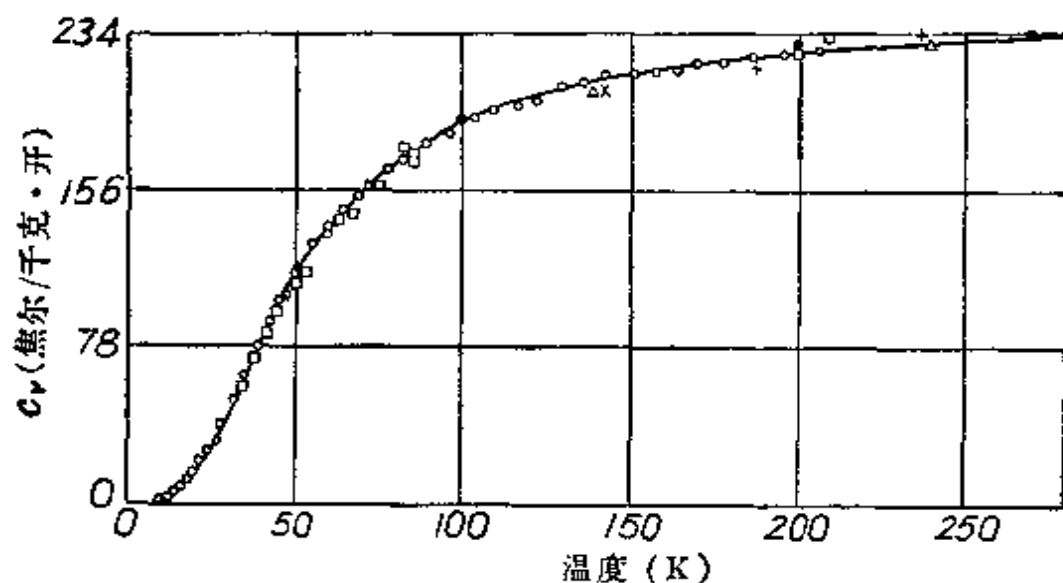
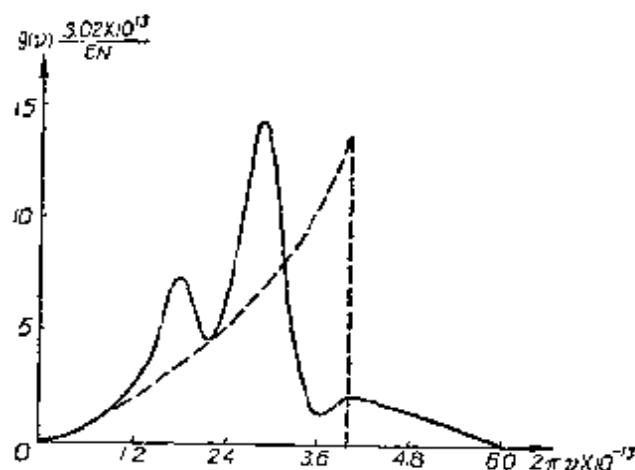


图 3.1 银的比热(曲线为理论值,点为实验值)

合物,因为化合物中不仅有较低频率的振动,也有较高频率的振动。把不同温度下的比热实验值代入(3.54)式,我们可以求出各种温度下的 Θ_D 。按定义 Θ_D 是一与温度无关的常数,但实验结果发现 Θ_D 与温度有关。从这里也可以看出德拜理论也还有缺点。这是因为这个理论用连续介质模型来计算频率分布函数 $g(\nu)$ 还不够精确的缘故。因此,要准确地求出 c_v 和 T 的关系,还必须精确地求出 $g(\nu)$ 。这是一个很复杂的问题,也曾有过不少的作者进行过较为精确的计算,所得的结果与德拜的不同,它更接近于实

验值。

凯勒曼(E. W. Kellermann)曾于1940年从原子振动入手精确地计算了氯化钠的频率分布函数 $g(\nu)$, 结果如图3.2中的实曲线所示。图中虚曲线是德拜模型的频率分布函数, 显然与精确的计算结果相差很远。



3.2 NaCl 晶格振动的频率分布曲线

§ 3.5 一维晶格的振动

德拜把晶格中原子振动的集体表现看成是连续介质中传播的弹性波, 这只能适用于振动频率较低的情形, 但不适用于振动频率较高的情形。因为在高频振动的情形中, 波长可以短到原子间距的数量级, 这时显然不能用连续介质的模型来处理。以下我们将从原子振动入手来分析晶格可能有的振动方式及其与德拜模型的差别。为简单起见, 我们只讨论一维晶格的振动。

1. 一维单原子晶格的振动

我们先讨论由相同原子组成的一维无限长晶格的振动。设原子的质量为 m , 平衡时原子间距为 a 。由于热运动, 原子的位置要不断地发生变化。用 x_n 表示第 n 个原子离开平衡位置的位移, 则第 n 个和第 $n+1$ 个原子之间的相对位移为 $x_n - x_{n+1}$ 。设原子间

以虎克力作用, 虎克常数为 α ,
则第 n 个原子受第 $n+1$ 个原子的
的作用力为

$$F_{n,n+1} = -\alpha(x_n - x_{n+1})$$

同理可知, 第 n 个原子受第 $n-1$
个原子的作用力为

$$F_{n,n-1} = -\alpha(x_n - x_{n-1})$$

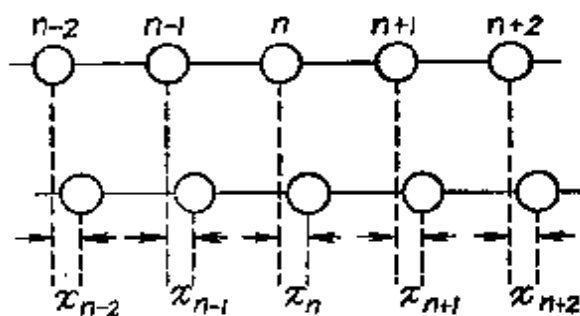


图 3.3 一维单原子晶格的振动

若只考虑相邻原子的相互作用, 则第 n 个原子所受的总力为

$$F_{n,n+1} + F_{n,n-1}$$

其运动方程为

$$m\ddot{x}_n = \alpha(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3.60)$$

设上式的试探解具有前进波的形式:

$$x_n = Ae^{i(\omega t - 2\pi n a k)} \quad (3.61)$$

其中 A 为振幅, ω 为角频率, na 为第 n 个原子相对于原点的平衡位置, $k=1/\lambda$ 是波数。(3.61)式表明, 各原子在平衡位置附近振动时, 以前进波的形式在晶体中传播。这种波称为格波。把(3.61)式代入(3.60)式中, 得

$$-m\omega^2 = \alpha(e^{i2\pi a k} + e^{-i2\pi a k} - 2)$$

$$\omega^2 = \frac{4\alpha}{m} \sin^2(\pi a k)$$

或

$$\omega^2 = \omega_{\max}^2 \sin^2(\pi a k) \quad (3.62)$$

其中

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (3.63)$$

相应的最大频率为

$$\nu_{\max} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (3.64)$$

当 $\sin(\pi ak) = \pm 1$ 时, 即当 $\pi ak = \pm \pi/2$ 时, ω 有最大值。 ω 和 k 的关系, 如图 3.4 所示。当 k 由 0 变到 $\pm 1/2a$ 时, ω 由 0 变到 ω_{\max} ; 当 $|k| \geq 1/2a$ 时, 则产生周期性的重复。因此, 为了使 x_n 是 k 的单值函数, 将 k 限制在下列范围:

$$-\frac{1}{2a} < k \leq \frac{1}{2a}$$

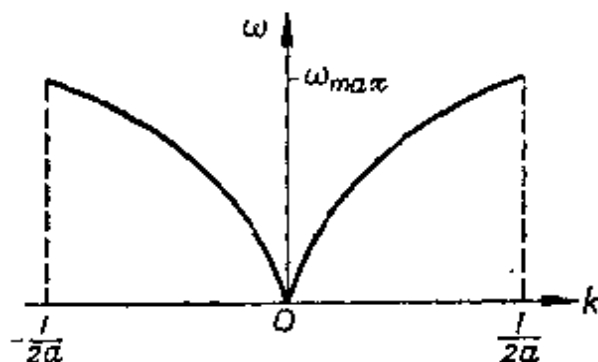


图 3.4 ω 与 k 的关系

正的 k 对应于在某方向前进的波, 而负的 k 则对应于相反方面进行的波。

当 $k = \frac{1}{\lambda}$ 很小时, 即在长波的情形下, $\sin(\pi ak) \approx \pi ak$, 则由 (3.62) 式可得

$$\omega = \omega_{\max} \pi a k$$

或

$$2\pi\nu = 2\sqrt{\frac{a}{m}} \pi a k$$

即

$$\nu = a\sqrt{\frac{a}{m}} k = v_0 k \quad (\lambda \text{ 大时}) \quad (3.65)$$

这时波的传播速度 $v_0 = a\sqrt{\frac{a}{m}}$ 为一常数。在这情况下, 我们可以把晶格看成连续介质。

当 k 大时, (3.62) 式可以整理成

$$\nu = a\sqrt{\frac{a}{m}} \left[\frac{\sin(\pi ak)}{(\pi ak)} \right] k = vk \quad (3.66)$$

其中

$$v = v_0 \frac{\sin(\pi ak)}{(\pi ak)} \quad (3.67)$$

这时波的传播速度 v 与 k 有关, 即波的传播速度是波长 λ 的函数, 而且 $v \leq v_0$; 这说明晶格中的格波不能一律都看成是连续介质中的弹性波, 只有对波长比晶格常数 a 大很多的长波才能这样看。因此, 德拜用连续介质的弹性振动来分析晶格振动是有局限性的。

现在我们用周期边界条件来确定有限长线晶格的振动方式数。设想除有一个由 N 个原子组成的线晶格之外, 仍有无穷多个相同的线晶格与它联结起来而形成无限长的线晶格, 各段晶格内相对应的原子的运动情况一样, 故有

$$x_1 = x_{N+1} \quad (3.68)$$

即第一个原子与第 $N+1$ 个原子的运动情况相同。由于原子间的相互作用是短程的, 故原有的线晶格两端接上很多相同的线晶格而变成无限长晶格后, 只有在两端边界上极少数原子的运动受到了影响, 而内部绝大多数原子则并不受影响。因此, 我们可近似地用(3.61)式来分析有限长晶格的问题。把(3.61)式代入边界条件(3.68)式后, 我们得

$$e^{-i2\pi N a k} = 1$$

要满足此条件, 必须有

$$N a k = S \quad (3.69)$$

其中 S 为一整数。因为 k 被限制在 $(-1/2a < k \leq 1/2a)$ 中, 故 S 必然被限制在

$$-\frac{N}{2} < S \leq \frac{N}{2}$$

内。因此, S 可能有的数值为

$$S = -\left(\frac{1}{2}N - 1\right), \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2} \quad (3.70)$$

即 S 只能取 N 个不同的值, 因而 $k = S/Na$ 也只能取 N 个不同的值。因为每个 k 对应于一个独立的振动方式, 故线晶格的独立振动方式数等于其原子数 N 。在线晶格中, 每个原子的振动自由度

数为 1, 所以我们又可以说: 晶格的独立振动方式数等于晶体的自由度数。对三维晶体, 这个结论也适用。例如, 由 N 个原子组成的三维原子晶体, 其自由度数为 $3N$, 故其独立的振动方式数等于 $3N$ 。这个结论已由 § 3.1 中给出。

2. 一维双原子晶格的振动

设在一无限长的直线上, 周期性地相间排列着两种不同的原子, 相邻同种原子之间的距离为 $2a$, 如图 3.5 所示。质量为 m_1 的

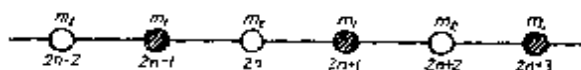


图 3.5 双原子线形晶格

原子位于 $2n-1, 2n+1, 2n+3, \dots$ 各点; 质量为 m_2 的原子位于 $2n-2, 2n, 2n+2, \dots$ 各点。类似于 (3.60) 式, 可得运动方程组

$$\left. \begin{aligned} m_1 \ddot{x}_{2n+1} &= \alpha (x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ m_2 \ddot{x}_{2n} &= \alpha (x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2x_{2n}) \end{aligned} \right\} \quad (3.71)$$

为讨论方便起见, 假定 $m_2 > m_1$ 。

设方程组 (3.71) 的试探解为

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1} &= A e^{-i[\omega t - 2\pi k(2n+1)a]} \\ x_{2n} &= B e^{-i[\omega t - 2\pi k(2n)a]} \end{aligned} \right\} \quad (3.72)$$

式中的 A 与 B 分别为 m_1 与 m_2 的振幅, ω 为角频率, $k = \frac{1}{\lambda}$ 为波数。

将试探解代入 (3.71) 式中, 可得

$$\left. \begin{aligned} -m_1 \omega^2 A &= \alpha [(e^{-i2\pi ka} + e^{i2\pi ka})B - 2A] \\ -m_2 \omega^2 B &= \alpha [(e^{-i2\pi ka} + e^{i2\pi ka})A - 2B] \end{aligned} \right\} \quad (3.73)$$

上式可以整理成

$$\left. \begin{aligned} (m_1 \omega^2 - 2\alpha)A + (2\alpha \cos 2\pi ka)B &= 0 \\ (2\alpha \cos 2\pi ka)A + (m_2 \omega^2 - 2\alpha)B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.74)$$

若要 A 与 B 有不全为零的解, 则其系数行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} m_1 \omega^2 - 2\alpha & 2\alpha \cos 2\pi ka \\ 2\alpha \cos 2\pi ka & m_2 \omega^2 - 2\alpha \end{vmatrix} = 0 \quad (3.75)$$

由此可以解出

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{m_1 m_2} [(m_1 + m_2) \pm (m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos 4\pi k a)^{1/2}] \quad (3.76)$$

由此可见,对于每一个 k 值,有频率为 ω_+ 与 ω_- 的两类独立的振动, ω_+ 为上式中取 + 号时算出的 ω 值, ω_- 为取 - 号时算出的 ω 值。 ω 与 k 的关系曲线分为两支,如图 3.6 所示。与 ω_+ 对应的一支称为光学支,而与 ω_- 对应的一支称为声学支。由(3.76)式与

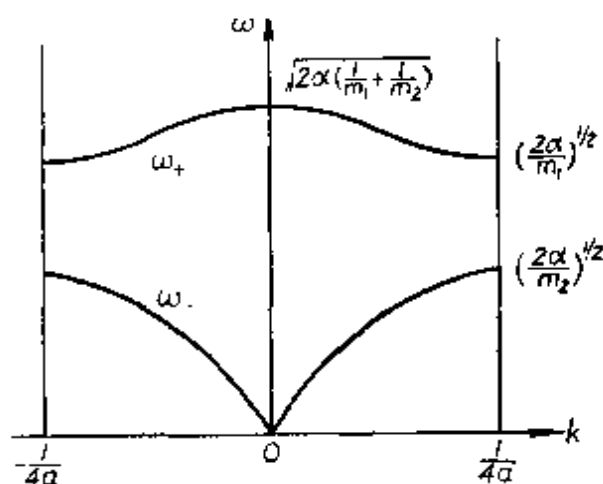


图 3.6 ω 与 k 的关系

图 3.6 我们可以看出, ω 是 k 的周期函数, 周期为 $1/2a$; 当 k 增加或减少 $1/2a$ 时, ω 的值不变。因此, 我们可以选择 k 的变化范围为

$$-\frac{1}{4a} < k \leq \frac{1}{4a}$$

当 $k=0$ 时, 由(3.76)式可以算出

$$\omega_+ = \left[2\alpha \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \quad \omega_- = 0 \quad (3.77)$$

当 $k=1/4a$ 时, 可算出

$$\omega_+ = \left(\frac{2\alpha}{m_1} \right)^{1/2} \quad \omega_- = \left(\frac{2\alpha}{m_2} \right)^{1/2} \quad (3.78)$$

由此可知, 光学支的最大角频率为 $\left[2\alpha \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2}$, 最小角频率为 $(2\alpha/m_1)^{1/2}$; 光学支的角频率就介于这两个极值之间。声学支的角频率在 $k=0$ 时为 0, 在 $k=1/4a$ 时变到极大值 $(2\alpha/m_2)^{1/2}$ 。图 3.6 画出了 ω_+ 与 ω_- 随 k 变化的全部曲线。

现在我们来简单地讨论一下光学支与声学支的振动特点。

对于光学支,两种原子的振幅比可由(3.74)式求出为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+ = \frac{2\alpha - m_2\omega_+^2}{2\alpha \cos(2\pi ka)} \quad (3.79)$$

上式中, 由于 $|k| < 1/4a$, 故 $\cos(2\pi ka) > 0$, 即分母是正的; 又因 ω_+ 的极小值为 $(2\alpha/m_1)^{1/2}$, 且由于 $m_2 > m_1$, 故 $\omega_+^2 > (2\alpha/m_1) > (2\alpha/m_2)$, 即分子是负的。于是, 有

$$\left(\frac{A}{B}\right)_+ < 0 \quad (3.80)$$

这说明, 对于光学支, 相邻两不同原子的振动方向相反, 如图 3.7(a)所示。对于离子晶体, 这时正离子与负离子的振动方向相反,

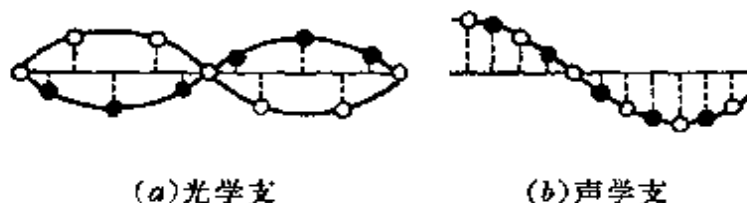


图 3.7 光学支与声学支的振动特点(纵坐标代表振动位移)

显著地影响电偶极矩, 因而对晶体的光学性质有很大的影响, 可用光来激发这种振动。例如, 离子晶体的红外吸收, 就是光学支振动所引起的。因此, 我们把这一支振动称为光学支。

对于声学支, 两种原子的振幅比, 可由(3.74)式求出为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_- = \frac{2\alpha \cos 2\pi ka}{2\alpha - m_1\omega_-^2}$$

因为 $\omega_- < (2\alpha/m_1)^{1/2}$, 故上式中的分母为正, 而分子也是正的, 因而

$$\left(\frac{A}{B}\right)_- > 0 \quad (3.81)$$

由此可知, 对于声学支, 相邻两原子沿同一方向振动, 如图 3.7(b)所示。

§ 3.6 晶体的非线性振动与热膨胀

晶体的比热问题可以近似地用线性振动（即谐振动）来处理。但晶体的另外一些热学性质，如热膨胀、热传导等，就不能用线性振动来解释，而要用非线性振动来解释才行。我们现在以双原子模型为例来进行定性的讨论。

设两个原子中有一个原子固定在原点，而另一个原子的平衡位置为 r_0 ，如图 3.8 所示，并令 x 为它离开平衡位置的位移，则它

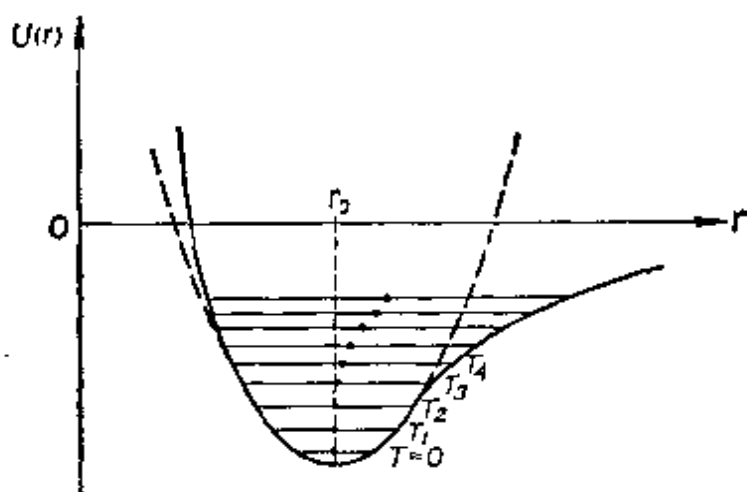


图 3.8 原子间相互作用的势能曲线

位移后的位置为 $r = r_0 + x$ 。现在把两者的相互作用势能 $u(r) = u(r_0 + x)$ 对 r_0 展开，得

$$u(r) = u(r_0) + \left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3u}{dr^3}\right)_{r_0} x^3 + \dots$$

其中的第一项 $u(r_0)$ 为常数，第二项为零，故上式可写为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{3} \beta x^3 + \dots \quad (3.82)$$

其中

$$\alpha = \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_0}, \quad \beta = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^3u}{dr^3}\right)_{r_0}$$

如果我们略去(3.82)式中的 x^3 项及更高次项, 则相互作用势能为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \alpha x^2 \quad (3.83)$$

这时, 势能曲线是抛物线型的, 如图 3.8 中的虚线所示。在这种情况下, 原子围绕平衡位置作对称的简谐振动, 即原子振动的平均位置仍然在原有的平衡位置 r_0 处。因为此时势能曲线是对称的, 原子绕平衡位置振动时, 左右两边的振幅恒相等, 温度升高只能使振幅增大, 平均位置 $\bar{r} = \bar{r}_0$ 仍在平衡位置 r_0 处不变, 故不会产生热膨胀。但热膨胀是客观存在的, 因此我们不能把(3.82)式中 x^3 以上的项略去。我们现在保留 x^3 项来分析。此时, (3.82)可写为

$$u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2} \alpha x^2 - \frac{1}{3} \beta x^3 \quad (3.84)$$

势能曲线如图 3.8 中的实线所示, 是非对称的。原子振动时的平均位置就不再是平衡位置了, 而是随着振动的增强(即温度上升)而向右移动, 增大了两原子之间的距离, 因此显示出热膨胀。这说明热膨胀现象是由于原子的非简谐振动(即非线性振动)产生的。

我们现在用玻耳兹曼统计来计算离平衡位置的平均位移, 即

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-u/kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u/kT} dx} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{\frac{1}{2}\alpha x^2 + \frac{1}{3}\beta x^3}{kT}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\frac{1}{2}\alpha x^2 + \frac{1}{3}\beta x^3}{kT}} dx}$$

其中

$$\begin{aligned} \text{分子} &\approx \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2kT}} \left(1 + \frac{1}{3} \beta x^3 / kT \right) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2kT}} \left(\frac{1}{3} \beta x^4 / kT \right) dx = \frac{\beta}{3kT} \cdot \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{2kT}{\alpha} \right)^{5/2} \\ \text{分母} &\approx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{2kT}} \left(1 + \frac{1}{3} \beta x^3 / kT \right) dx = \left(\frac{2\pi kT}{\alpha} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

故

$$\bar{x} = \frac{\beta k}{\alpha^2} T \quad (3.85)$$

由此可得线膨胀系数为

$$K = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{1}{r_0} \frac{\beta k}{\alpha^2} \quad (3.86)$$

上式给出热膨胀系数为一常数, 但若在 $u(r)$ 的展开式中考虑到 x 的三次方以上的各项, 则可以得到膨胀系数与温度的关系。

本章习题

3.1 试由热力学证明固体的两种热容量之差为

$$C_p - C_v = VK\alpha^2 T$$

其中 K 为体弹性模量, α 为体膨胀系数。

3.2 由晶体的自由能

$$F = U(V) + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} h\nu_i + kT \ln(1 - e^{-h\nu_i/kT}) \right\}$$

证明晶体的状态方程可以写为

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_i \frac{d \ln \nu_i}{d \ln V}$$

式中

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} h\nu_i + \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}$$

是频率为 ν_i 的格波的振动能。现令

$$\frac{d \ln \nu_i}{d \ln V} = -\gamma$$

它基本上与 ν_i 无关, 称为格林仍森常数, 利用这种假定, 晶体的状态方程可以写成

$$p = -\frac{dU}{dV} + \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

其中 $\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_i$ 为晶体的热振动总能量。上式右边的第一项是和晶体势能

有关的压力,第二项是和晶格的热振动有关的压力,称为热压力,用 p' 表示,故有

$$p' = \gamma \frac{\bar{E}}{V}$$

即晶体的热压力等于它单位体积热振动能量的 γ 倍。对大多数固体, γ 的数值约在 1~3 范围内。

3.3 证明 $\alpha = \gamma C_V / KV$

3.4 如原子离开平衡位置位移 x 后的势能为

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4$$

试证明,如用经典理论,这种非谐振子贡献的热容量,可近似写为

$$C_V \approx k \left[1 + \left(\frac{3f}{2c^2} + \frac{15g^2}{3c^3} \right) kT \right]$$

第四章 晶体中的缺陷与运动

我们在头两章中所讲的是完整晶体中微粒的排列情况，这是一种理想结构。但实际晶体中微粒的排列情况，通常并不如理想的那样完整无缺，而是存在着各式各样的缺陷。这些缺陷的存在，对晶体的性能有很大的影响，因此对它们的研究是十分重要的。本章首先介绍晶体缺陷的主要类型，然后着重讨论热缺陷的产生与运动，以及原子在晶体中的扩散规律，并简略地介绍一下位错运动与晶体滑移的关系。

§ 4.1 晶体缺陷的主要类型

按照缺陷在空间分布的情况，我们可以把晶体结构中存在的缺陷分为三类来描述：

1. 点缺陷

这种缺陷约占一个原子的尺寸范围。例如，空位、填隙原子、杂质原子等。

如果在晶体中拔去正常格点上的一个原子，就形成一个点阵的空位；如果有一个同类的原子或外来的不同类的杂质原子，挤进点阵的间隙位置，就形成一个填隙原子。杂质原子尚可替代母体原子而占据格点。

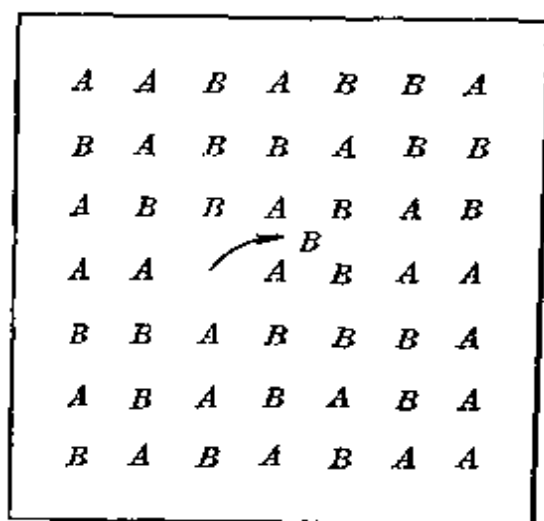


图 4.1 夫伦克耳缺陷

夫伦克耳(Frenkel)首先指出，在晶体中可能存在这样的缺

陷, 即一个原子从正常格点上跳到填隙位置 B 上去, 如图 4.1 所示, 同时产生一个空位和一个填隙原子。这种形式的缺陷称为夫伦克耳缺陷。当格点上的某个原子, 由于热运动振动, 振幅较大时, 就可能出现这种缺陷。故这种缺陷又称为热缺陷。

肖脱基 (Schottky) 指出, 在晶体中还可以产生这样一种缺陷, 即开始在表面上有一个原子由于集聚了足够大的动能, 由原来位置迁移到表面上另外一个新的位置上去, 因而在表面上形成一个空位, 这个空位又可以由热运动逐步地扩散到晶体内部去, 造成内部的空位, 这种缺陷称为肖脱基缺陷, 如图 4.2 所示。

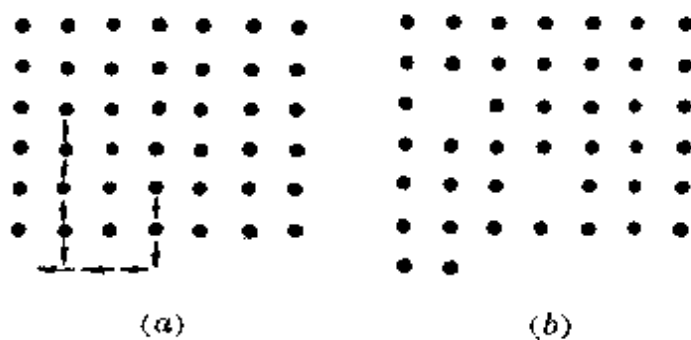


图 4.2 肖脱基缺陷

2. 线缺陷, 位错

当晶体内沿某一条线上附近的原子的排列与完整晶格不同时, 就会形成线缺陷。例如, 位错就是这样一种缺陷。晶体中最简单的位错有刃型位错与螺型位错两种。假设晶体内有一个原子平面在晶体内部中断, 其中断处的边沿就是一个刃型位错, 如图 4.3 (b) 所示。这种位错的边沿称为位错线, 故这种缺陷是一种线缺陷。在螺型位错的情形下, 原子平面并没有中断, 而是沿一条轴线盘旋上升。每绕轴线盘旋一周而上升一个晶面间距。在中央轴线处就是一个螺旋位错, 如图 4.3 (c) 所示。图 4.4 中分别绘出了简单立方晶体中沿 z 轴的刃型位错和螺型位错附近原子排列的情况。在离位错线较远的地方, 原子的排列接近于完整晶体, 但在离

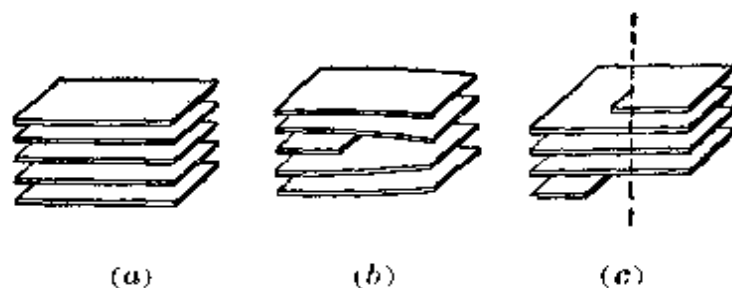


图 4.3 晶体中原子平面的示意图

(a)完整晶体；(b)有刃型位错的晶体；(c)有螺型位错的晶体

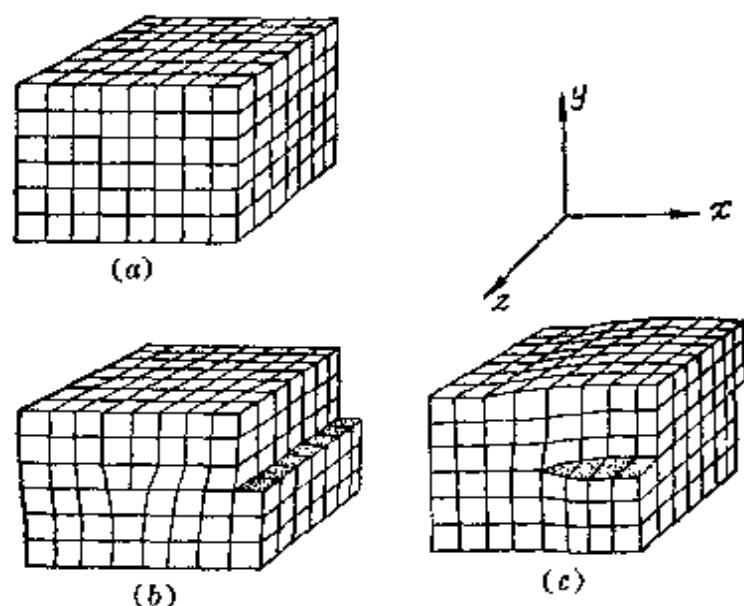


图 4.4 有位错存在时晶格的结构模型

(a)完整晶体；(b)有刃型位错的晶体；(c)有螺型位错的晶体

位错线较近的地方，原子的排列有比较大的错乱。

螺型位错的形成与结构特点又可用图 4.5 来说明。如图 4.5 (a)所示，设想将一块晶体沿一晶面 $ABCD$ 切开到直线 AD 为止，并使上部切开部分的外边 BC 沿 AD 方向线滑移一个原子间距 b 。这样就在 AD 线处形成一个螺型位错。图 4-5(b)所示的情形，就是把 $ABCD$ 左边的晶格沿 BC 边向上推移一个原子间距 b ，使得原来垂直于 AD 的平行晶面，变成一个以螺旋梯上升形式的晶面。它在滑移面 $ABCD$ 上的投影如图 4.5(c)所示，图中的黑圆点“•”代表图 4.5(b)中 $ABCD$ 面以右的原子，而圆圈“○”则代表 $ABCD$

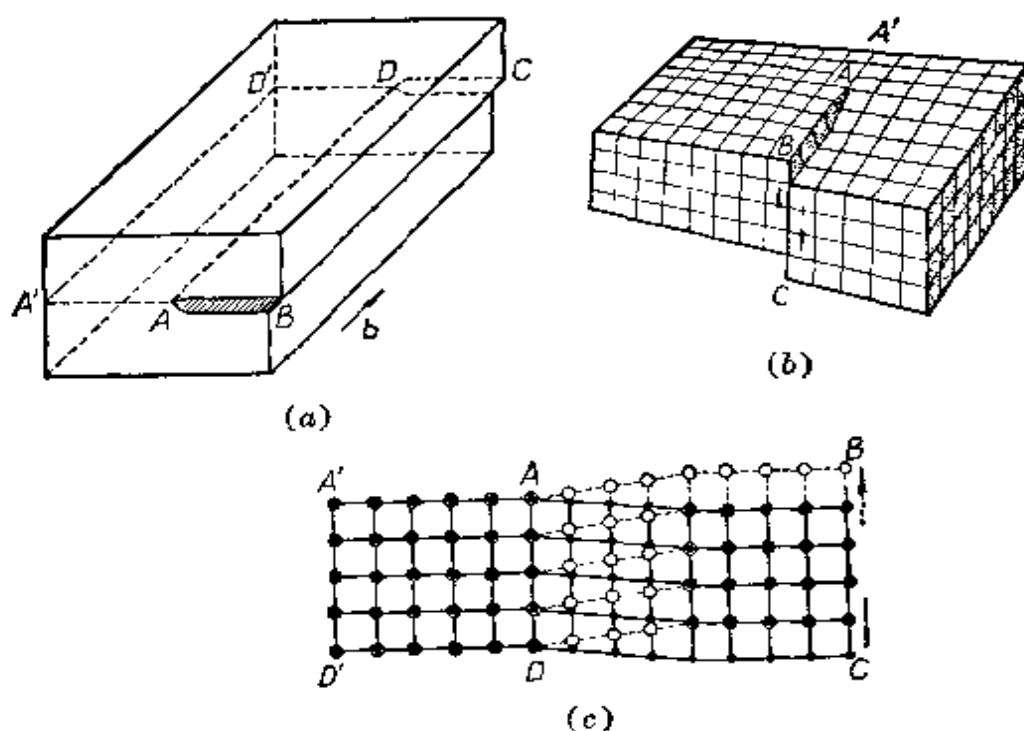


图 4.5 螺型位错

面以左的原子。

晶体中的位错及其分布状态可用实验来观察，特别是近十几年来利用电子显微镜来进行直接观察，得到了一系列实验结果，证明了晶体中确实存在着位错。目前位错理论得到了多方面的发展，并被用来解释有关晶体生长及范性形变等问题。

3. 面缺陷 晶界

用金相显微镜观察磨光和侵蚀了的金属表面，可以看出它是由许多小的晶粒组成的，如图 4.6 所示。每一个晶粒的内部一般是一个单一的点阵，称为单晶体，由许多不同取向的单晶颗粒组成的晶体称为多晶体。多晶体中不同取向的晶粒间的界面称为晶界（或称晶粒间界）。晶

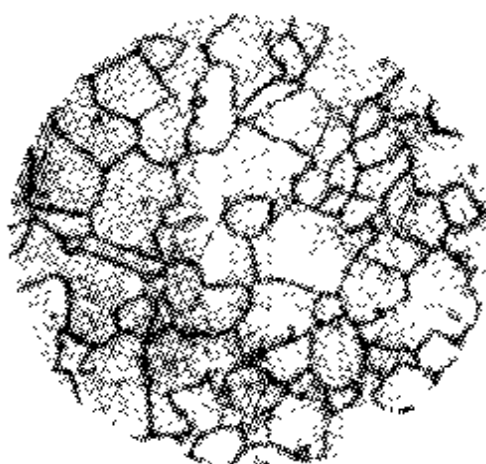


图 4.6 纯铁表面的晶粒分布($\times 100$)

界附近的原子排列比较混乱，故是一种面缺陷。晶界对于金属材料的性能有很大影响。在金属的冶炼及热处理过程中对晶粒大小的控制，是获得优质材料的一个重要因素。

§ 4.2 热缺陷数目的统计计算

晶体中的热缺陷，由于热运动，并不是固定在某一位位置上，而是处于不断的运动过程中。例如，空位周围的原子，由于热运动能量的涨落，获得足够能量后能跳到空位上去占据这个空位，而原来的位置上出现空位，这一过程可以视为空位的移动。因此空位可以由晶体的一处向另外一处作无规则的运动。同理，填隙原子也可以由一个间隙位置跳到另一个间隙位置上去，作无规则的运动。在运动过程中，若填隙原子遇到一空位，则落入空位，使两者消失，这一过程称为复合。因此，在一定温度下达到平衡时，热缺陷数维持一定的数目不变，因为平衡时新产生的热缺陷数要等于复合的热缺陷数。我们将在下面计算平衡时的热缺陷数。

1. 夫伦克耳缺陷数

设 N 为晶体中的原子总数， N' 为晶体中的间隙位置总数， n 为夫伦克耳缺陷数。则从 N 个原子中取出 n 个原子而形成 n 个空位的可能有的方式数为

$$W' = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4.1)$$

这 n 个原子排列在 N' 个间隙位置上形成填隙原子时可能有的方式数为

$$W'' = \frac{N'!}{(N'-n)!n!} \quad (4.2)$$

因此，形成 n 个夫伦克耳缺陷的方式数为

$$W = W'W'' = \frac{N!N'!}{(N-n)!(N'-n)!(n!)^2} \quad (4.3)$$

这是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加，故熵的改变为

$$S = k \ln W$$

k 为玻尔兹曼常数。而自由能的改变为

$$F = nu - TS = nu - kT \ln W \quad (4.4)$$

其中 u 为形成一个夫伦克耳缺陷所需的能量。平衡时，缺陷数 n 由条件

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0$$

来决定。把 (4.3) 与 (4.4) 两式代入上式，并利用司特林公式 $\ln N! = N \ln N - N$ ，可得

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-u/kT}$$

即

$$n^2 = (N-n)(N'-n)e^{-u/kT}$$

在温度不太高时， $n \ll N$ 或 N' 。此时，上式可化为

$$n = \sqrt{NN'} e^{-u/2kT} \quad (4.5)$$

这个公式仅只是一个粗略的估计。因为在上面的计算中，我们忽略了缺陷产生后所引起的周围原子振动状态的改变。

2. 肖脱基缺陷数

按照与上面相同的方法，我们可以求出晶体中肖脱基缺陷的平衡数目为

$$n_1 = N e^{-u_1/kT} \quad (4.6)$$

其中 u_1 为形成一个空位所需的能量。

3. 填隙原子数

用同样的方法，我们可求出填隙原子的平衡数目为

$$n_2 = N e^{-u_2/kT} \quad (4.7)$$

其中 u_2 为形成一个填隙原子所需的能量。

§ 4.3 晶体中的扩散定律

晶体中原子的迁移过程称为扩散。固体物理中有很多问题都与晶体中的扩散有关。例如,离子晶体中的导电性,金属与合金中的相变过程和热处理、氧化过程及烧结过程等,都与晶体中的扩散有关。因此,对扩散规律及其机构的研究,具有十分重要的意义。在讨论扩散的微观机构以前,先介绍一下扩散的两个基本规律。

1. 扩散第一定律

我们现在研究由 A 与 B 两种元素所组成的固溶体。假设晶体是各向同性的,一个原子在单位时间内离开其平衡位置过渡到邻近位置的几率为 q 。因为原子可以在前后左右与上下六个方向迁移,故沿某一固定方向迁移的几率为 $\frac{1}{6}q$ 。设相邻两个原子平面 I

和 II 上单位面积中各有 B 原子 N_1 和 N_2 个,如图 4.7 所示。在这两个平面之间,作一平行于此两平面的小面积 dS , 则在 dt 时间内, I 面上的 B 原子沿 x 方向通过 dS 向平面 II 迁移的原子数为 $\frac{1}{6}qN_1dSdt$, 由平面 II 通过 dS 向平面 I 迁移的原子数为 $\frac{1}{6}qN_2dSdt$ 。

故在 dt 时间内, B 原子通过 dS 由左向右迁移的净数为

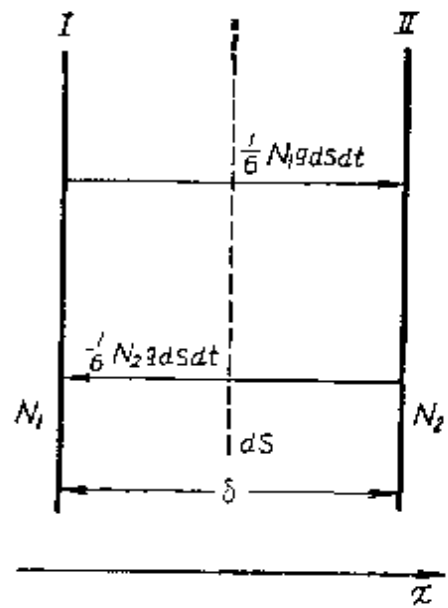


图 4.7 固溶体的扩散过程

$$dN = \frac{1}{6}q(N_1 - N_2)dSdt$$

或迁移的净摩尔数为

$$dM = \frac{dN}{N_0} = \frac{1}{6}q\left(\frac{N_1}{N_0} - \frac{N_2}{N_0}\right)dSdt$$

其中 N_0 为阿伏伽德罗数。设 δ 为平面 I 与 II 之间距, 即原子层的厚度为 δ , 则在原子层 I 中的摩尔浓度为 $N_1/N_0\delta \times 1(\text{米}^2) = C_1$, 在原子层 II 中的摩尔浓度为 $N_2/N_0\delta \times 1(\text{米}^2) = C_2$, 故上式可以写为

$$\begin{aligned} dM &= \frac{1}{6} q \delta \left(\frac{N_1}{N_0 \delta} - \frac{N_2}{N_0 \delta} \right) dS dt \\ &= \frac{1}{6} q \delta (C_1 - C_2) dS dt \end{aligned}$$

因为 δ 很小, 所以

$$C_2 - C_1 = \Delta C = \frac{\partial C}{\partial x} \delta$$

故

$$dM = -\frac{1}{6} q \delta^2 \frac{\partial C}{\partial x} dS dt$$

由此可知, 单位时间内通过单位面积的摩尔数为

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.8)$$

其中

$$D = \frac{1}{6} q \delta^2 \quad (4.9)$$

称为扩散系数。(4.8)式称为扩散第一定律。这个定律不便于应用, 我们在下面将求出一个更便于应用的公式。

2. 扩散第二定律

如图 4.8 所示, 我们现在来分析沿 x 轴方向透过厚度为 dx 、面积为 dS 的一个平面层的扩散。B 原子在 dt 时间内通过 I 面由左进入平面层内的摩尔数为

$$dM_1 = - \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dS dt$$

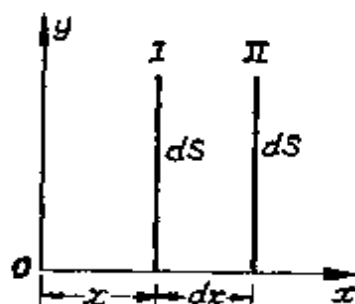


图 4.8 透过平面层的扩散

而由 II 面上向右离开平面层的摩尔数为

$$dM_2 = - \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+dx} dS dt$$

故在 dt 时间内, B 原子在平面层中净增加的摩尔数为

$$\begin{aligned} dM &= dM_1 - dM_2 = \left[\left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+dx} - \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_x \right] dS dt \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx dS dt \end{aligned}$$

而净增加的摩尔浓度为

$$dC = \frac{dM}{dx dS} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dt$$

故

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4.10)$$

此式称为扩散第二定律。在一定的边界条件和起始条件之下, 由 (4.10) 式可解出扩散元素 B 的浓度分布函数 $C=f(x, t)$ 。若 D 与 x 无关, 则 (4.10) 式可写为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.11)$$

设有一定量 C_0 的原子, 由晶体的单位表面向内扩散, 则在开始时

$$t=0, \quad x=0, \quad C(x)=C_0$$

$$t=0, \quad x \neq 0, \quad C(x)=0$$

当 $t>0$ 时, 扩散到晶体内部的原子总数为 C_0 , 即

$$\int_0^\infty C(x) dx = C_0$$

在这种边界条件下, (4.11) 式的解为

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D t}} e^{-x^2 / 4 D t} \quad (4.12)$$

代入(4.11)式,可证明它适合于微分方程(4.11)式。由实验测出各层的浓度 $C(x)$, 代入(4.12)式,即可求出扩散系数 D 。在不同的温度下测出 D , 可得 D 和温度 T 的经验公式一般为

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (4.13)$$

其中 Q 称为扩散激活能, D_0 为一常数, R 为摩尔气体常数。

§ 4.4 扩散的微观机构

我们现在从晶体中的热缺陷运动来分析扩散过程及其规律性。晶体中原子扩散的微观机构主要有两种: (1) 空位机构; (2) 填隙原子机构。现分别讨论如下:

1. 空位机构

这种机构认为扩散过程是通过空位的迁移来实现的。如图 4.9 所示, 空位所在的地方是能量最低的地方, 邻近原子跳到空位上去, 必须克服周围原子的作用所造成的势垒。由于热振动能量的涨落, 空位的邻近原子有一定的几率越过势垒而跳到空位上

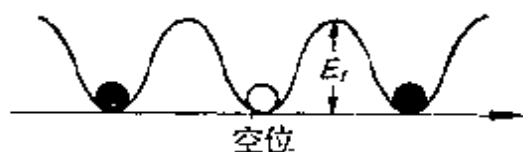


图 4.9 空位的迁移

去, 而空位也有相同的几率跳到邻近原子的位置上去。因此, 晶体中的原子可以通过空位的迁移来产生扩散过程。设势垒的高度为 E_i , 按玻耳兹曼统计, 在温度 T 时, 原子具有能量为 E_i 的几率与 $e^{-E_i/kT}$ 成正比。空位邻近原子在单位时间内越过势垒而跳到空位上的几率 q' 也与 $e^{-E_i/kT}$ 成正比, 即

$$q' = \nu_{01} e^{-E_i/kT} \quad (4.14)$$

其中 ν_{01} 为一比例常数, 相当于 $E_i = 0$ 时的 q' , 可视为是空位邻近原子的振动频率。因当 $E_i = 0$ 时, 原子每振动一次, 即可跳开, 每秒钟振动 ν_{01} 次, 故每秒钟跳到空位上的几率为 ν_{01} 。

现在研究一个被认定的原子,如果它通过空位机构而扩散,则只有当它的近邻有一个空位时,才能移动一步。在它的旁边有一个空位的几率为 n_1/N 。 n_1 为空位数, N 为总原子数。故这一个被认定的原子在单位时间内的迁移几率为

$$q = \frac{n_1}{N} q'$$

把(4.6)与(4.14)两式的结果代入,可得

$$q = \nu_{01} e^{-(u_1+E_1)/kT} \quad (4.15)$$

把上式的结果代入(4.9)式,即得空位机构中的扩散系数为

$$D_1 = \frac{1}{6} \delta^2 \nu_{01} e^{-(u_1+E_1)/kT} \quad (4.16)$$

上式也可写为

$$D_1 = D'_0 e^{-Q'/RT} \quad (4.17)$$

其中 $D'_0 = \frac{1}{6} \delta^2 \nu_{01}$, $Q' = N_0(u_1 + E_1)$, N_0 为阿伏伽德罗数。(4.17)

式具有与经验公式(4.13)相一致的形式。

2. 填隙原子机构

当一个原子由正常位置跳到间隙位置后,可以由这一间隙跳到另一间隙而发生扩散现象。设正常位置上一个原子跳到间隙位置上所需的能量为 u_2 , 则某一认定的原子从正常位置跳到间隙位置上而形成填隙原子的几率为

$$q_1 = e^{-u_2/kT} \quad (4.18)$$

填隙原子由一个间隙位置向邻近的间隙位置移动时,必须克服周围原子的作用所造成的势垒。设势垒的高度为 E_2 , 则与计算(4.14)式一样,可以求出填隙原子在单位时间内由一间隙位置跳到邻近间隙位置的几率为

$$q_2 = \nu_{02} e^{-E_2/kT} \quad (4.19)$$

其中 ν_{02} 为填隙原子在间隙位置上的振动频率。因此,一个正常位

置上的原子在单位时间内形成填隙原子而迁移的几率为

$$q = q_1 \cdot q_2 = \nu_{02} e^{-(u_2 + E_2)/kT} \quad (4.20)$$

把上式的结果代入(4.9)式中,得填隙原子机构中的扩散系数为

$$D_2 = \frac{1}{6} \delta^2 \nu_{02} e^{-(u_2 + E_2)/kT} \quad (4.21)$$

上式尚可写为

$$D_2 = D_0'' e^{-Q''/RT} \quad (4.22)$$

其中 $D_0'' = \frac{1}{6} \delta^2 \nu_{02}$, $Q'' = N_0(u_2 + E_2)$ 。(4.22)式具有与经验公式(4.13)相一致的形式。

3. 杂质原子的扩散机构

上面我们讨论了晶体中的自扩散,现在来讨论杂质原子在晶体中的扩散机构。杂质原子在晶体中存在的方式,可以是占据晶体中的间隙位置,或替代晶体中原有的一个原子而占据在格点上。如果杂质原子是以填隙的方式存在于晶体中,则它从一个间隙位置跑到另一个间隙位置时,其扩散系数显然为

$$D = \frac{1}{6} \delta^2 \nu_0 e^{-E/kT} \quad (4.23)$$

其中 E 为杂质原子由一间隙位置跑到另一间隙位置时所越过的势垒高度, ν_0 为杂质原子在间隙位置上的振动频率。上式中不包括形成填隙原子所需要的能量,故晶体中杂质原子的扩散系数一般要比自扩散系数大很多。

如果杂质原子是以替代方式存在于晶体中,则其扩散方式与自扩散相似,空位机构与填隙原子机构都可能存在。

不管自扩散或杂质原子的扩散,根据以上的微观机构,我们都可推得(4.13)式的结果。表4.1中列出了一些重要的扩散常数 D_0 及 Q 的数值。

表 4.1 扩散常数

溶 剂	扩 散 元 素	D_0 (米 ² /秒)	Q (焦/摩)
γ 铁	自扩散	0.7×10^{-4}	285,000
γ 铁	碳	$(0.04-0.08\%C) \times 10^{-4}$	$132,000 \pm 3,350$
γ 铁	氮	3.3×10^{-8}	145,000
α 铁	自扩散	5.8×10^{-4}	250,000
α 铁	碳	0.02×10^{-4}	83,800
α 铁	氮	4.6×10^{-8}	75,200
钴	自扩散	0.367×10^{-4}	281,000
铜	自扩散	0.18×10^{-4}	195,000
铜	金(2.4—3.5%)	6.8×10^{-9}	94,300
铜	锰(8—11.4%)	7.2×10^{-10}	97,200
铜	镍(7.5—11.8%)	6.5×10^{-9}	125,000
金	自扩散	0.157×10^{-4}	222,000
金	铜	5.8×10^{-8}	115,000
银	自扩散	0.9×10^{-4}	192,000
银	金	5.3×10^{-8}	125,000
银	铜	5.9×10^{-8}	104,000
钨	自扩散	11.5×10^{-4}	595,000
钨	铪	1.0×10^{-4}	503,000
钨	钼	5×10^{-8}	337,000

§ 4.5 位错的滑移

晶体受到的应力超过弹性限度后,将产生永久形变,这种形变称为范性形变。晶体的这种性质称为它的范性。金属与合金之所以能被压成片或拉成丝,就是由于它们有范性。

晶体的范性可以用晶面的滑移来解释。实验证明,当晶体受到弯曲或被拉长时,晶体各部分沿某族晶面发生了相对移动,即发生了滑移。当外力取消后,形变可以不恢复而产生永久形变。所以,范性是由于晶面的滑移而产生的。因为滑移往往沿某些晶面发生,并且沿一定的晶向滑动。这些晶面称为滑移面,滑移发生的

晶向称为滑移向。使晶面产生滑移的最小切应力称为临界切应力。若我们认为晶体的结构是完整无缺陷的，则必须假设在滑移过程中，上下两个晶面整个地发生了相对滑移。但用这样的模型计算出的临界切应力比实验值大很多，约大 $10^3—10^4$ 倍，说明这样的滑移模型不符合客观实际。实际上，由于晶体中有位错存在，晶面的滑移过程并不如上面所假设的那样，上下两个晶面整个地同时发生相对位移，而是晶面中位错线附近的一部分原子先发生位移，然后推动相邻的原子发生位移，循序渐进，最后使上方的晶面相对于下面的晶面完成了滑移。按照这样的模型进行滑移时所需要的临界切应力就很小，理论计算值和实验值具有相同的数量级。因此，用位错模型来解释滑移过程是有效的。下面，我们用刃型位错与螺型位错的运动来说明滑移过程。

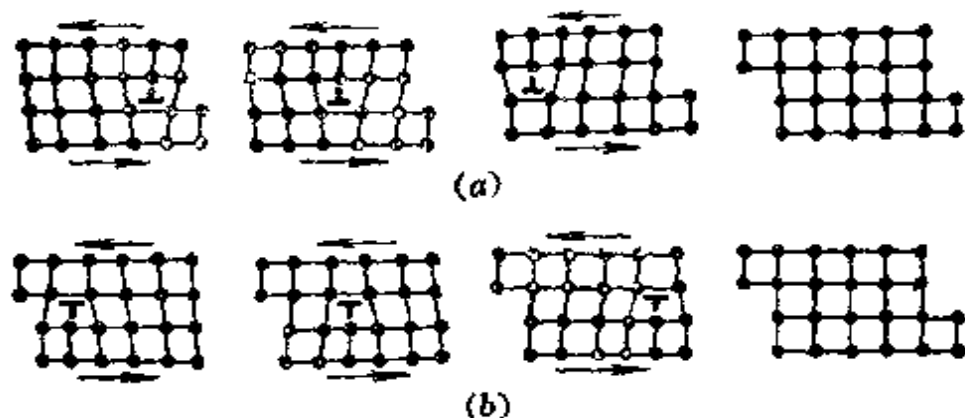


图 4.10 刃型位错的滑移

(a) 正刃型位错；(b) 负刃型位错。

观察图 4.4(b) 和(c)，我们可以把位错线视为晶体中已滑移部分与未滑移部分的分界线。在刃型位错中，若中断的半段晶面在滑移面的上方，则我们称它为正刃型位错，用符号 \perp 表示；若中断的半段晶面在滑移面的下方，则我们称它为负刃型位错，用符号 \downarrow 来表示。图 4.10 中所表示的是晶体中垂直于位错线的一个截面。位错线既然是相当于已滑移部分和未滑移部分的分界线，则当受外力作用时，它将沿滑移面逐步移动，这相当于滑移的逐步发

展。图 4.10(a) 中所表示的, 是正刃型位错在切应力作用下的运动情况; 图 4.10(b) 中所表示的, 是负刃型位错在切应力作用下的运动情况。在这两种情形中, 运动的方向相反, 但最后产生的形变相同。图 4.11 中所表示的是螺型位错在切应力作用下的滑移过程。

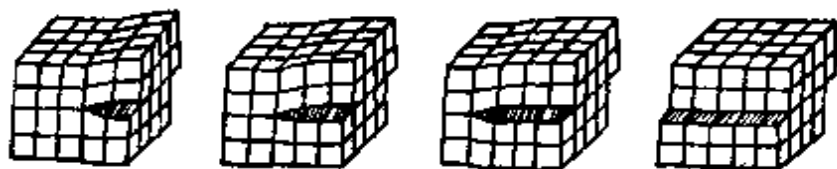


图 4.11 螺型位错的滑移

本章习题

4.1 假设把一个钠原子从钠晶体的内部移到边界上所需的能量为 1 电子伏特。计算室温时(300K)肖脱基空位的浓度。

4.2 在上题中空位附近的一个原子迁移时必须越过 0.5 电子伏特的势垒, 而且原子的振动频率为 10^{12} , 试估算室温下放射性钠在正常钠中的扩散系数。此外, 还计算 373K 时的扩散系数

4.3 对于铜, 形成一个肖脱基空位的能量为 1.2 电子伏特。在接近熔点时(1300K), 估算空位的浓度。形成一个填隙原子所需的能量约为 4 电子伏特, 估算接近于熔点时填隙原子的浓度。试比较这两种浓度的数量级差多少?

4.4 在离子晶体中, 由于电中性的要求, 肖脱基缺陷都成对地产生。令 n 代表正、负离子空位的对数, E 是形成一对缺陷所需要的能量, N 为整个离子晶体中正、负离子对的数目, 证明

$$n \approx N e^{-E/2kT}$$

第五章 晶体中的电子状态

在本章中，我们将讨论晶体中的电子状态。最早处理晶体中电子状态的理论是金属的自由电子论。早在1900年特鲁德(Drude)等人为了解释金属的电导和热导性质，就提出了一种假设，即认为金属中价电子的运动是自由的。这种简化模型先后经过洛伦兹(Lorentz, 1904)与索末非(Sommerfeld, 1928)等人的改进和发展后，对金属的若干重要性质能给出不少的半定量结果，故仍有一定的用处，这些将在本章的第一节中加以简略地介绍。但这种简单的电子理论有很大的局限性。它不能解释晶体为什么有结合力，也不能解释为什么晶体可以区分为导体、绝缘体和半导体。很显然，自由电子模型是过于简单化了。实际上，电子是在晶体中所有格点上的离子和其他所有电子所产生的势场中运动，它的势能不能视为常数，而是位置的函数。严格说来，要了解固体中的电子状态，必须首先写出晶体中所有相互作用着的离子和电子系统的薛定谔方程，并求出它的解。但实际上，这是一个非常复杂的多体问题，不可能求出它的严格解，所以只能采用近似处理的办法来研究电子的状态。我们可以先研究理想晶体的情形。假设固体中的原子核固定不动，并设想每个电子是在固定的原子核的势场中及其他电子的平均势场中运动，这样就把问题简化成单电子问题，这种方法称为单电子近似法。用这种方法所求出的电子在晶体中的能量状态，将不再是分立的能级，而是能带。因此，用单电子近似法处理晶体中电子能谱的理论，称为能带论。我们将在本章的第一节以后介绍这种理论。

§ 5.1 金属中的自由电子状态

1. 金属中自由电子的能级与能级密度

按照金属中的自由电子模型, 金属中的共有化电子可以视为自由电子, 不受任何外力作用, 彼此间也无相互作用。若我们所研究的金属样品是每边长为 L 的立方块, 则我们可以把共有化电子看成是在每边长为 L 的方匣中运动的自由粒子。每一个电子的势能为一常数, 可取为零。故电子在方匣中运动的薛定谔方程可写为

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \psi = 0 \quad (5.1)$$

令

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} E = (2\pi k)^2 \quad (5.2)$$

则(5.1)式的解可以写成

$$\psi = A e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.3)$$

自由电子的能量 E 和动量 p 的关系为

$$E = p^2 / 2m \quad (5.4)$$

由(5.2)与(5.4)两式, 可得

$$|k| = \frac{|p|}{h} = \frac{1}{\lambda} \quad (5.5)$$

上式中的 λ 为自由电子的德布罗意波长, 故 k 代表它的波数。(5.3)式代表波矢为 \mathbf{k} 的平面波。由于电子只能在方匣中活动, 所以电子在匣壁和匣外的几率为零。波函数 ψ 应遵守下列归一化条件:

$$\int_V \psi^* \psi d\tau = 1 \quad (5.6)$$

其中 $V = L^3$ 为方匣的体积, 将(5.3)式代入, 得

$$A = \frac{1}{\sqrt{V}} = \frac{1}{L^{3/2}} \quad (5.7)$$

因为我们所研究的自由电子只能在方匣内活动, 它处于匣壁上或匣外的几率为零, 需求出适合此边界条件的解。所以, 我们先用变数分离法求出 (5.1) 式的一般解, 然后求出适合边界条件的解。现今

$$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z \quad (5.8)$$

$$\frac{8\pi^2 m_0}{h^2} E = (2\pi k)^2 = 4\pi^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (5.9)$$

则 (5.1) 式可分解为三个方程式:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi_x}{dx^2} + (2\pi k_x)^2 \psi_x &= 0 \\ \frac{d^2 \psi_y}{dy^2} + (2\pi k_y)^2 \psi_y &= 0 \\ \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + (2\pi k_z)^2 \psi_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.10)$$

其一般解显然为

$$\left. \begin{aligned} \psi_x &= A_x e^{i2\pi k_x x} + B_x e^{-i2\pi k_x x} \\ \psi_y &= A_y e^{i2\pi k_y y} + B_y e^{-i2\pi k_y y} \\ \psi_z &= A_z e^{i2\pi k_z z} + B_z e^{-i2\pi k_z z} \end{aligned} \right\} \quad (5.11)$$

若我们选择方匣的一角为坐标的原点, 其三边为坐标轴, 因电子处于匣壁上或匣外的几率应为零, 故 (5.11) 式中的三个解应适合下列边界条件, 即

$$\left. \begin{aligned} \text{在 } x=0, L \text{ 处, } \psi_x &= 0 \\ \text{在 } y=0, L \text{ 处, } \psi_y &= 0 \\ \text{在 } z=0, L \text{ 处, } \psi_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

应用这些边界条件于 (5.11) 式, 得

$$\sin 2\pi k_x L = 0 \quad \sin 2\pi k_y L = 0 \quad \sin 2\pi k_z L = 0$$

即 k_x, k_y, k_z 的数值必须适合下列条件:

$$k_x = \frac{n_x}{2L} \quad k_y = \frac{n_y}{2L} \quad k_z = \frac{n_z}{2L} \quad (5.13)$$

其中 n_x, n_y, n_z 为任意的正整数。应用边界条件于(5.11)式并将结果代入(5.8)式,得

$$\psi = A \sin 2\pi k_x x \sin 2\pi k_y y \sin 2\pi k_z z \quad (5.14)$$

其中 A 为归一化因子。因为电子的状态决定于 $|\psi|^2$, n_x, n_y, n_z 取为负整数时与取为正整数时所代表的状态相同,故只需取正值。

由(5.9)式得

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (5.15)$$

将(5.13)式的结果代入,得

$$E = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.16)$$

这就是自由电子在方匣中运动时的能级。每一组量子数 (n_x, n_y, n_z) 确定一个允许的量子态。由(5.16)式可知, n_x, n_y, n_z 所满足的关系式为

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mL^2}{\hbar^2} E \quad (5.17)$$

对一给定的 E , 则(5.17)式右边的数值已确定, 左边 n_x, n_y, n_z 所可能取的整数值要适应于右边已确定的数值。它们所可能取的正整数的套数, 就是对应于给定的 E 所可能有的量子态数。若以 (n_x, n_y, n_z) 为坐标, 则(5.17)式代表一半径为 $R = (8mL^2 E / \hbar^2)^{1/2}$ 的球, 满足方程(5.17)式的任一组正整数, 相当于八分之一球面上的一个点, 这是因为坐标为正整数的各点都集中在第一象限内。在八分之一球面上的点数是能量为 E 所可能具有的量子态数。由此可见, 能量在 E 与 $E + dE$ 之间的量子态数, 应等于在球壳 $4\pi R^2 dR$ 内所含点数的八分之一。因为我们所选择的坐标中, 平均每一单位体积包含一个点。因此, 能量在 E 与 $E + dE$ 之间的量子态数为

$$dG = \frac{1}{8} \cdot 4\pi R^2 dR = 2\pi V \cdot \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} dE \quad (5.18)$$

其中 $V = L^3$ 。

由能量与动量的关系 $E = p^2/2m$ 及上式, 可算出 p 与 $p+dp$ 范围内共有的量子态数为

$$dG = \frac{4\pi V p^2 dp}{h^3} \quad (5.19)$$

因为 $V = \iiint dx dy dz$, $4\pi p^2 dp$ 为 p 空间的一部分, 故(5.19)式指明每个量子态在相宇 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) 中占有 h^3 的体积。因此若把相宇分成许多格子, 每个格子的体积为 h^3 , 则每个格子相应有一个量子态, 由此可知, 自由质点在 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内占有的量子态数为

$$dg = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (5.20)$$

若我们所讨论的自由质点是电子, 则对每个移动的量子态数尚包含两个自旋状态。故对电子而言, 以上三式右边尚应乘上 2, 例如(5.18)式应改为

$$dG = 4\pi V \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} dE = C \sqrt{E} dE \quad (5.21)$$

其中

$$C = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \quad (5.22)$$

$\frac{dG}{dE} = C \sqrt{E}$ 称为状态密度或能级密度。

2. 电子按能级的分布

我们现在讨论自由电子在各能级上的分布。我们知道, 电子是服从费密-狄喇克分布律的, 即在热平衡时, 分布在能量为 E 的电子数为

$$n = \frac{g}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (5.23)$$

其中 g 为简并度, 即对应于能级 E 的态数, E_F 为费密能或化学势。由上式可知, 在能级 E 上每个量子态平均分布的电子数为 n/g , 用 $f(E)$ 表示, 得

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (5.24)$$

$f(E)$ 称为费密分布函数。将 $f(E)$ 乘上能量在 E 与 $E+dE$ 间内的量子态数 dG , 即得在能量 E 与 $E+dE$ 间所分配的电子数

$$dN = f(E)dG = \frac{C\sqrt{E}dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (5.25)$$

式中的 E_F 可由上式的积分等于总电子数 N 来决定。

我们现在先讨论绝对零度时的情形, 此时, 由(5.24)式可得

$$f(E) = 1 \quad E < E_F^0$$

$$f(E) = 0 \quad E > E_F^0$$

E_F^0 表示在绝对零度时的 E_F 值。此时 $f(E)$ 和 E 的关系如图 5.1 中的曲线(1)所示。可见, 在绝对零度时, 所有低于 E_F^0 的能级都填满了电子, 而所有高于 E_F^0 的能级都空着。 E_F^0 就是绝对零度时电子

所能占据的最高能级。在绝对零度时, (5.25)式变为

$$dN = \begin{cases} C\sqrt{E}dE & 0 \leq E \leq E_F^0 \\ 0 & E > E_F^0 \end{cases} \quad (5.26)$$

由(5.26)式可得

$$N = C \int_0^{E_F^0} \sqrt{E} dE = \frac{2}{3} C (E_F^0)^{3/2} \quad (5.27)$$

将(5.22)式中的 C 值代入, 得

$$E_F^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (5.28)$$

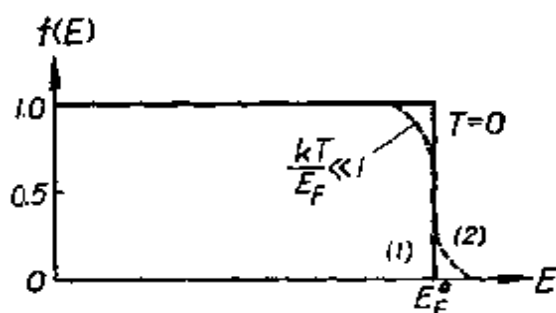


图 5.1 费密分布函数

(1) 绝对零度时的分布函数;

(2) 低温时的分布函数

其中 $n = N/V$ 代表单位体积中的电子数。电子的平均能量为

$$\bar{E}_0 = \frac{1}{N} \int E dN = \frac{1}{N} \int_0^{E_F^0} C E \sqrt{E} dE = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (5.29)$$

在一般情况下, n 约为 $10^{28}/\text{米}^3$, $m = 9 \times 10^{-32}$ 千克, 则由(5.28)式可以算出 E_F^0 约为几个电子伏特, 而 \bar{E}_0 亦具有相同的数量级。可见, 即使在绝对零度, 电子仍有相当大的平均动能, 与经典统计所算出的平均动能为零根本不同。这是因为电子必须遵守泡利不相容原理, 每一能级只能容纳自旋相反的两个电子。因此, 即使在绝对零度时, 所有电子不可能都集中占据在最低的能级上。

我们现在来讨论不是绝对零度但温度又不太高的情形, 即在 $kT \ll E_F$ 的情形。从以后的计算可以看出, 这时 E_F 与 E_F^0 差不多。大多数的金属在熔点以下都符合这个情况。此时 $f(E)$ 与 E 的关系如图 5.1 中的曲线(2)所示。不难想象, 此时由于热激发, 有部分电子要由 E_F^0 之下跳到 E_F^0 以上的能级上去。

为了计算 E_F 和电子的平均动能 \bar{E} , 我们需要计算下列两积分:

$$N = C \int_0^\infty f(E) \sqrt{E} dE$$

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^\infty E dN = \frac{C}{N} \int_0^\infty f(E) E^{3/2} dE$$

经过部分积分, 得

$$N = \frac{2}{3} C \int_0^\infty f(E) dE^{3/2}$$

$$= \frac{2}{3} C f(E) E^{3/2} \Big|_0^\infty - \frac{2}{3} C \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

由于 $E = \infty$ 时, $f(E) = 0$, 上式的第一项代入积分的上下限后等于零, 故

$$N = -\frac{2}{3} C \int_0^\infty E^{3/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (5.30)$$

同理,得

$$\bar{E} = -\frac{2}{5} \frac{C}{N} \int_0^{\infty} E^{5/2} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (5.31)$$

由上述两式可知,为了计算 N 与 \bar{E} , 我们只需研究下列形式的积分

$$I = - \int_0^{\infty} y(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (5.32)$$

由图 5.1 中的曲线(2)可以看出,在 E 比 E_F^0 小得多一些的地方及 E 比 E_F^0 大得多一些的地方,曲线(2)也是水平的,斜度都为零。只有 E 接近 E_F^0 的地方,曲线的切线接近垂直,斜度很大,且为负的。故在 E_F^0 处 $-\frac{\partial f(E)}{\partial E}$ 有显著的极大值,在 E_F^0 的两边就很快地下降到零。且在以后的计算中可以看出, E_F 与 E_F^0 很接近,相差不多。因此, (5.32) 式的被积函数,只有在 $E = E_F$ 的附近才取有限的数值,在其他地方很快地趋于零。因此,可以将 $y(E)$ 在 E_F 附近按泰勒级数展开,并只取前面几项即可得较准确的结果,即

$$y(E) = y(E_F) + y'(E_F)(E - E_F) + \frac{1}{2!} y''(E_F)(E - E_F)^2 + \dots$$

代入(5.32)式,得

$$I = y(E_F)I_0 + y'(E_F)I_1 + y''(E_F)I_2 + \dots \quad (5.33)$$

其中

$$I_0 = - \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

$$I_1 = - \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

$$I_2 = - \int_0^{\infty} \frac{1}{2} (E - E_F)^2 \frac{\partial f}{\partial E} dE$$

如令 $\eta = (E - E_F)/kT$, 则

$$I_0 = - \int_{-E_F/kT}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta \approx - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta$$

同理,得

$$I_1 = - \int_{-\infty}^{\infty} kT\eta \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta$$

$$I_2 = - \frac{1}{2} (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \eta^2 \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta$$

由于

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{1}{e^\eta + 1} \right) = - \frac{e^\eta}{(e^\eta + 1)^2} = - \frac{e^{-\eta}}{(1 + e^{-\eta})^2}$$

因此有

$$I_0 = - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta = - \frac{1}{e^\eta + 1} \Big|_{-\infty}^{\infty} = 1$$

由于 $\frac{\partial f}{\partial \eta}$ 是 η 的偶函数, $\eta \frac{\partial f}{\partial \eta}$ 是 η 的奇函数, 故 $I_1 = 0$ 。而

$$\begin{aligned} I_2 &= - \frac{1}{2} (kT)^2 \int_{-\infty}^{\infty} - \frac{e^{-\eta}}{(1 + e^{-\eta})^2} \eta^2 d\eta \\ &= (kT)^2 \int_0^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{(1 + e^{-\eta})^2} \eta^2 d\eta \\ &= (kT)^2 \int_0^{\infty} \eta^2 (e^{-\eta} - 2e^{-2\eta} + 3e^{-3\eta} - \dots) d\eta \\ &= (kT)^2 \left[2 \left(1 - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right) \right] = \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \end{aligned}$$

将 I_0, I_1, I_2 之值代入(5.33)式,得

$$I = y(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 y''(E_F) + \dots \quad (5.34)$$

应用这个结果于(5.30)式, $y(E) = E^{3/2}$, 得

$$\begin{aligned} N &= \frac{2}{3} C \left[E_F^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \cdot \frac{3}{4} E_F^{-1/2} \right] \\ &= \frac{2}{3} C E_F^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{E_F} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (5.35)$$

因为 $kT \ll E_F$, 略去上式右边的第二项, 得出 E_F 的一级近似值为

$$E_F = \left(\frac{3N}{2C} \right)^{2/3} = E_F^0 \quad (5.36)$$

把此值代入(5.35)式的第二项中, 然后解出 E_F , 得出 E_F 的二级近似值为

$$E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5.37)$$

应用(5.34)式于(5.31)式中并应用(5.36)与(5.37)两式, 可得

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5.38)$$

3. 电子比热

由(5.38)式可以求出每个电子在常温时所贡献的比热为

$$c'_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = \frac{\pi^2}{2} k \left(\frac{kT}{E_F^0} \right) \quad (5.39)$$

这与经典理论的结果完全不同。用经典统计算出的电子平均动能为 $\frac{3}{2}kT$, 电子比热为 $\frac{3}{2}k$, 与温度无关, 其数值也比上式算出的结果要大得多, 与原子振动所贡献的比热(高温时为 $3k$)有同等的重要。但实际上在常温时, 金属的比热主要是由原子振动所贡献的, 而电子的贡献是很小的, 这点是经典统计无法解释的。我们现以铜为例来说明: 铜的密度为 8.9×10^3 千克/米, 原子量为 63, 每立方米所含有的摩尔数为 $(8.9/63) \times 10^6$, 因一摩尔所含有的原子数即为阿伏伽德罗数 6.022×10^{23} , 而每个原子放出一个价电子, 故每立方米中所含有的价电子数为 $n = \frac{8.9}{63} \times 6 \times 10^{29} = 8.5 \times 10^{28}$ 。将

此数值及其他数值代入(5.28)式中, 得铜的 E_F^0 为

$$\text{Cu: } E_F^0 = 11 \times 10^{-19} \text{ 焦}$$

由此可以算出

$$\text{Cu: } \frac{kT}{E_F^0} = \frac{1.4 \times 10^{-23}}{11 \times 10^{-19}} T = 0.13 \times 10^{-4} T$$

代入(5.39)式中, 得铜的电子比热为

$$\text{Cu: } c'_v = 0.64 \times 10^{-4} kT \quad (5.40)$$

与常温时由原子振动所供给的比热(约为 $3k$)相比是很小的,可以略去不计。但在极低温下,电子对比热的贡献就比原子振动所贡献的比热大。由(3.59)式可知,在低温时原子振动对比热的贡献为

$$c''_v = \frac{12}{5} k \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (5.41)$$

其中 Θ_D 为德拜特征温度,(5.39)与(5.41)的比值为

$$\frac{c'_v}{c''_v} = \frac{5}{24\pi^2} \cdot \frac{kT}{E_F^0} \cdot \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \quad (5.42)$$

若取 $\Theta_D = 200$, $(k/E_F^0) \approx 0.13 \times 10^{-4}$, 则上式之值约为 $\frac{2}{T^2}$ 。当

$T < 1.4\text{K}$ 时,上式的比值就大于 1,即电子对比热的贡献大于原子的贡献,实验证明了这个结论。因此,在低温时,电子比热与原子比热需要同时考虑。此时金属每摩尔比热可以写成

$$c_v = c'_v + c''_v = \gamma T + bT^3 \quad (5.43)$$

其中

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} ZR \left(\frac{k}{E_F^0} \right) \quad (5.44)$$

$$b = \frac{12}{5} R \pi^4 / \Theta_D^3 \quad (5.45)$$

Z 为金属中每个原子所供给的自由电子数, $R = N_0 k$, N_0 为阿伏伽德罗数。

§ 5.2 电子在周期场中运动的波函数

在上一节中,我们把金属中的共有化电子当成自由电子来看待,这是一种最简单的单电子近似法。进一步的近似处理,应当假设电子在一周期性的电场中运动,势能 V 不是一个常数。实际上,电子在晶体中接近正离子时势能降低,离开正离子时势能增大,而

正离子在晶体中是整齐地排列着的, 所以势能随晶体格子起周期性的变化, 电子所遵守的薛定谔方程为

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (5.46)$$

其中 $V(x, y, z)$ 为电子的势能, 是以晶格的周期为周期的函数。布洛赫(Bloch)曾证明这个方程的解具有下列形式:

$$\psi = u_k(x, y, z) e^{i2\pi r \cdot k} \quad (5.47)$$

其中 u_k 为一与 k 有关且为 x, y, z 的周期函数, 以晶格的周期为周期, 即与 V 的周期相同。所以电子在周期场中运动的波函数仍与自由电子的情形相似, 代表一个波长为 $1/k$ 而在 k 方向上传播的平面波, 不过此时波要被晶体的周期场调幅。若令(5.47)式中的 u_k 变为常数, 则电子在周期场中运动的波函数就完全变为自由电子的波函数了。(5.46)式具有(5.47)式形式的解这一结论称为布洛赫定理。具有(5.47)式形式的波函数称为布洛赫波函数。

我们现在介绍布洛赫定理的一个证明法。为简单起见, 我们只限于讨论一维的情形, 此时薛定谔方程为

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \psi = 0 \quad (5.48)$$

且

$$V(x + na) = V(x) \quad (5.49)$$

其中 a 为原子间的距离, n 为正整数或负整数, 即 V 是以 a 为周期的周期函数。若 $\psi(x)$ 为(5.48)式的解, 则显然 $\psi(x+a)$ 亦为该方程的解, 这是因为由(5.48)式有

$$\frac{d^2 \psi(x+a)}{d(x+a)^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x+a)] \psi(x+a) = 0$$

又因 $V(x+a) = V(x)$, 且 $\frac{d^2 \psi}{d(x+a)^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2}$, 故上式可化为

$$\frac{d^2 \psi(x+a)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} [E - V(x)] \psi(x+a) = 0$$

即 $\psi(x+a)$ 亦为该方程之解。

现令 $f(x)$ 与 $g(x)$ 为 (5.48) 式的两个独立实解, 则 $f(x+a)$ 与 $g(x+a)$ 亦为 (5.48) 式的解。因为一个二级微分方程只有两个独立的解, 故有关系

$$f(x+a) = \alpha_1 f(x) + \alpha_2 g(x)$$

$$g(x+a) = \beta_1 f(x) + \beta_2 g(x)$$

其中 $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ 均为 E 的实函数。由此可知, 若 $\psi(x)$ 为 (5.48) 式的另一个任意解, 且 $\psi(x)$ 由下式决定:

$$\psi(x) = Af(x) + Bg(x)$$

则

$$\psi(x+a) = (A\alpha_1 + B\beta_1)f(x) + (A\alpha_2 + B\beta_2)g(x)$$

其中 A 与 B 为常数, 若我们选择 A 与 B 的值, 使之适合

$$\begin{aligned} A\alpha_1 + B\beta_1 &= \lambda A \\ A\alpha_2 + B\beta_2 &= \lambda B \end{aligned} \quad (5.50)$$

则 $\psi(x)$ 具有以下特性:

$$\psi(x+a) = \lambda\psi(x) \quad (5.51)$$

其中 λ 为一常数。从 (5.50) 式中消去 A 和 B , 得二次方程

$$\lambda^2 - (\alpha_1 - \beta_2)\lambda + (\alpha_1\beta_2 - \alpha_2\beta_1) = 0 \quad (5.52)$$

此方程有两个根, 记为 λ_1 与 λ_2 。因此有而且仅有两个独立的解 $\psi_1(x)$ 与 $\psi_2(x)$ 具有 (5.51) 式的特性, 即

$$\psi_1(x+a) = \lambda_1\psi_1(x) \quad (5.53)$$

$$\psi_2(x+a) = \lambda_2\psi_2(x) \quad (5.54)$$

若在晶体中适当地选择坐标原点的位置, 以使 $V(x) = V(-x)$, 则以 $(-x)$ 代替 (5.48) 式中的 x 后, 可以看出 $\psi_1(-x)$ 为该方程的解。在 (5.53) 式中以 $x-a$ 代 x , 则得

$$\psi_1(x-a) = \frac{1}{\lambda_1}\psi_1(x)$$

由此以 $-x$ 代 x 后, 得

$$\psi_1[-(x+a)] = \frac{1}{\lambda_1} \psi_1(-x) \quad (5.55)$$

故 $\psi_2(-x)$ 具有(5.51)式所示的性质, 此时的 $\lambda = \frac{1}{\lambda_1}$, 但由于只有两个解具有此性质, 故 $\psi_1(-x)$ 必为 $\psi_2(x)$ 的倍数, 即

$$\psi_1(-x) = m\psi_2(x) \quad (5.56)$$

应用此关系式于(5.55)式, 得

$$m\psi_2(x+a) = \frac{1}{\lambda_1} m\psi_2(x)$$

或

$$\psi_2(x+a) = \frac{1}{\lambda_1} \psi_2(x)$$

与(5.54)式比较, 得

$$\lambda_1 \lambda_2 = 1 \quad (5.57)$$

在 E 的某一些数值范围内, (5.52)式的根为实数, 在另外一些数值范围内则为复数。对前一种情形, 由(5.57)式我们可写出

$$\lambda_1 = e^{\mu a} \quad \lambda_2 = e^{-\mu a}$$

其中 μ 为一实数。对后一种情形, 由于方程(5.52)式中的系数均为实数, 其根应为共轭复数, 可写为

$$\lambda_1 = e^{i2\pi k a} \quad \lambda_2 = e^{-i2\pi k a}$$

故(5.53)与(5.54)两式可写为

$$\psi(x+a) = e^{\pm \mu a} \psi(x) \quad (5.58)$$

$$\psi(x+a) = e^{\pm i2\pi k a} \psi(x) \quad (5.59)$$

现令

$$u(x) = e^{\mp i2\pi k x} \psi(x)$$

则

$$u(x+a) = e^{\mp i2\pi k (x+a)} \psi(x+a)$$

把(5.59)式代入,得

$$u(x+a) = e^{i2\pi kx} \psi(x) = u(x)$$

或

$$\psi(x) = u(x)e^{\pm i2\pi kx} \quad (5.60)$$

同理,对(5.58)式有

$$\psi(x) = u(x)e^{\pm i\pi x} \quad (5.61)$$

上两式中的 $u(x)$ 都是以晶格的周期 a 为周期。(5.61) 式的解不是有限的,当 x 由 $-\infty$ 变到 ∞ 时,波函数的数值要出现无穷大,故不能代表稳定的电子态,即晶体中有一些能量区域,在其中没有稳定的电子态存在,属于能量的禁区,称为禁带。(5.60)式则不出现无限大,代表稳定的电子态,即为布洛赫定理所要求的。故晶体中有一些能量区域,在其中可以存在稳定的电子态,属于能量的允许区域称为允许带。由此可见,电子在周期场中运动时,其能量状态与自由电子是不同的,它们不再是连续的,而是形成有允许带和禁带的能带。

§ 5.3 准自由电子近似法

为了便于了解电子在周期场中运动的特性,我们现在来讨论电子的势能 V 在各处的数值与平均动能比起来是小的情况,这个条件称为“准自由电子”近似法。这种近似法假设电子是近似于自由的,周期势场随位置的变化比较小,可以当作微扰来处理。

1. 一维的情形

为简单起见,我们先讨论一维的情形。设电子沿 x 轴运动,其波函数满足(5.48)式,其中 V 是以 a 为周期的周期函数。适当选择能量的零点,使 V 的平均值恰好为零,即 $\int_0^a V(x)dx$ 等于零。在没有周期场存在时,波函数可以写成

$$\psi = e^{i2\pi kx} \quad (-\infty < k < \infty)$$

有周期场存在时,由布洛赫定理知波函数的形式为

$$\psi = u(x)e^{i2\pi kx} \quad (5.62)$$

其中 $u(x)$ 是以 a 为周期的函数,可以由傅里叶定理展开成以下级数:

$$u(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n e^{-i2\pi nx/a} \quad (5.63)$$

把(5.62)与(5.63)两式代入(5.48)式中,并以 $e^{i2\pi kx}$ 除后,得

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[-(2\pi k_n)^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \right] A_n e^{-i2\pi nx/a} = 0 \quad (5.64)$$

其中

$$k_n = k - n/a$$

因为 V 比 E 小很多,电子是近似自由的,所以我们可以想象到 $u(x)$ 应当基本上与 x 无关,因而(5.63)式中各项系数 A_n 都比 A_0 小。在此种情况下,包含有 V 与 $A_n (n \neq 0)$ 乘积的各项都是二级微小的量,与 VA_0 相比可以略去。故(5.64)式可以写为

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[-(2\pi k_n)^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \right] A_n e^{-i2\pi nx/a} = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V A_0$$

两边乘上 $e^{i2\pi nx/a}$,并由 0 积分到 a ,得

$$\left[-(2\pi k_n)^2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \right] a A_n = \frac{8\pi^2 m}{h^2} A_0 \int_0^a V e^{i2\pi nx/a} dx$$

若令 $n \neq 0$,则上式右边等于零,这是因为 $\int_0^a V dx = 0$;同时,当 $n=0$ 时, $k_0 = k$,由此得到在状态 k 的能量为

$$E = h^2 k^2 / 2m \pm \frac{p^2}{2m}$$

可见,如取一级近似,则能量与自由电子近似下得到的结果相同。

第 n 个系数为

$$A_n = \frac{2mA_0}{h^2} \frac{V_n}{k^2 - (k - n/a)^2} \quad (5.65)$$

其中

$$V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{i2\pi nx/a} dx \quad (5.66)$$

根据普通微扰论可得 E 的二级近似值为

$$E = E_0 + \sum_{n \neq 0} \frac{|V_n|^2}{E_0 - E_n} \quad (5.67)$$

其中

$$E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m \quad E_n = \hbar^2 k_n^2 / 2m \quad (5.68)$$

上面的计算所根据的假设为 $A_n \ll A_0$ (当 $n \neq 0$ 时), 但当 k 等于 $n/2a$ 或近似等于 $n/2a$ 时, 则由(5.65)式知, A_n 并不比 A_0 小, 上述计算方法就不适用了。在此种情况下, 欲得能量的近似值和波函数的近似形式, 可在(5.63)式中, 只取 A_0 及 A_n 项, 略去其他真正小的各项, 即令

$$\psi = e^{i2\pi kx} (A_0 + A_n e^{-i2\pi nx/a})$$

并令 $k_n = k - n/a$, 则上式也可写为

$$\psi = A_0 e^{i2\pi kx} + A_n e^{i2\pi k_n x}$$

把此式代入(5.48)式, 得

$$\begin{aligned} A_0 e^{i2\pi kx} \left[-k^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \right] + \\ + A_n e^{i2\pi k_n x} \left[-k_n^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \right] = 0 \end{aligned}$$

应用(5.68)式, 上式可以整理成

$$A_0 e^{i2\pi kx} [(E - E_0) - V] + A_n e^{i2\pi k_n x} [(E - E_n) - V] = 0$$

其中 $k_n = k - n/a$ 。上式分别先后乘以 $e^{-i2\pi kx}$ 及 $e^{-i2\pi k_n x}$, 并由 0 积分到 a 后, 得

$$A_0 (E - E_0) - A_n V_n^* = 0$$

$$-A_0V_n + A_n(E - E_n) = 0$$

其中 V_n 即为(5.66)式所表示的, 而

$$V_n^* = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{-i2\pi nx/a} dx$$

从上两式消去 A_0 及 A_n , 我们得到

$$(E - E_0)(E - E_n) - V_n V_n^* = 0$$

上式为一个二次方程, 其解为

$$E = \frac{1}{2} [E_0 + E_n \pm \sqrt{(E_0 - E_n)^2 + 4V_n V_n^*}] \quad (5.69)$$

当 k 的数值并不在 $n/2a$ 的附近时, 则 $|E_0 - E_n|$ 的数值并不小, 而(5.69)式可以展开成

$$E = \frac{1}{2} \left[E_0 + E_n \pm \left(|E_0 - E_n| + \frac{2V_n V_n^*}{|E_0 - E_n|} + \dots \right) \right]$$

在此种情况下, E 近似等于 $E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$ 。因此, 当 $E_0 < E_n$, 即当 $k < n/2a$ 时, 在(5.69)式中根号前我们必须取负号, 因只有这样才能使 E 近似等于 E_0 ; 当 $E_0 > E_n$ 时, 即当 $k > n/2a$ 时, 则根号前应取正号。

因 E 近似地等于 $E_0 = \hbar^2 k^2 / 2m$, 故 E 与 k 的变化关系可近似地用抛物线来表示, 但在 $k = n/2a$ 处, E 不连续, 如图 5.2 所示。当 $k = n/2a$ 时, $k^2 = k_n^2$, 故 $E_0 = E_n$, 并由(5.69)式知

$$E_{\pm} = E_0 \pm |V_n| \quad (5.70)$$

当 k 由小于 $n/2a$ 变到等于 $n/2a$ 时, 在上式中应取负号, 此时我们有

$$E_- = E_0 - |V_n| = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2 - |V_n|$$

同理, 当 k 由大于 $n/2a$ 变到 $n/2a$ 时, 我们有

$$E_+ = E_0 + |V_n| = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2 + |V_n|$$

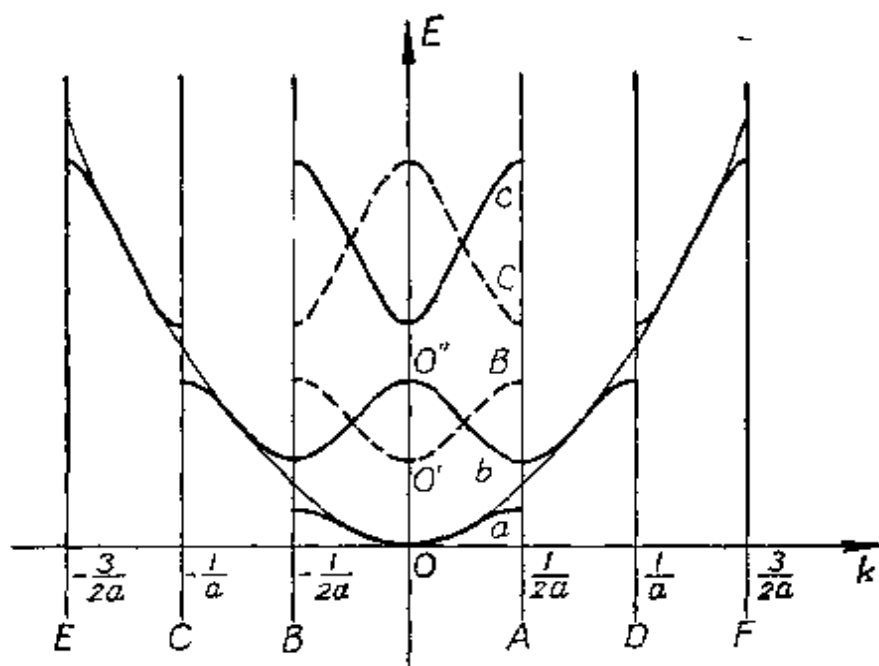


图 5.2 一维晶格中布里渊区的分布

因此, 当 $k = n/2a$ 时, 电子的能量将由 $E_- = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2 - |V_n|$ 跳到 $E_+ = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{2a} \right)^2 + |V_n|$, 而不能取这两者之间的值, 其不连续跳跃的能量为

$$\Delta E_n = E_+ - E_- = 2|V_n| \quad (5.71)$$

因为在这个能量范围内没有允许的能级存在, 故这个范围称为禁带, ΔE_n 为禁带宽度。

由以上的结果可知, $E(k)$ 和 k 的关系可以用图 5.2 来表示, 虚线为自由电子的 $E_0(k)$ 函数, 如图所示, 它是一连续的抛物线, 电子受周期场的微扰作用后, $E(k)$ 分裂成为许多能带。

布里渊 (Brillouin) 曾指出, 所有的连续区域均可以归并在 $k = -\frac{1}{2a}$ 与 $k = +\frac{1}{2a}$ 的区域中, 如图 5.2 所示。第一区为由 B 到 A 之间, 曲线在 O 点附近为抛物线型, 而到了 B 与 A 两点为向下倒的两个小抛物线型曲线。第二区为由 CB 及 AD 两部分组成; 如果

把 CB 移到 BO 中, AD 移到 OA 中, 则左右两段曲线归并成 B 曲线, 在 O' 点连续并呈抛物线形状; 如果将 AD 移到 BO 间, CB 移到 OA 间, 则形成 b 曲线, 且在 O'' 点连续并且也呈抛物线形状。第三区为由 EC 及 DF 两部分组成, 情形完全和第二区中的相同。我们可以看出, 每一区中的能量是连续的, 区与区之间的能量是不连续的, 这些区域我们称为布里渊区。

2. 三维的情形

为简单起见, 我们先讨论简单立方晶格的情形。此时电子的波函数可写为

$$\psi = u(x, y, z) e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

其中 $u(x, y, z)$ 在 x, y, z 三个方向上都以晶格常数 a 为周期, 故可展开为

$$u(x, y, z) = \sum_{\mathbf{n}} A_{\mathbf{n}} e^{-i2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}/a}$$

其中 \mathbf{n} 代表整数 n_1, n_2, n_3 , 而求和是对所有这些整数的正负值来求的。如在一维情形的那样, 当 k 的数值适合关系式

$$k^2 = (k - n/a)^2 \quad (5.72)$$

时, E 将发生不连续的变化。上式可写为

$$k \cdot n = n^2/2a \quad (5.73)$$

或

$$n_1 k_x + n_2 k_y + n_3 k_z = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/2a \quad (5.74)$$

若我们以 k_x, k_y, k_z 为直角坐标, 则形成了一个所谓“ k 空间”, 在“ k 空间”中任意一点代表电子的一个状态。(5.74) 式所代表的诸平面把 k 空间分割成许多区域, 通过这些区域的界面时能量将发生不连续的跳跃, 这些区域都是布里渊区, 第一区域为

$$-\frac{1}{2a} < (k_x, k_y, k_z) \leq \frac{1}{2a}$$

第二区域在第一区域的表面与一个十二面体的里面之间, 此十二面体由下列的平面所围成:

$$k_x \pm k_y \pm \frac{1}{a} = 0 \quad k_y \pm k_z \pm \frac{1}{a} = 0 \quad k_z \pm k_x \pm \frac{1}{a} = 0$$

这些区域的表面如图 5.3 所示。每一个布里渊区的体积都相等。

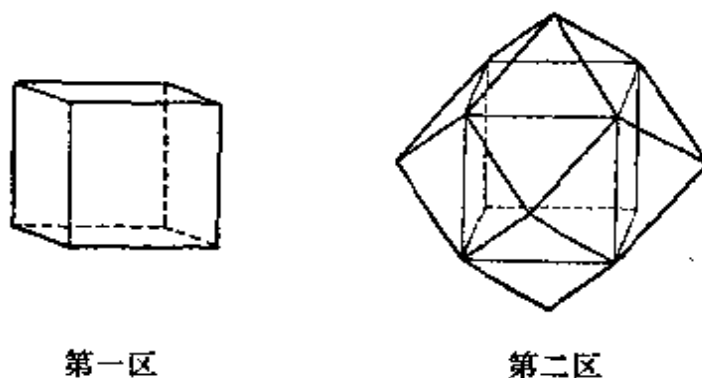


图 5.3 简单立方晶格的布里渊区

我们现在来计算每一个布里渊区中的电子态数。由(5.20)式我们可以看出, 在 $V dp_x dp_y dp_z$ 范围内所能容纳的电子态数为

$$dG = 2 \frac{V dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (5.75)$$

由于 $|\mathbf{k}| = 1/\lambda = |\mathbf{p}|/h$, 故上式又可写为

$$dG = 2V dk_x dk_y dk_z \quad (5.76)$$

其中 V 为晶体的体积。因为在 k 空间中, 第一个布里渊区的范围为:

$$-\frac{1}{2a} < k_x \leq \frac{1}{2a} \quad -\frac{1}{2a} < k_y \leq \frac{1}{2a} \quad -\frac{1}{2a} < k_z \leq \frac{1}{2a}$$

即第一布里渊区是每边长为 $\frac{1}{a}$ 的立方体, 体积为 $\frac{1}{a^3} = \frac{1}{\Delta}$, Δ 为简单立方晶体中每个晶胞的体积。因此在一个布里渊区中, 有

$$\iiint dk_x dk_y dk_z = \frac{1}{\Delta} \quad (5.77)$$

故体积为 V 的晶体, 在每个布里渊区中可能容纳的电子态数为

$$G = 2V \iiint dk_x dk_y dk_z = 2V \cdot \frac{1}{\Delta} = 2N \quad (5.78)$$

其中 N 为晶胞的个数(或原子数)。因为每一个状态最多只能容纳一个电子,故每个布里渊区或每个能带至多只能容纳 $2N$ 个电子。

以上所讲的是简单立方晶格的情形,我们很易把它推广到任意的晶格情形。令 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为组成一个单位晶胞的基矢,而令 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为其倒格子的基矢,即 $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \delta_{ij}$ 。令 n_1, n_2, n_3 代表包括零在内的所有整数。则 $\mathbf{n} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3$ 所代表的诸点组成一倒格子。正格子中的任一点

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3$$

处的位能 $V(\mathbf{r})$ 可以展开成傅里叶级数:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{\infty} V_{\mathbf{n}} e^{i2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.79)$$

我们可以证明上式满足晶格的周期性。令

$$\mathbf{R}_g = g_1 \mathbf{a}_1 + g_2 \mathbf{a}_2 + g_3 \mathbf{a}_3$$

代表晶体中任一格点的位置矢量, g_1, g_2, g_3 都为正负整数,则

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_g) &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{R}_g \\ &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + n_1 g_1 + n_2 g_2 + n_3 g_3 \\ &= \mathbf{n} \cdot \mathbf{r} + (\text{整数}) \end{aligned}$$

由此可见,以 $\mathbf{r} + \mathbf{R}_g$ 代替 \mathbf{r} 后, $e^{i2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}}$ 没有改变数值,因此

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_g) = V(\mathbf{r})$$

即(5.79)式满足正格子中晶格的周期性。

根据布洛赫定理,电子在晶体中运动的波函数可以写为

$$\psi = u(\mathbf{r}) e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.80)$$

其中 $u(\mathbf{r})$ 为以单位晶胞的基矢为周期的函数,可展开成

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3 = -\infty}^{\infty} A_{\mathbf{n}} e^{-i2\pi \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.81)$$

式中求和号是对倒格子中所有的格点来求和的。完全与简单立方晶格的情形一样,参考(5.72)式可证在 \mathbf{k} 的数值适合下列关系

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{k} - \mathbf{n})^2$$

即适合关系

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{2} |\mathbf{n}|^2 \quad (5.82)$$

的情形下, E 将发生不连续的跳跃。 \mathbf{k} 为倒格子空间中的一个矢量。(5.82)式代表在倒格子空间中 \mathbf{k} 的平面方程式。这个平面表示一个能量不连续面,即穿过此平面时能量将有一个不连续的跳跃。因此在倒格子空间中,有许多象(5.82)式所代表的平面把 \mathbf{k} 空间分割成许多区域,相邻区域间的能量是不连续的,这些区域的分界面可以用一个简单的几何作图法画出来。

把倒格子中的一点 \mathbf{n} 与原点 O 联成一直线,垂直平分此线段的平面 L 即为一能量的不连续面。因此面上任意一点 P 的矢量 \mathbf{k} 在 \mathbf{n} 上的投影为

$$\mathbf{k} \cdot \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} = \frac{1}{2} |\mathbf{n}|$$

或

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{2} |\mathbf{n}|^2$$

即为(5.82)式。因此垂直平分原点 O 与所有倒格点的联线的平面,都为能量的不连续面,如图 5.4 所示的 $L, L', L'' \dots$ 等。

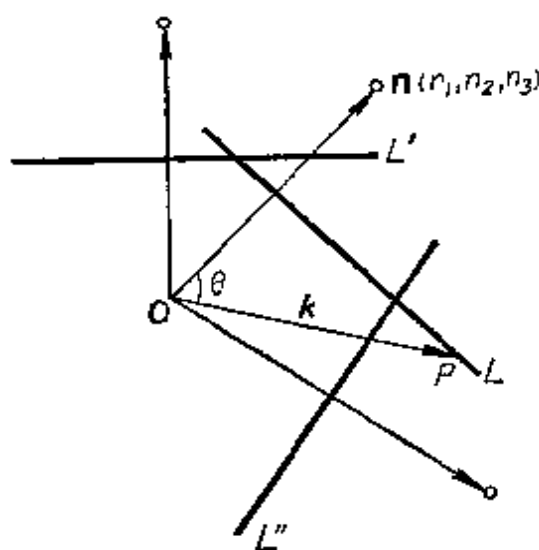


图 5.4 布里渊区的作图法

在倒格子空间中所有这些不连续的平面围绕原点 O 构成了一层一层的多面体,称第一层的多面体为第一布里渊区,第二层与第一层间的多面体为第二布里渊区,等等。每一区的能量为连续的。每一区所包含的体积可以证

明是相等的。而第一区只包含一个倒格点，即平均每个区包含一个倒格点，因此每个区的体积等于每个倒格点所占的体积，即为倒格子中每个单位晶胞所包含的体积

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} = \frac{1}{\Delta} \quad (5.83)$$

其中 $\Delta = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ 为正格子中单位晶胞的体积。因此每个布里渊区中所含有的电子态数为

$$G = 2V \iiint dk_x dk_y dk_z = 2V \cdot \frac{1}{\Delta} = 2N$$

即每个布里渊区中所能容纳的电子数为 $2N$ ， N 为晶体中的元胞数。

§ 5.4 紧束缚近似法

上节讨论电子在晶体中运动的情形时，我们假设价电子基本上都是自由的，它们游离在晶体当中，晶体周期场的电势 V 与电子移动的动能相比是小的，称之为准自由电子近似法。但是这个假设并不十分符合金属的实际情况，因为在每个原子核处，电场的势能变为无穷大，故与电子的动能相比并不小。我们现在采取另外一种不同的假设，认为价电子基本上和离子很紧密地相结合着，微微受到其他原子的作用。我们将证明，从这一假设出发，电子在晶体中的能量状态仍可以有禁带发生，这种近似法称为紧束缚近似法。如果晶体是一个非导体，其中原子间的距离较远，用紧束缚法较恰当，因为此时价电子紧密地约束在各原子上，原子之间距离较大，所以相互影响也不太大。当晶体受到很大的压力作用时，原子间的距离缩短，电子就不再固定在各原子上了，此时不能再由约束状态出发，而用准自由电子近似法较恰当。以下我们开始讨论紧束缚法。

我们先讨论一个在一孤立原子中运动的电子，它在原子中的势能为 $U(r)$ ，其薛定谔方程为

$$\nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \phi = 0 \quad (5.84)$$

我们只考虑属于 s 态的一个解 ϕ ，因此 ϕ 是球形对称的，令 E_0 为此态的能量，并假设此态是非简并的，即没有其它的波函数也对应相同的能量 E_0 。

现在讨论在整个晶体场中的一个电子的波函数 $\psi_k(r)$ 。令 r_l 表示第 l 个原子的位置，因原子间的相互影响不大，则在第 l 个原子附近的波函数可近似地认为是 $\phi(r - r_l)$ ，这正是 l 原子的未扰波函数，这样我们就有 N 个 $\phi(r - r_l)$ 来描述这个电子的运动 (N 为原子个数)，而每个 $\phi(r - r_l)$ 都对应相同的能量 E_0 ，因此这 N 个状态是简并的。在作微扰计算之前，我们必须作一线性组合

$$\psi_k = \sum_l C_l \phi(r - r_l) \quad (5.85)$$

其中 C_l 可由布洛赫定理来决定，即 $\psi_k(r)$ 是一周期函数与一个因子 $e^{i2\pi k \cdot r}$ 的乘积，由此可得 $C_l = e^{i2\pi k \cdot r_l}$ ，故

$$\psi_k = \sum_l e^{i2\pi k \cdot r_l} \phi(r - r_l) \quad (5.86)$$

此式可写为

$$\psi_k = e^{i2\pi k \cdot r} \sum_l e^{-i2\pi k \cdot (r - r_l)} \phi(r - r_l)$$

其中 l 是对晶体所有的格点来求和的，显然这个和数是格子的周期函数。

若 H 表示一个电子在晶体中的哈密顿算符：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V$$

则此电子具有波函数为 ψ_k 的能量是

$$E = \frac{\int \psi_k^* \hat{H} \psi_k d\tau}{\int \psi_k^* \psi_k d\tau} \quad (5.87)$$

我们用下述的步骤来计算此积分。由(5.86)式可得

$$\hat{H} \psi_k = \sum_i e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{H} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.88)$$

我们可把其中的 \hat{H} 分为两项：第一项为位置在 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ 的自由原子的哈密顿算符

$$\hat{H}_i = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

第二项为

$$\hat{H} - \hat{H}_i = V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (5.89)$$

V 及 U 两函数可采用图 5.5 所表

示的形式。我们可以把 $\hat{H} - \hat{H}_i$ 看成一个小量。因由(5.84)式， $\hat{H}_i \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = E_0 \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ，故由(5.88)式得

$$\hat{H} \psi_k = E_0 \psi_k + \sum_i e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} [\hat{H} - \hat{H}_i] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

故由(5.87)式，得

$$E = E_0 + \frac{\int \psi_k^* \sum_i e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} [\hat{H} - \hat{H}_i] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau}{\int \psi_k^* \psi_k d\tau} \quad (5.90)$$

把(5.86)式中 ψ_k 的展式代入 $\int \psi_k^* \psi_k d\tau$ 中，并假设相邻原子的电子云重叠很小，可以忽略，就能算出 $\int \psi_k^* \psi_k d\tau = N$ ， N 为晶体的原子总数，故上式可写为

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \int \psi_k^* \sum_i e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} [\hat{H} - \hat{H}_i] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau$$



图 5.5 原子和晶体中的势能曲线
实线表示自由原子中电子的势能；虚线表示晶体格点中电子的势能，它沿两个格点的连线作出

或代入(5.86)式中 ψ_k^* 的展式后,得

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_m \left\{ \sum_l e^{i2\pi \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_l)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) [\hat{H} - \hat{H}_m] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) d\tau \right\}$$

可以看出,对 m 求和的各项都相等,故在各项中我们都可以取 \mathbf{r}_m 处的原子作为原点,使 $-\rho_l = \mathbf{r}_m - \mathbf{r}_l = 0 - \mathbf{r}_l$ (ρ_l 表示连结在 原点原子与其他任一原子 l 的矢径),同时把 $\hat{H} - \hat{H}_m = V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})$ 代入,则得

$$E = E_0 + \sum_l e^{-i2\pi(\mathbf{k} \cdot \rho_l)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \rho_l) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) d\tau \quad (5.91)$$

在(5.91)式中,除最邻近的一些原子外,对其余的原子的积分都可略去,并引入下列符号:

$$\left\{ \begin{aligned} \int \phi^*(\mathbf{r}) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) d\tau &= -\alpha \\ \int \phi^*(\mathbf{r} - \rho_l) [V(\mathbf{r}) - U(\mathbf{r})] \phi(\mathbf{r}) d\tau &= -\gamma \end{aligned} \right\} \quad (5.92)$$

对球对称波函数 ϕ , 积分 $-\gamma$ 对所有邻近的原子而言显然都相同, 可以从(5.91)式的求和号中提出来,故我们可得

$$E = E_0 - \alpha - \gamma \sum_l e^{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \rho_l} \quad (5.93)$$

因 $V - U$ 为负数,故 α 及 γ 为正数,两者有相同的数量级,约为几个电子伏。

对三种立方结构,我们很容易算出 ρ_l , 并由(5.93)式算出 E 。若 a 为立方结构每边之长,则:

对简单立方结构,有六个最邻近的原子,

$$\rho_l = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$$

$$E = E_0 - \alpha - 2\gamma (\cos 2\pi k_x a + \cos 2\pi k_y a + \cos 2\pi k_z a) \quad (5.94)$$

对体心立方结构, 有 8 个最邻近的原子,

$$\rho_i = \frac{1}{2}(\pm a, \pm a, \pm a)$$

$$E = E_0 - \alpha - 8\gamma \cos \pi k_x a \cos \pi k_y a \cos \pi k_z a \quad (5.95)$$

对面心立方结构, 有十二个最邻近的原子,

$$\rho_i = \frac{1}{2}(0, \pm a, \pm a), \frac{1}{2}(\pm a, 0, \pm a), \frac{1}{2}(\pm a, \pm a, 0)$$

$$E = E_0 - \alpha - 4\gamma(\cos \pi k_y a \cos \pi k_z a + \cos \pi k_z a \cos \pi k_x a + \cos \pi k_x a \cos \pi k_y a) \quad (5.96)$$

所以一个电子的能量含有一个常数项 ($E_0 - \alpha$) 及一个与波数 k 有关的变数项。这个变数项只能在一定界限内变化, 对简单立方结构, 这个变数项变化的界限为 $\pm 6\gamma$ 。故原先处在自由原子中电子的每一能级, 在晶体中就变成一能带, 若各波函数 ϕ 间相互重迭愈多, 则积分 γ 的值将愈大, 因而能带的宽度就愈大。晶体中原子内层电子的能带的宽度是非常小的。

因为在金属中价电子的波函数相互重迭的程度很大, 不符合紧束缚近似法的条件, 不能从上述的近似法得出精确的结果, 所以没有必要把积分计算出来, 但是由这个方法, 我们可以得到关于能量与 k 的关系的一些有用的定性知识。

对简单立方格子, 当 k 的数值相当小时, 用公式

$$\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \dots$$

展开(5.94)式到 k 的平方项, 得

$$E \approx E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma 4\pi^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)a^2 \quad (5.97)$$

或

$$E \approx E_0 - \alpha - 6\gamma + \gamma 4\pi^2 a^2 k^2 \quad (5.98)$$

此时电子的运动相当于具有有效质量为

$$m^* = \hbar^2 / (8\pi^2 a^2 \gamma) \quad (5.99)$$

的自由电子, 因为此时电子的动能可写成 $\hbar^2 k^2 / 2m^*$ 。

§ 5.5 电子在晶体中的速度与电流密度

在一维运动的情形下, 电子的速度, 即其群速度为

$$v = \frac{dv}{d(1/\lambda)} = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (5.100)$$

其中

$$k = \frac{1}{\lambda} \quad E = E(k)$$

故在状态为 k 的电子所贡献的电流为

$$i = -ev = -\frac{e}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (5.101)$$

在三维运动的情况下,

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \quad v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_y} \quad v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_z}$$

故得

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\mathbf{k}) \quad (5.102)$$

$$\mathbf{i} = -e\mathbf{v} = -\frac{e}{\hbar} \nabla_k E(\mathbf{k}) \quad (5.103)$$

对完全自由的电子, 在一维运动的情形下, 我们有

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}$$

其中

$$k = \frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{\hbar}$$

若 E 与 k_x 的关系如图 5.6(a) 所示, 则 v_x 与 k_x 的关系由图

5.6(b)所示,在能带的底部及顶部,电子的平均速度为零,因为,在此处

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = 0$$

即

$$\frac{dE}{dk} = 0$$

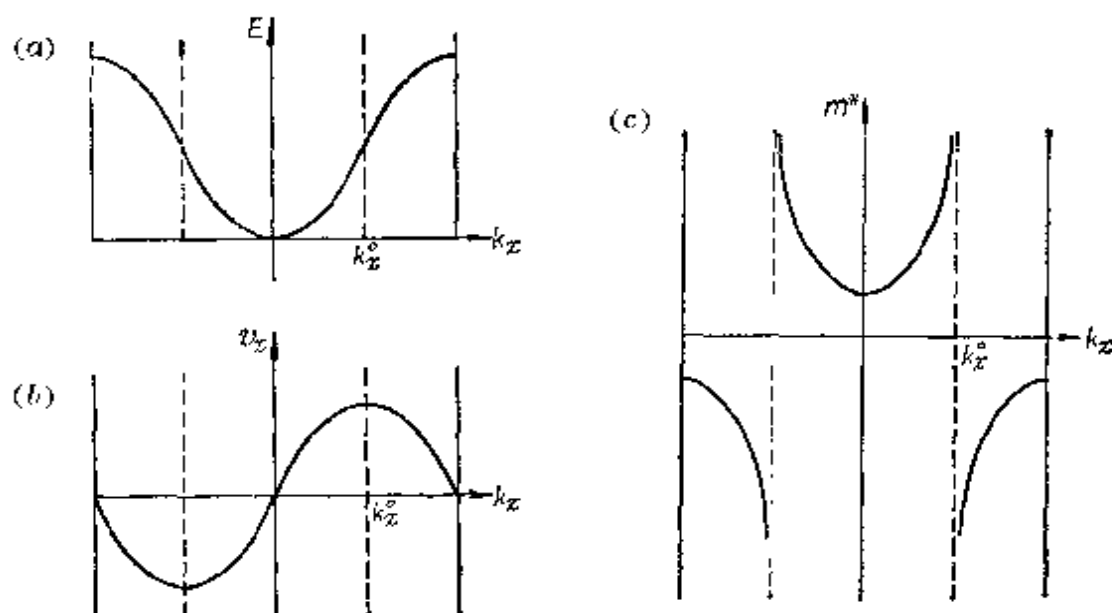


图 5.6 能量、速度、有效质量与 k_x 的函数关系

由图 5.6 上尚可看出,当 $k_x = k_x^0$ 时,即在 $E(k_x)$ 曲线上的拐点处, v_x 的绝对值最大,超过此点时, v_x 随 E 的增大而减小,这是与自由电子不同的地方。

§ 5.6 晶体中电子由外加力场所产生的加速度及有效质量

我们先讨论一维运动的情形。设在外力 F 作用下,经过 δt 时间后,波数 k 的变化为 δk ,而能量 E 的变化为

$$\delta E = \frac{dE}{dk} \delta k \quad (5.104)$$

又由能量守恒原理有

$$\delta E = Fv\delta t = F \frac{1}{h} \frac{dE}{dk} \delta t \quad (5.105)$$

比较(5.104)与(5.105)两式,得

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{h} \quad (5.106)$$

电子在外力作用下的加速度为

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{h} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{h} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = F \frac{1}{h^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (5.107)$$

与经典公式 $\frac{dv}{dt} = F/m$ 相比较,可知 $h^2 / \frac{d^2 E}{dk^2}$ 相当于质量,我们称为电子在晶体中的有效质量 m^* , 即

$$m^* = h^2 / \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (5.108)$$

由此式可以导出(5.99)式。

从图 5.6 (c) 中可看出,当电子接近一能带的顶部时, $\frac{d^2 E}{dk^2}$ 为负的,故 m^* 为负的,电子在外电场 ϵ 与外磁场 H 作用下所受之力为

$$\mathbf{F} = -e \left(\epsilon + \frac{1}{C} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) = m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

故具有负有效质量的电子相当于一个带正电荷的质点。因此当满带的顶部缺了一个电子而形成的“空穴”相当于一个带正电荷的质点,而其有效质量为 $|m^*|$ 。空穴的观念很重要,它可以解释为什么有的金属和半导体的霍耳效应是正的而不是负的。

§ 5.7 导体、绝缘体与半导体的区别

根据以上所讨论的能带理论,我们可以解释为什么固体有些是导体,有些是绝缘体,而另外有些是半导体。完全自由的电

子,其动能为 $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, 其中 k 代表电子的波数(即波长 λ 的倒数), 故完全自由的电子(势能为常数), 其能量与波数的关系可由图 5.7 所示的抛物线来表示。若电子在一周期性电场中某一定方向运动, 则其能量随波数的变化曲线, 按 § 5.3 中的讨论, 应为如图 5.8 所示的情形, 即对某一些波数, 在能量曲线上将有破裂的间

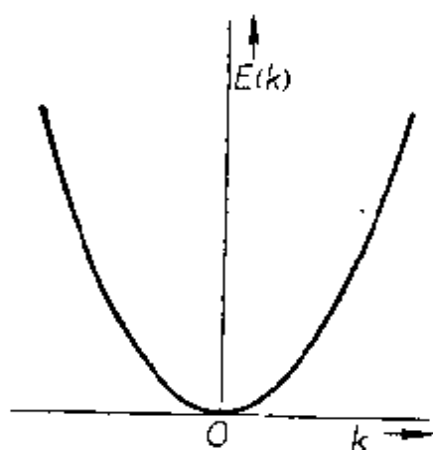


图 5.7 完全自由的电子的能量与其波数的关系

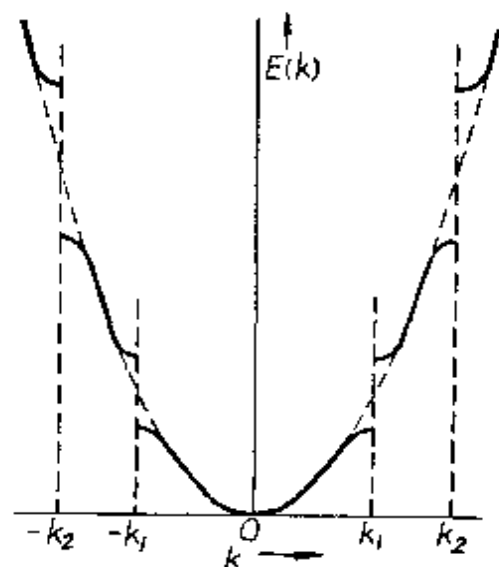


图 5.8 电子在周期性电场中某一定方向运动时其能量与其波数的变化关系

隙发生, 间隙的大小则随电场变化的大小而异, 若电场没有变化, 则间隙为零, 若电场的变化加大, 则间隙加大。因为在晶体中各种不同晶向上格子的周期不相同, 所以电场的变化也不同, 如图 5.9 所示, 因此在各种不同的方向上发生能量间断时的 k 值就不同。有两种情况值得讨论。一种情形就是能量间断处的间隙都很小, 如图 5.10 所示, 其中三条曲线表示电子在三个不同的

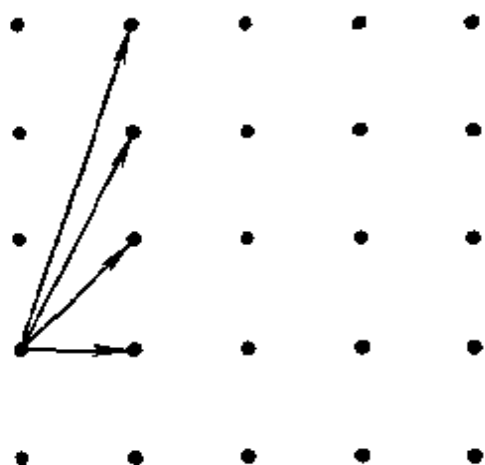


图 5.9 晶体中各个方向上的周期性不同

晶向上移动时 E 与 k 的关系。由图可知,间隙都较小且互不重迭,在此情形下,能带的分布情形如图 5.12(a)所示。能带与能带间相互重迭。

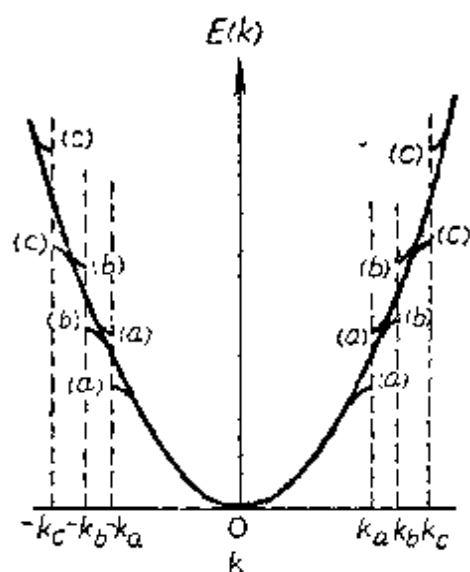


图 5.10 在三种不同的晶向 a, b, c 上电子运动时 E 与 k 的关系,间隙小而不重迭

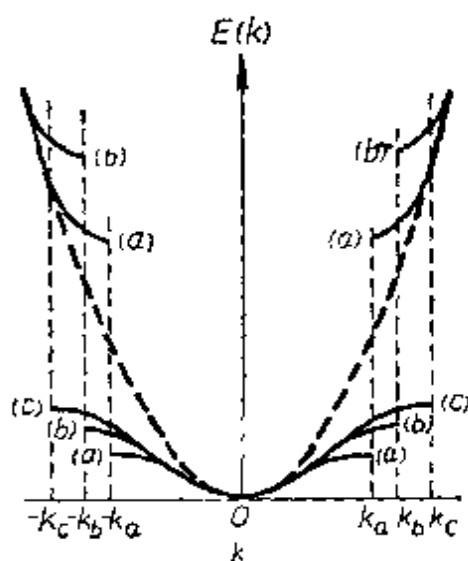


图 5.11 电子在各方向运动时能量间隙都较大,而且互相重迭

另外一种情形就是能量间断的间隙很大,在各方向的间隙都重迭在一起,如图 5.11 所示的情形,在此种情形下,能带的分布情形如图 5.12(b)所示,此时允许带与允许带之间相隔一个相当宽的禁带,禁带的宽度则随固体中原子间电场的变化程度而异,若变化程度渐减,则禁带的宽度也渐减,甚至可由图 5.12(b)的情形逐渐过渡到图 5.12(a)的情形。必须注意,允许带并不是完全连续的,而是由很密接的能级组成的。若固体是由 N 个晶胞组成的,则每个能带就有 $2N$ 个能级,可容纳 $2N$ 个电子。

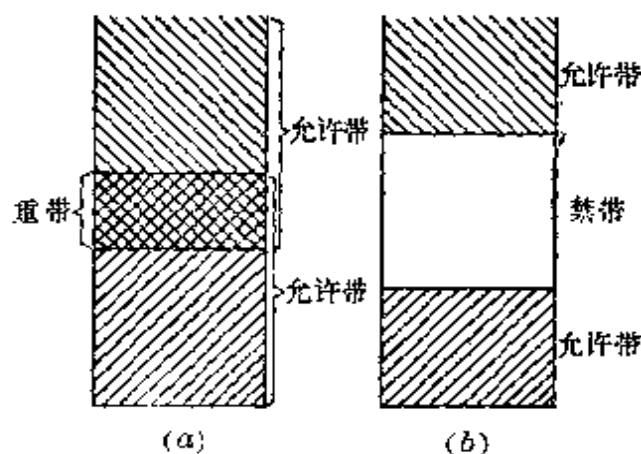


图 5.12 能带的分布情形

如果某一元素的价电子只占据了某一能带的一部分能级，例如如图 5.13(a)、(c)所示的情形，那么这一元素就是金属(导体)，例如在碱金属元素(如锂、钠、钾及其它)中，最外层的电子只有一个，当 N 个此类原子结合成固体时， N 个电子占据着 N 个较低的能级，其余 N 个较高的能级都空着，因此所有碱金属元素所组成的固体都是导体，因为在此种情况下，外加电场能够使一部分电子加速而使其动能增加，因而这一部分电子沿电场方向跳到允许带中略高的能级，便形成了电流。

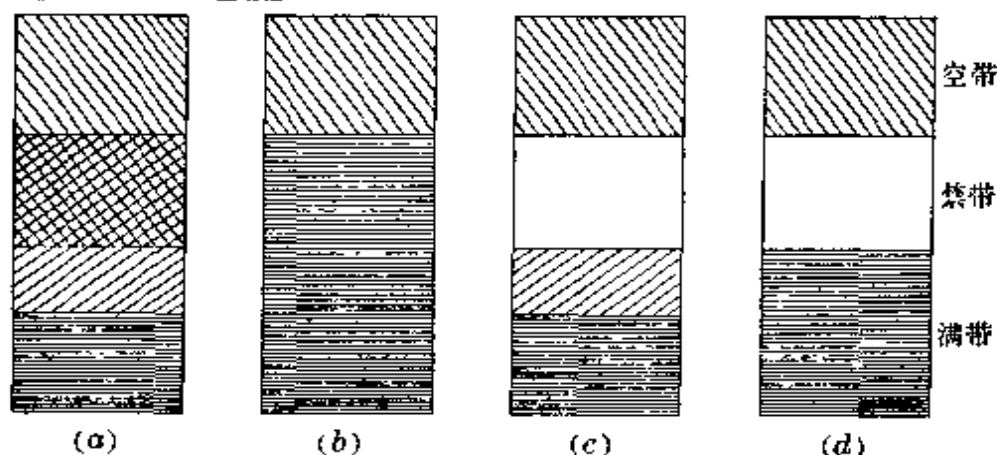


图 5.13 能带的填充情形

(a)、(b)、(c)代表金属的情形；(d)代表绝缘体的情态

如果一个固体的允许能带被电子填满了，而上面紧接着是一个禁带，如图 5.13(d)所示的情形，那么这个固体就是绝缘体，例如具有饱和价(价电子为偶数)的原子或分子组成固体时，能带中的 $2N$ 个能级都被电子占据，而无其它的空能级，所以电子不可能在此能带中有任何转移，在这个意义上我们认为所有的价电子都被束缚着，虽有电场作用，亦不能改变它的电子态，不能使电子的运动趋向于一个优势的方向，而产生电流。

但是如锌、镉等，虽然具有两个价电子，正好填满了一个能带，但这个能带有一部分与紧接在上面的一个能带相重叠，如图 5.13(b)所示的情形，此时下面能带中上部能级的电子，就在上面能带里面，可以很轻易地跳到上面能带中的其它空着的能级上去，故

锌、镉仍为导体。

根据能带论也可以解释半导体的性质，有些固体在纯净的状态下便是半导体，例如硅和锗，它们的能带分布情形与绝缘体相同，不过满带与空带之间的距离较小，即禁带的宽度较小，如图 5.14 所示，因而在满带中的部分电子，在不很高的温度下，受热运动的影响，能够被激发而越过禁带，进入到上面的空带中去而成为自由电子，能够产生导电性。空带获得了电子后能产生导电性，故又称为导带。温度愈高电子越过禁带的机会愈多，因而导电性愈大。当满带中的电子越过禁带而进入上面的空带中去后，就在下面的满带中产生一个空的位置——“空穴”，使满带内其他较高能级的电子可以跃迁到这个“空穴”来，因而使满带中的电子也能够参与导电的过程。由于电子在外电场作用下移动，“空穴”沿与电子运动方向相反的方向移动。这种“空穴”的移动，相当于正电荷的移动，称为“空穴”电流。

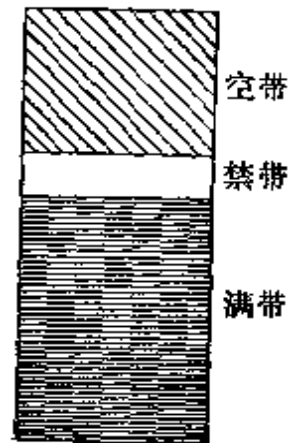


图 5.14 半导体中能带的分布情形

本章习题

- 5.1 电子在每边长为 L 的方匣中运动时，求出它前四个不同能级的所有波函数。给出各能级的能量。各能级的简并度是多少？
- 5.2 根据自由电子模型算出锂、钠、钾、铜的费密能级 E_F 数值。
- 5.3 算出钠、钾、铜在绝对零度时，自由电子的平均动能。
- 5.4 算出钠、钾、铜在室温时的电子比热。
- 5.5 试推导自由电子气体的 p, V, T 之间的关系式(状态方程)。
- 5.6 试画出二维正方晶格的五个布里渊区。
- 5.7 试画出体心立方晶格和面心立方晶格的第一布里渊区界面图。
- 5.8 试证，对体心立方晶格和面心立方晶格，(5.93) 式可分别写为 (5.95) 式及 (5.96) 式。分别求出它们当中电子运动的有效质量的计算公式。

第六章 金属与合金

金属与合金是很重要的工业材料，而且在尖端科学技术中也是不可缺少的。因此，不断深入研究金属与合金的结构和性能的关系，以便更好地利用它们为生产建设服务，是固体物理学的重要任务之一。在本章中，我们将简略地介绍一下金属与合金的晶体结构及电子结构的一些重要规律。这些规律是研究金属与合金性质的基础。

§ 6.1 金属元素与非金属元素的结构

如表 6.1 所示，我们可以把周期表上的元素，分为金属与非金属两类。金属元素又可分为简单金属与过渡金属两类。凡是内电子壳层完全被填满或完全空着的那些元素均属于简单金属，而内电子壳层未完全填满的元素则属于过渡金属。例如 K、Ca 的 $3d$ 壳层完全空着，而 Cu 的 $3d$ 壳层则完全是填满的，故它们都属于简单金属。Sc、Ti、V、Cr、…、Ni 的 $3d$ 壳层都未填满，故属于过渡金属。表 6.1 中用粗线框起来的元素都属于过渡金属。从原子的电子壳层结构可以看出，周期表中左边的金属元素和过渡金属元素的外层电子较少，容易失去电子而形成带正电的离子，故称为正电性元素。周期表中右边的元素外层电子较多，容易获得电子而形成带负电的离子，故称为负电性元素。正电性元素富有金属性，而负电性元素则富有非金属性。周期表左边的碱金属元素就是典型的活泼金属，周期表较右边的卤素元素就是非金属，最右边的惰性元素是最不活泼的非金属。同一周期的元素价电子自左至右递增，所以非金属性也递增。靠近非金属元素部分的金属元素

(如 As、Sn、Sb、Bi)的金属性较弱,有时称为半金属。对于同一族的元素,由于电子壳层结构相似,所以性质也相似。

表 6.1 元齋周期表

← 金 属 →										← 非 金 属 →														
												1	2											
												H	He											
3																		4	5	6	7	8	9	10
Li																		Be	B	C	N	O	F	Ne
← 过 渡 金 属 →										12	13	14	15	16	17	18								
11																		Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na																								
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36							
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr							
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54							
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe							
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86							
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn							
87	88	89	90	91	92																			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	V																			

简单金属元素形成晶体时，是以交出外层价电子的方式而进行相互结合的。可以按照它们的原子价而把它们分成下面几类：

一价金属: 锂(Li), 钠(Na), 钾(K), 铷(Rb), 铯(Cs), 还有铜(Cu), 银(Ag), 金(Au)。

二价金属: 铍(Be), 镁(Mg), 钙(Ca), 锶(Sr), 钡(Ba), 镭(Ra), 以及锌(Zn), 镉(Cd), 汞(Hg)。

三价金属: 铝(Al), 镓(Ga), 铟(In), 铊(Tl).

四价金属：锡(Sn)，铅(Pb)。

五价金属: 砷(As), 锑(Sb), 铋(Bi)。

在过渡族元素中,除去最外层的价电子以外,还有其他未填满

的电子层,所以它们的结合可能是比较复杂的,原子价可以变化。

元素的晶体结构也与原子结构的周期性有关,如图 6.1 所示。位于周期表左边的金属元素,均结晶成为配位数最大的密集结构。位于周期表右边的非金属元素的配位数服从“ $8-n$ ”规则, n 为价电子数。大多数不是密集结构。同一族元素的晶体结构类型大多数是相同的。

Figure 6.1 illustrates the crystal structures of elements across the periodic table. The structures are categorized as follows:

- 体心立方 (Body-centered cubic):** Elements include Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ba, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Ei, Tm, and Md.
- 面心立方 (Face-centered cubic):** Elements include Be, Mg, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, and La.
- 密集六方 (Close-packed hexagonal):** Elements include Al, Si, Ge, As, Se, Br, Kr, and the lanthanide series (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

The periodic table is shown with these elements placed in their respective positions, with the structure type indicated by a symbol in the element's box.

图 6.1 元素的晶体结构

由于金属键没有明显的方向性与饱和性,因此可以近似地将金属的原子,看成是相互吸引的刚球。结合成晶体时,它们要尽可能靠近而形成所谓密集结构。故典型的金属晶格结构有下列三种:体心立方结构,配位数为 8;面心立方结构,配位数为 12;密集六方结构,配位数为 12。这些结构的形式如图 6.2 所示。

很容易看出,面心立方结构中原子间的最短距离为 $\sqrt{2}a/2$, a 为单位立方体的边长。任一原子均有 12 个与它相距为 $\sqrt{2}a/2$ 的邻近原子,故配位数为 12。若把原子所占的体积与这些原子所组成的格子的总体积之比称为紧密系数,则对面心结构来说,这个系数是 0.74。

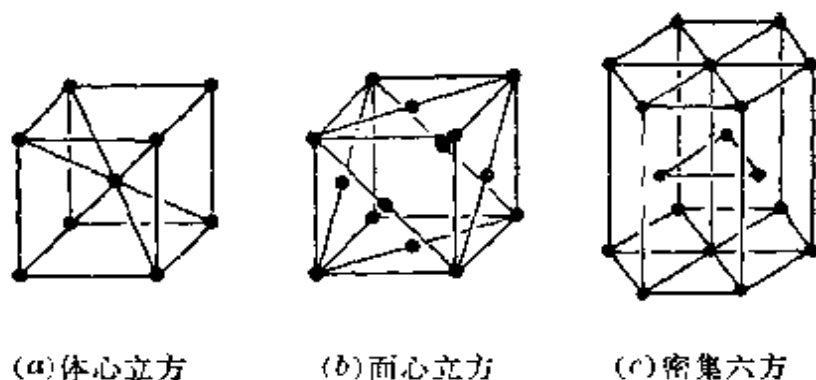


图 6.2 金属晶格的三种典型结构

体心立方结构是不够紧密的，其紧密系数为 0.68。其中每个原子有 8 个与它相距为 $\sqrt{3}a/2$ 的邻近原子，故这种结构的配位数为 8。也有人认为，这种结构的配位数不是 8，而是 8+6，因为每个原子除了有 8 个与它相距为 $\sqrt{3}a/2$ 的邻近原子以外，还有 6 个与它相距为 a 的次邻近原子，这些次邻近原子与该原子间的距离只比邻近原子与该原子间的距离远 15%。

密集六方结构的紧密系数也等于 0.74。其中每个原子都有 6 个与它相距为 a 的邻近原子（在同一层上），以及在上下邻近层上还有 6 个邻近原子（三个在上层，三个在下层）。设 a 为底边之长， c 为垂边之长，若轴比 $\frac{c}{a}$ 等于 $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ ，则 12 个邻近原子正好分布在相等的距离 a 上，配位数正好为 12。一般六方结构金属中 $\frac{c}{a}$ 的比值约在 1.57 与 1.64 的范围内变动。

属于体心立方结构的金属有：锂 (Li)、钠 (Na)、钾 (K)、铷 (Rb)、铯 (Cs)、钡 (Ba)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、铬 (Cr)、钼 (Mo)、钨 (W)、铁 (Fe) 等。

属于面心立方结构的金属有：钙 (Ca)、锶 (Sr)、铝 (Al)、铜 (Cu)、银 (Ag)、金 (Au)、铂 (Pt)、铱 (Ir)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、铅 (Pb)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铁 (Fe)、铈 (Ce)、镨 (Pr)、镱 (Yb)、钪

(Th)等。

属于密集六方结构的金属有：铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钬(Ho)、铒(Er)、铥(Tm)、镱(Yb)、钛(Ti)、锆(Zr)、铪(Hf)、铼(Te)、铈(Re)、钴(Co)、镍(Ni)、钌(Ru)、锇(Os)、锌(Zn)、镉(Cd)、铊(Tl)等。

有些金属的晶体结构可以有几种存在形式，如Fe有体心立方结构也有面心立方结构。又如碱金属一般具有体心立方结构，但在低温时可能转变为面心结构或密集六方结构。这种情形称为多型性转变。

有些金属，如锰(Mn)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、铀(U)、镎(Np)、钚(Pu)等，可以出现比上述三种典型结构更为复杂的结构。

从金属晶体的晶胞参数，可以求出两邻近金属原子间的距离，此距离的一半就称为金属的原子半径。这样定出的原子半径在理论上虽然没有很确切的含义，但对于探讨与晶体结构有关的问题，特别是合金结构的问题很有用处。金属原子半径随配位数的不同而稍有变化。如以配位数为12的面心立方结构与密集六方结构的金属原子半径为1.00，则配位数为8的体心立方结构的金属原子半径为0.97。表6.2列出了配位数为12的金属原子半径。

由表中可以看出金属原子半径随元素在周期表中位置变化的规律：(1)在同一族中金属原子半径自上而下地增大，这是由于电子壳层增加之故；(2)在同一周期中金属原子半径随着价电子数的增加而减小，这是因为正离子的价数愈大，则核吸引电子云的力就愈大，所以半径就愈小；(3)在每一周期中碱金属具有最大的原子半径；(4)过渡金属的原子半径在一开始稍有减小，而后稍许增加；(5)在过渡金属右边的金属元素的原子半径在每一周期中都是增大的。

表 6.2 配位数为 12 的金属原子半径(Å)

Li	Be													
1.58	1.12													
Na	Mg													
1.92	1.60	Al 1.43												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
2.38	1.79	1.66	1.47	1.35	1.28	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.37	1.53	1.39	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Lu	Sn	Sb
2.53	2.15	1.82	1.60	1.47	1.40	1.35	1.34	1.34	1.37	1.44	1.52	1.67	1.58	1.61
Cs	Ba	希土	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2.72	2.24	1.82	1.59	1.47	1.41	1.37	1.35	1.36	1.39	1.44	1.55	1.71	1.75	1.82
Th 1.80														

§ 6.2 合金的结构

把几种元素(主要是金属元素)熔合成一体所得到的物质称为合金。例如钢就是碳溶于铁中所组成的合金。合金的性能与所组成元素的原来性能有显著的不同。因此,把两种或多种金属组成合金,可得到多种多样性能良好的材料。例如,钢比铁就具有更多的优越性能,因而使用价值就更大。合金的种类很多,其物理性能与合金的结构有密切的关系。组成合金的元素可以互相溶解而形成所谓固溶体,或者进行化合作用而形成化合物,另外尚能形成以上两者都不能包括的相,称为中间相。下面我们对这三种合金的结构特点分别加以说明。

1. 固溶体

固溶体是固态的溶液,其中一种元素可以认为是溶剂,另一种较少量的元素可以认为是溶解在溶剂中的溶质。组成合金的元素称为组元。为简单起见,我们只讨论由两种组元组成的二元系合金。固溶体可以分成填隙式与替代式两种类型。

当 B 原子无规则地溶解在金属晶体 A 的间隙位置中, 则称这样形成的固溶体为填隙式固溶体。晶体的间隙位置一般只能容纳较小的原子, 所以只有一些半径较小的原子, 如氢、硼、碳、氮、氧等, 才可以占据间隙位置而形成填隙式固溶体。

当 B 原子无规则地在金属 A 的晶格中替代了 A 原子, 则称这样形成的固溶体为替代式固溶体。替代式固溶体又根据溶质元素的溶解度是有限还是无限, 而分成两大类。

若两种组元在各种成分下都可以互相溶解时, 则称为无限固溶体。经验证明, 要形成无限固溶体, 两种组元金属必需具有相同的晶体结构类型, 它们的原子半径之差要小于 15%, 并且它们在周期表中处于相邻的位置, 即它们的价数相近。例如 Ag-Au 、 K-Rb 、 Se-Te 、 Mo-W 、 Au-Cu 、 Ge-Si 、 Nb-Ta 、 Bi-Sb 、 Co-Ir 是由同一族中相近的元素形成的; Ir-Pt 、 Ag-Pd 、 Cu-Ni 、 Ni-Fe 、 Fe-Cr 、 Co-Ni 是由同一周期中相近元素所形成的; Au-Ni 、 Au-Pd 、 Co-Pd 、 Fe-Pd 是位于邻近族邻近周期中的元素所形成的。形成无限固溶体的上述条件是必要的, 但并不是充分的。若不符合上述条件, 则一般溶质原子在固体中的溶解度就是有限的, 而形成所谓有限固溶体。通常, 高价金属溶于低价金属比后者溶于前者的量要多。例如, 银可溶解 30% 的镁, 而镁只能溶解 4% 的银。当二、三、四、五价的金属(以及 Si 、 Ge 、 As 、 Se 和 Te) 溶解于一价的铜或银中, 而形成有限固溶体时, 溶质的价愈高, 最大溶解度就愈低。

有限固溶体或无限固溶体都可能存在有序化状态。在替代式固溶体中, 若溶质原子无规则地占据溶剂晶格上的格点, 则称为无序固溶体。但是许多实验证明, 当温度较低时, 溶质原子的无序排列将过渡到有序排列, 而形成有序固溶体。这种过程称为有序化。实验证明, 固溶体从有序到无序的转变, 是一个突变过程, 存

在着一个转变温度 T_c ，常称为合金的“居里点”。在绝对零度时，合金处于完全有序状态。当温度由低于 T_c 升高到高于 T_c 时，合金的无序程度将突然增加，变到完全无序状态，并且在转变温度的附近，合金的许多物理性能，如比热、电阻率等也都要发生突变。

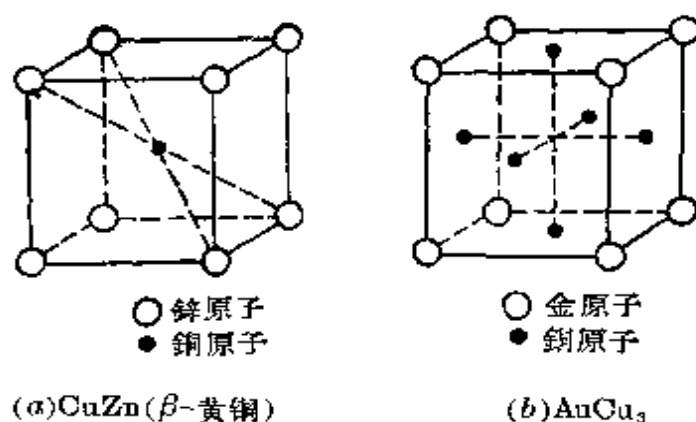


图 6.3 有序化结构

现在我们以铜锌合金为例，来说明有序化状态的结构。例如， β -黄铜(CuZn)的结构是体心立方，当温度低于转变温度 T_c 时，结构趋于有序化状态。在完全有序化状态时，每个铜原子周围的邻近原子都是锌原子。若原胞角上的格点为锌原子占据，则体心的格点就为铜原子所占据，如图 6.3(a)所示。图 6.3(b)所示的是完全有序化的 AuCu₃ 合金的结构，其中金原子占据了面心立方体的 8 个角，而铜则占据了 6 个面心格点。

2. 化合物

若合金是由组成元素通过化学作用而形成的，且其成分是固定的，并可用简单的原子浓度比表出，则我们称这类合金为金属化合物。化合物的晶体结构往往和纯金属不同。例如，化合物 NaCl 的晶体结构就与 Na 的晶体结构不同。化合物的键合方式也具有不同的类型。负电性相差较大的元素所形成的化合物，带有离子键的成分，例如 NaCl、CaF₂ 等。由周期表上第 IVB 族两旁的金属所形成的化合物，通称为“Ⅲ-V 族化合物”(例如 InSb)，平均每

个原子有四个价电子，性质与锗和硅等半导体元素相近。比较复杂的化合物有 Fe_4B_2 、 Cu_2MnSn 等。

3. 中间相

上面所说的化合物，有一定的原子比，可用单一的化学式来表示，故又称为正常价化合物。但另外尚有很多金属化合物，仍属于金属键的类型，成分往往可以在一个范围内变动，不能用单一的化学式来表示。这是一种不能包括在固溶体和正常化合物中的相，称为中间相。其中主要的有电子化合物和间隙相。

电子化合物是由两种金属组成的，其中一种为一价的金属 (Cu 、 Ag 、 Au 、 Li 以及 Na) 或过渡族金属 (Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Rh 、 Pd 、 Pt 、 La 以及 Pr)，而另一种为普通二至五价的金属 (Be 、 Mg 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Al 、 Ga 、 In 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 As 以及 Sb)。这种化合物的特点是，价电子数目与原子数目之间具有一定的比例，即 3:2、21:13、7:4 等。每一比值均对应于一定的晶格结构。例如，成分为 CuZn 、 Cu_3Al 及 Ag_3Al 的合金相，虽然它们的原子百分数很不相同，但价电子总数与原子总数之比值(称为电子浓度)相同，即为 1.5，如表 6.3 中所示。它们的晶体结构相同，都是体心立方结构。可见这类化合物的结构决定于电子浓度，故称为电子化合物。经验表明，当电子浓度为 3:2 时，化合物具有体心立方晶格结构(称为 β 相)；当电子浓度为 21:13 时，具有复杂立方晶格结构，单位晶包含有 52 个原子(称为 γ 相)，如 $\alpha\text{-Mn}$ 所具有的晶格就属于这种结构；当电子浓度为 7:4 时，具有密集六方晶格结构。表 6.3 中举出了一些说明这种规律的例子。上面这个规律常称为休谟(Hume)-饶塞里(Rothery)定律。

由表中可以看出，同一种合金系，随着成分的变化可以出现三个相(β 、 γ 、 ϵ)。例如，对铜锌合金， CuZn 为 β 相(电子浓度为 3:2)， Cu_5Zn_8 为 γ 相(电子浓度为 21:13)， CuZn_3 为 ϵ 相(电子浓度为

表 6.3 电子化合物的结构与电子浓度

类 型	化 合 物	价电 子数	化 合 物 中 的 原 子 数	电 子 浓 度
β 相 (体心立方晶格)	CuZn	3	2	$3:2 = 1.5$
	Cu ₃ Al	6	4	
	Cu ₅ Sn	9	6	
	Ag ₃ Al	6	4	
γ 相 (复杂立方晶格)	Cu ₅ Zn ₈	21	13	$21:13 = 1.615$
	Cu ₅ Cd ₈	21	13	
	Cu ₉ Al ₄	21	13	
	Cu ₃₁ Sn ₈	63	39	
ϵ 相 (密集六方晶格)	CuZn ₃	7	4	$7:4 = 1.75$
	Cu ₃ Sn	7	4	
	Au ₃ Al ₃	14	8	

7:4)。这些化合物具有变动的成分： β 相中的 Zn 可由 46% 变到 51%， γ 相中的 Zn 可由 58% 变到 67%， ϵ 相中的 Zn 可由 78% 变到 86%。由以上这些特点，我们可把电子化合物认为是介于正常价化合物与固溶体之间的中间相。

间隙相是由过渡族金属元素与原子半径较小的非金属元素（氢的 $r_H = 0.46 \text{ \AA}$ ，氮的 $r_N = 0.71 \text{ \AA}$ ，碳的 $r_C = 0.77 \text{ \AA}$ ，硼的 $r_B = 0.97 \text{ \AA}$ ）化合而成的。只有当非金属原子半径(r_X)与金属原子半径(r_M)之比小于 0.59 时，金属原子才能形成普通简单的晶格结构，在晶格的间隙中填入非金属原子。适合于这种比值的结构，才称为间隙相。在比值 $\frac{r_X}{r_M} > 0.59$ 的情况下，就形成与间隙相不相符合的复杂结构。

根据实验结果，间隙相的晶体结构可归纳成如下几种类型：

NaCl 型：ZrN, SeN, TiN, VN, CrN, ZrN, TiC, TaC, VC,
ZrH, TiH(例外, TaH 为体心立方)；

密集六方：Fe₂N, Cr₂N, Mn₂N, Mo₂C, Ta₂C, Zr₂H, Ta₂H,

Ti_2H ;

立方结构: Pd_2H , W_2N , Mo_2N ;

CaF_2 型: TiH_2 ;

闪锌矿型: TiH 。

间隙相与有限固溶体不同, 它的特点在于几乎所有的间隙相都具有与形成它的母体金属不同的晶格结构。

间隙相具有高熔点及高硬度, 通称为硬质合金。硬质合金可用来作为切削刀具的材料及耐高温的结构材料。这种合金的导电性能还是属于金属类型的, 其电阻随温度的上升而增加。

§ 6.3 金属的能带结构

1. 碱金属

我们知道, 每个碱金属原子都有一个 s 价电子。例如, 锂中为 $2s$ 电子, 钠中为 $3s$ 电子, 钾中为 $4s$ 电子, 铷中为 $5s$ 电子, 而铯中为 $6s$ 电子。这些在原子中的 s 能级, 在碱金属中将分裂为很宽的 s 能带, 而且是半充满的。这些金属晶体在室温下是体心立方结构。碱金属中的传导电子的有效质量已有人算出, 其结果为:

	Li	Na	K	Rb	Cs
m^*/m	1.40	0.98	0.94	0.87	0.83

由此可见, 钠的传导电子的有效质量, 接近于自由电子的质量。因此, 可以预料, 钠的传导电子的行为在某些方面和理想的自由电子气体相象。

2. 贵金属

铜、银、金习惯称为贵金属, 都是单价的金属, 它们的原子都有一个 s 价电子。铜原子的价电子为 $4s$ 电子; 银原子的价电子为 $5s$

电子；金原子的价电子为 $6s$ 电子；但是它们与碱金属不同，因为它们内部有填满了的 d 壳层，而碱金属的 d 壳层是完全空着的。它们的晶体结构都是面心立方体。而碱金属在常温时都是体心立方结构。碱金属中的离子实很小，位于一个很大的原子体积之内，故易于压缩；而贵金属则具有差不多相接触的充满了的 d 壳层，并且其作用好象一个钢球，故不易压缩。碱金属的压缩系数比对应的贵金属要大 50—100 倍。贵金属的压缩系数之所以低，是因为 d 壳层已充满了电子，不容许外来电子再填充进去，故两个充满了的 d 壳层相互靠近时，要产生很大的排斥作用。

贵金属原子中的 s 能级与 d 能级靠得比较近，在金属中将变成重迭的 s 带与 d 带，如图 6.4 所示。图中垂直虚线是正常核间

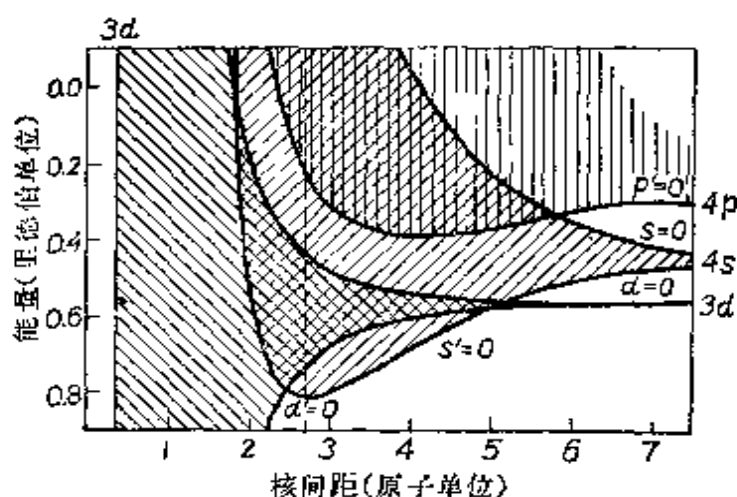


图 6.4 铜的能带结构

距。距离的原子单位就是第一玻尔半径 $a_0 = 0.529 \text{ \AA} = 0.529 \times 10^{-10}$ 米。纵坐标的能量用里德伯单位，1 里德伯单位 $= 2.18 \times 10^{-18}$ 焦。根据计算，铜的 $3d$ 带的宽度约为 3.46 电子伏特，而处于 $4s$ 带内的费密面，是在 $3d$ 带顶部以上 3.7 电子伏特的地方。根据自由电子模型估计出来的费密面，是在 $4s$ 带底部以上 7.1 电子伏特的地方。贵金属导电电子的有效质量接近于自由电子的质量，根据肯比(Kambe)1955年的计算，有如下的结果：

	Cu	Ag	Au
m^*/m	1.022	0.994	0.994

3. 两价金属

Be、Mg、Ca、Zn、Sr、Cd、Ba 和 Hg 等金属都是两价的，在自由原子的 s 态内有两个价电子。Be、Mg、Ca、Zn、Cd 的晶体结构为密集六方；Ca、Sr 为面心立方；Ba 为体心立方；Hg 为复合结构。这些金属因有两个 s 价电子，故 s 带应当填满，似乎应当为绝缘体。但由于有更高的能带与 s 带重迭，故仍能导电。计算结果表明，Ca 的上下两个能带重迭的部分很小，故它是不良导体。

4. 过渡金属

为讨论方便起见，我们把三组过渡金属元素列在下表内：

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

这些金属都具有未填满的 d 壳层。上列三组元素的未填满壳层分别为 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 。过渡金属与贵金属的主要差别在于，前者的原子具有未填满的 d 壳层，而后者具有满的 d 壳层。例如，铁原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ ，其中 $3d$ 壳层不满， $4s$ 是最外层的价电子；而铜原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ ，其中 $3d$ 壳层是填满的， $4s$ 电子为价电子。

过渡金属有一特点，就是它们的结合能特别大。在表 6.4 中

表 6.4 过渡金属及与其相邻的贵金属的结合能

元 素	外层电子结构	结 合 能 (焦/摩)	元 素	外层电子结构	结 合 能 (焦/摩)
Ni	$3d^8 4s^2$	3.56×10^5	Cu	$3d^{10} 4s^1$	3.39×10^5
Pd	$4d^{10}$	4.61×10^5	Ag	$3d^{10} 4s^1$	2.85×10^5
Pt	$5d^9 4s^1$	5.32×10^5	Au	$3d^{10} 4s^1$	3.86×10^5

列出了过渡金属(Ni、Pd 和 Pt)及与其相邻的贵金属(Cu、Ag 和 Au)的结合能及原子的外层电子结构。从表中可以看出,过渡金属(Ni、Pd、Pt)的结合能比与其相邻的贵金属(Cu、Ag、Au)的结合能大得多。

上述特点可定性由能带结构来加以解释。我们可以假定过渡金属的能带结构和与其相邻的贵金属的能带结构大致相同,其结合能的差别可以由电子在能带中的填充情形来解释。 d 壳层的半径比外面 s 价电子的半径小很多,当金属原子相互靠近形成晶体时, d 壳层的电子云相互重叠得较少,而外面 s 价电子壳层的电子云则重叠得特别多。因此, d 带的特点是又低又狭,可以容纳的电子数多(共可容纳 $10N$ 个, N 为原子数),能级密度 $n(\epsilon)$ 大; s 带的特点是很宽,上限很高,可以容纳的电子数少(共可容纳 $2N$ 个),能级密度小。图 6.5 画出了第一过渡金属的能级密度 $n(\epsilon)$ 与能量 ϵ 的关系。

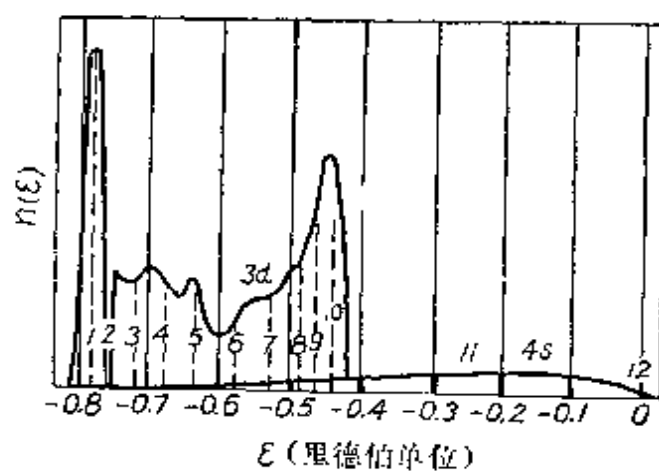


图 6.5 3d 和 4s 能带中的能级密度

图 6.5 中,虚线表示不同元素的能带被填充的情况。因为 3d 带与 4s 带有重叠,故研究电子在能带中的填充时,要同时考虑到 3d 电子与 4s 电子。图中虚线上的数目字,表示每个原子填充的 3d 电子与 4s 电子的数目。现在,我们来讨论 Fe、Co、Ni 和 Cu 的情形,前三者的 3d 和 4s 电子数各为 8、9、10, 3d 带未填满, 4s 带与 3d 带重叠的部分填充到与 3d 带同样程度;对于 Cu, 每个原子共有 11 个电子(10 个 3d 电子, 1 个 4s 电子),在能带中除将 3d 带填满外,还要在 4s 带中填满一半,高出 3d 带很多,这是因为 4s 带

很宽,能级密度很小,每多填一个电子,电子的能级就大为增加。因此,Cu虽比Ni多一个电子,但其电子的费密能级却比Ni的高,故Ni的结合能要比Cu的大。Pd、Pt的结合能比Ag、Cu大,亦可用类似的理由来加以解释。总之,过渡金属的 d 带不满,且能级低而密,可容纳较多的电子,能夺取较高的 s 带中的电子而使能量降低,故过渡金属的结合能较大,强度较高,成为钢铁工业中主要合金元素的来源。

§6.4 金属中的霍耳效应

当一个导体处于与电流方向垂直的磁场内时,则由实验可知,横跨导体的两面产生一个与电流方向和磁场方向都垂直的电压,如图6.6所示。这个电压称为霍耳电压。它是由于形成电流的运动电荷 e 受到磁场 B_z 的作用而产生的。运动电荷 e 在磁场 B_z 中受洛伦兹力的作用而偏向于一边,

使电荷积累在导体的一面。如图6.6中所示的情形,若运动电荷是正的,且沿 x 方向移动,则金属片上面积累的是正电荷,而下面积累的是负电荷,因此由上而下产生一电场

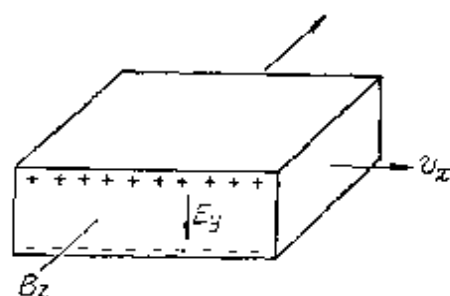


图6.6 霍耳效应

E_y ,并形成一横向电压。电荷积累愈多, E_y 愈大,后来的荷电粒子所受的斥力 eE_y 也愈大。当荷电粒子向上偏转所受的洛伦兹力 $\frac{e}{c}v_x B_z$ 与向下的斥力 eE_y 相等时,就达到稳定状态,这时在金属片的上下两面将不再继续积累电荷,于是我们有

$$eE_y = \frac{e}{c}v_x B_z \quad (6.1)$$

其中 v_x 为带电粒子移动的速度。因此,达到稳定状态时,在 y 方

向产生的霍耳电场强度为

$$E_y = v_x B_z / c = I_x B_z / nec \quad (6.2)$$

其中 $I_x = nev_x$ 为电流密度, n 为单位体积中运动的带电粒子数。比值

$$R_H = E_y / I_x B_z = 1 / nec \quad (6.3)$$

称为霍耳系数。由上式可见, 这个系数由带电粒子电荷 e 的大小与符号及粒子数密度 n 而定。对自由电子来说, e 为负数, 因此 R_H 为负值。

表 6.5 中列出了一些金属的霍耳系数的观测值与按自由电子理论算得的值。对单价金属来说, 观测值与理论值很接近, 这说明单价金属中的价电子可近似认为是自由电子。但对双价金属 Be、Zn、Cd 等来说, 观测值是正号的, 与自由电子理论计算得到的符号相反。正的霍耳系数暗示着电流是由带正电荷的粒子所载运的。这可以用金属的能带论来解释, 我们已在 § 5.7 中讲到, 满带的顶部因缺少了一些电子而形成的“空穴”相当于带正电荷的质点。因此, 正霍耳系数可由电流的载运者是“空穴”来解释。这说明

表 6.5 霍耳系数的观测值与理论值

金 属	$R_H \times 10^{11} \text{米}^3/\text{库仑(室温)}$	
	观 测 值	计 算 值
Li	-17.0	-13.1
Na	-25.0	-24.4
K	-42	-47
Cs	-78	-73
Cu	-5.5	-7.4
Ag	-8.4	-10.4
Au	-7.2	-10.5
Be	24.4	-2.5
Zn	3.3	-4.6
Cd	6.0	-6.5

引入“空穴”概念的重要性。由于 Be、Zn、Cd 的霍尔系数是正的，这暗示它们的导电性主要是由 s 带顶部的空穴所产生的，这些空穴则由于电子由 s 带顶部跳到上面的能带中去而形成的。从表中可以看出，霍尔系数是很小的。测定霍尔系数时常需用大约 10 安的电流和一万高斯的磁场。

§ 6.5 金属与合金的电阻

1. 纯金属的电阻

在外电场 \mathcal{E} 的作用下，金属中的电子在电场的反方向上所得的附加分速度，不能一直无限制地增加。这是因为电子在前进过程中经常要与振动的离子发生碰撞而产生散射现象，使前进方向上的速度分量不能毫无阻碍地继续增大。这就是金属之所以有电阻的原因。在两次碰撞之间电子是自由移动的。当各电子与离子发生碰撞后将向四面八方散射，对于大量的电子平均而言，电子在前进方向上的平均迁移速度应为零。碰撞后，由于外电场 \mathcal{E} 的继续作用，电子又会获得定向运动而自由地前进；在自由程的终点，电子得到的定向迁移速度的平均值 v_1 ，应等于加速度 $a = e\mathcal{E}/m$ 与两次碰撞之间的平均自由移动时间 τ 的乘积，即

$$v_1 = a\tau = \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau \quad (6.4)$$

在第二次碰撞后，电子的平均定向速度又变为零。因此，每经过时间 τ ，电子的平均定向速度总是由零变到 v_1 ，故其平均值为

$$\bar{v} = \frac{0 + v_1}{2} = \frac{1}{2} \frac{e\mathcal{E}}{m}\tau \quad (6.5)$$

电流密度 j 等于单位时间内通过单位面积的电荷。设金属中单位体积内含有的导电电子数为 n ，则在单位时间内通过单位面积的净电子数为 $n\bar{v}$ 。因此，电流密度可表示为

$$j = ne\bar{v} = (ne^2\tau/2m)\mathcal{E} \quad (6.6)$$

由此可以得到电导率的计算公式为

$$\sigma = j/\mathcal{E} = ne^2\tau/2m \quad (6.7)$$

它的倒数就是电阻率 ρ , 即

$$\rho = 1/\sigma = 2m/ne^2\tau \quad (6.8)$$

设电子的平均自由程为 l , 则 $\tau = l/\bar{v}$ 。故上式又可写为

$$\rho = 1/\sigma = 2m\bar{v}/ne^2l \quad (6.9)$$

由上式可知, 若单位体积内参与导电的电子数 n 愈多, 自由程 l 愈大, 则电导率愈大, 而电阻率则愈小。

(6.8)式中的 τ 代表相邻两次碰撞的平均时间, 故每秒平均碰撞次数为 $P = \frac{1}{\tau}$ 。因每秒碰撞次数愈多, 散射几率也就愈大, 所以我们又常称 P 为散射几率。于是, (6.8)式又可写为

$$\rho = 1/\sigma = (2m/ne^2)P \quad (6.10)$$

由上式可知, 电阻率 ρ 与散射几率 P 成正比。我们知道, 晶格中离子的振动随温度 T 的上升而增强, 这将增加电子与离子之间的碰撞几率, 亦即增加散射几率。故电阻率 ρ 应随温度 T 的上升而增加, 如图 6.7 所示。理论上可以证明如下的实验事实: 在高温时, 电阻与绝对温度成正比; 在低温时, 电阻与绝对温度的五次方成正比。现在我们只限于讨论高温时的情形。

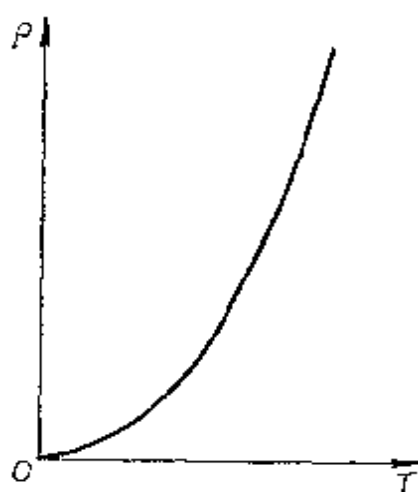


图 6.7 电阻率与温度的关系

我们用比较简单的模型来讨论晶格振动对电阻的影响。如用爱因斯坦模型来描述晶格振动, 则原子振动频率 ν 与特征温度 Θ_E 之间有如下关系

$$h\nu = k\Theta_E$$

设原子的质量为 M ，离开平衡位置的距离为 x ，受到的回复力为 $-bx$ ，则原子的运动方程为

$$M\ddot{x} = -bx$$

因此

$$\frac{b}{M} = 4\pi^2\nu^2$$

当温度 $T \gg \Theta_E$ 时，可以用能量均分定律得到原子的平均势能为

$$\frac{1}{2}b\bar{x}^2 = \frac{1}{2}kT$$

根据以上几个式子，可以求出

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{b}kT = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 M k \Theta_E^2} \right) T \quad (6.11)$$

因为我们可以想象， \bar{x}^2 愈大，振幅愈大，振动愈强烈，电子愈容易被散射。故可假设散射几率 P 与 \bar{x}^2 成正比。而由(6.10)式知电阻 R 与 P 成正比，故得 R 与 \bar{x}^2 成正比。因此，应用(6.11)式后，得

$$R \propto \frac{T}{M\Theta_E^2} \quad (6.12)$$

这样就证明了高温时电阻与绝对温度成正比的定律。由上式可得

$$\sigma \propto \frac{M\Theta_E^2}{T} \text{ 或 } \sigma = K \frac{M\Theta_E^2}{T} \quad (6.13)$$

其中 $K = \sigma T / M\Theta_E^2$ 为比例常数，随金属的不同而异。表 6.6 中列出了各类金属在 0°C 时的 $\sigma / M\Theta_E^2$ 值。

从表中可以看出，碱金属与贵金属等一价金属的 $\sigma / M\Theta_E^2$ 值最大。二价金属的 $\sigma / M\Theta_E^2$ 值较低，而过渡金属则最低。二价金属的 s 带与较高的导带有小部分重叠，对导电有贡献的粒子，是出现在导带的电子及出现在满带的空穴，这些粒子的浓度都比较小，故电导率较低。过渡金属具有不满的 d 壳层，状态密度大， s 带与

表 6.6 各类金属的 $\sigma/M\Theta_E^2$ 值

金 属	0°C时的电导率 $\sigma \times 10^{-8}$ (欧 ⁻¹ ·米 ⁻¹)	M	Θ_E	$\sigma/M\Theta_E^2$
Li	11.8	6.940	363	12.9
Be	18	9.02	1000	2.0
Na	23	22.997	202	24
Mg	25	24.32	257	8.1
Al	40	26.97	395	9.5
K	15.9	39.096	163	15.3
Ca	23.5	40.08	230	11.1
Ti	1.2	47.90	342	0.21
Cr	6.5	52.01	495	0.51
Fe	11.2	55.84	420	1.14
Co	16	58.94	401	1.7
Ni	16	58.69	375	1.9
Cu	64.5	63.57	333	9.1
Zn	18.1	65.38	213	6.1
Ga	2.45	69.72	125	2.25
As	2.85	74.91	291	0.45
Rb	8.6	85.44	35	14
Sr	3.3	87.63	171	1.3
Zr	2.4	91.22	288	0.32
Mo	23	96.0	380	1.7
Ru	8.5	101.7	426	0.16
Rh	22	102.91	370	1.6
Pd	10	106.7	270	1.3
Ag	66.7	107.88	223	12.4
Cd	15	112.41	172	4.5
In	12	114.76	198	2.7
Sn	10	118.70	260	1.2
Sb	2.8	121.76	140	1.2

续前表

金 属	0°C时的电导率 $\sigma \times 10^{-9}$ (欧 ⁻¹ ·米 ⁻¹)	M	Θ_E	$\sigma/M\Theta_E^2$
Cs	5.6	132.91	54	14
Ba	1.7	137.36	113	1.0
La	1.7	138.92	152	0.53
Ce	1.4	140.13	—	—
Pr	1.6	140.92	—	—
Hf	3.4	178.6	213	0.42
Ta	7.2	180.88	228	0.77
W	20	184.0	333	1.0
Os	11	191.5	256	0.9
Ir	20	193.1	316	1.0
Pt	10.2	195.23	240	0.91
Au	40	197.2	175	8.1
Hg	4.4	200.61	80	3.4
Tl	7.1	204.39	140	1.8
Pb	5.2	207.22	86	3.4
Bi	1.0	209.00	100	0.5

d 带有重迭,故 s 电子在电场作用下,跃迁到 d 带中各个状态去而使自己的状态变化的几率增大,亦即使散射几率增大,且电子的有效质量也增大。因此,过渡金属的电导率特别低。

2. 合金的电阻

实验指出,金属固溶体的电阻恒大于纯金属的电阻。对于不含过渡元素的金属固溶体,可以总结出如下几条规律:

(1) 马德森定则 马德森(Matthiesen)指出,若固溶体中溶质原子的浓度较小时,则它的电阻率 ρ 可以写成两部分,即

$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad (6.14)$$

其中 ρ_0 是与溶质的含量有关的部分,而 ρ_T 是与温度有关的部分。显然, ρ_0 是由溶质原子对电子的散射所产生的附加电阻率,它与温度无关; ρ_T 是由于晶格的热振动而引起的电阻率,它与温度有

关。当 $T \rightarrow 0$ 时, $\rho_T \rightarrow 0$, 故 ρ_0 代表绝对零度时合金的电阻率, 有时又称为剩余电阻率。

(2) 诺伯里定则 诺伯里(Norbury)发现, 在固溶体中, 电阻率的变化与溶剂原子和溶质原子的原子价有关。例如, 若溶剂金属原子的闭合壳以外有 1 个价电子, 溶质原子的闭合壳层以外有 $Z+1$ 个价电子, 林德(Linde)发现, 在这情况下, 加入溶质原子后所增加的电阻率 ρ_0 与 Z^2 成正比。这可用卢瑟福的散射模型解释。根据这个模型, 散射强度与散射中心电荷的平方成正比。附加电阻率 ρ_0 正是由于附加的电荷 Ze 所产生的, 故 ρ_0 应与 Z^2 成正比。

(3) 合金的电阻率与成分的关系 如果二元合金形成连续的固溶体(即完全无序的固溶体), 则在绝对零度时的电阻率 ρ_0 与成分 x 的关系可写为

$$\rho_0 \propto x(1-x) \quad (6.15)$$

其中 x 为某一组元的浓度, $1-x$ 为另一组元的浓度, 即 ρ_0 与两组元浓度之乘积成正比。因组元浓度加大时, 晶格畸变将加大, 电子散射几率将加大, 故 ρ_0 与每一组元的浓度成正比, 当浓度加大到 50% 时, 晶格达到最大畸变的状态, 故 ρ_0 达到一最大值。当 $x=0$, 或 $x=1$ 时, 都属于纯金属状态, 故 $\rho_0=0$ 。

本章习题

6.1 已知面心立方结构的 Cu, Ag, Au 的晶格常数分别为 3.61\AA , 4.08\AA , 4.07\AA 计算出它们密排面上的原子间距离。

6.2 贵金属(Cu, Ag, Au)与碱金属(K, Rb, Cs)都是单价金属。它们在晶体结构与物理性能上有何差异? 从电子结构上说明产生这种差异的原因。

6.3 过渡金属与贵金属在电子结构上有何差异? 过渡金属(Ni, Pd, Pt)的结合能为什么比它们相邻的贵金属(Cu, Ag, Au)的结合能大很多?

6.4 在过渡金属中, 为何以第 V 族及第 VI 族元素金属的结合能较大?

6.5 试分别计算 Li, Na, K, Cu, Ag, Au 等金属的霍耳系数。

6.6 为什么过渡金属的电导率特别低?

第七章 半导体

半导体材料和器件在近代科学技术中得到了广泛的应用。因此,不断深入研究半导体的结构和性能已成为固体物理学中的一个重要任务。本章将着重介绍半导体的结构和基本特性,并简略地介绍一下半导体的整流效应与晶体管的放大作用,使读者对半导体的重要性能与应用有一个初步的了解。

§ 7.1 半导体的结构和特性

半导体是一种电子导电材料,在常温情况下,它的电阻率介于金属(约 10^{-8} 欧·米)和绝缘体(约 10^{12} — 10^{20} 欧·米)之间,其范围约为 10^{-4} — 10^7 欧·米。

由第五章可知,半导体是禁带宽度较小(一般在1—2电子伏特左右)的固体,电子比较容易由满带激发到导带。在绝对零度时,电子全部填充在满带,导带是空着的。当温度升高时,就有部分电子由满带激发到导带,使导带有电子存在,同时在满带中产生了“空穴”;在电场的作用下,电子和空穴都可以形成电流,即能够导电。因此,在半导体中,对电导有贡献的粒子,包括满带中的空穴和导带中的电子,以后统称为载流子。这些载流子的数目随温度的上升而按指数律增涨,因此半导体的电导率也随温度的升高而按指数律增涨,这是半导体导电的主要特征。这与金属的情形相反,金属的电导率是随温度的上升而减小的。表7.1中列出了一些重要的半导体的禁带宽度。

若物体的半导体性质是由于电子从满带被激发到导带而产生的,则称这种半导体为本征半导体。只有高纯度的半导体在较高

表 7.1 半导体的禁带宽度

晶 体	禁 带 宽 度 (电子伏)	晶 体	禁 带 宽 度 (电子伏)
Ge(锗)	0.67	PoSe(硒化铅)	0.27
Si(硅)	1.14	PbTe(碲化铅)	0.30
Sn(灰锡)	0.08	CdS(硫化镉)	2.42
GaAs(砷化镓)	1.43	CdSe(硒化镉)	1.74
InAs(砷化铟)	0.35	CdTe(碲化镉)	1.45
InSb(锑化铟)	0.18	Cu ₂ O(氧化亚铜)	2.17
PbS(硫化铅)	0.34—0.37		

温度时,才具有本征半导体的性质。当半导体中掺有少量杂质时,其导电性能有很大的改变,导电机构也有所不同,我们称这种半导体为杂质半导体。在高纯度的锗和硅中加入周期表中ⅢB或ⅤB族元素,能使它们的电导率大为增加。例如,在 10^5 个硅原子中加入一个硼原子,就可使硅的电导率增加 10^3 倍。

我们知道,硅和锗的晶体结构是金刚石型的,每一个原子形成四个共价键,与四个近邻原子相连接。现在假设有一个五价的杂质原子,例如砷,在硅的晶体中取代了一个硅原子。由于砷原子的外层有五个价电子,其中四个同相邻的四个硅原子形成共价键以后,还多出了一个电子,这个电子容易被热激发而在晶体中比较自由地运动,同导带中的电子相似,可以产生导电作用,如图 7.1(a)

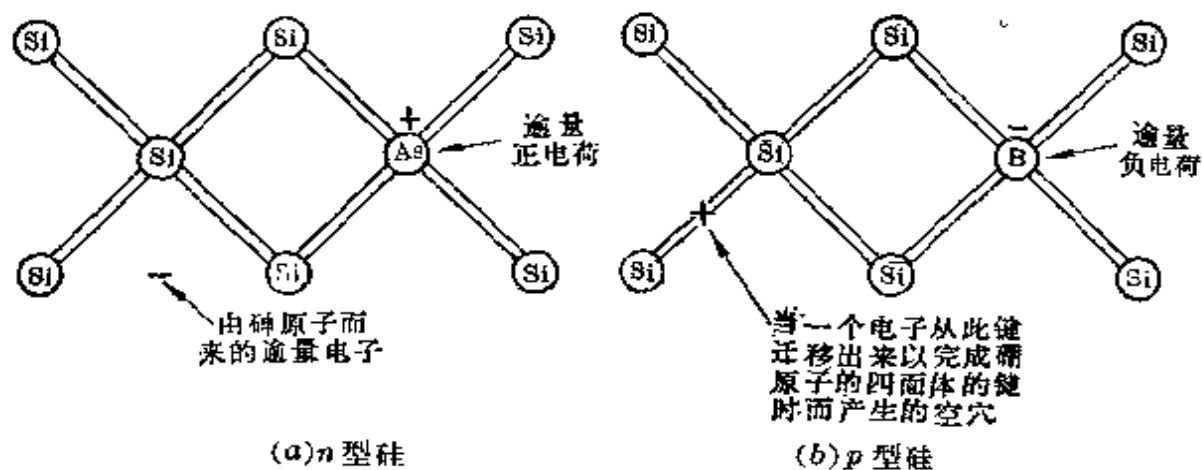


图 7.1 含有杂质原子的硅晶体

所示。这个多余的价电子称为逾量电子，杂质原子扔掉了这个逾量电子以后，就成为一个逾量的正电荷。我们可以把不形成共价键的逾量电子，看成为被一个逾量的正电中心所束缚的电子。这样，我们就可以用类似于氢原子的模型来计算逾量电子与杂质离子之间的结合能。不过，这时要注意到，电子受到离子的库仑力为 $e^2/\epsilon r^2$ ， ϵ 为晶体的介电常数，同时电子的质量要用它在晶体中的有效质量 m^* 来代替。因此只需要在玻尔的氢原子能量公式

$$E = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

中，以 e^2/ϵ 代替 e^2 ，以 m^* 代替 m ，即可得到逾量电子受杂质离子的束缚能量为

$$E = -\frac{2\pi^2 m^* e^4}{n^2 h^2 \epsilon^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (7.1)$$

$n=1$ 相当于基态。逾量电子脱离杂质离子的束缚所需要的能量为

$$E_I = \frac{2\pi^2 m^* e^4}{h^2 \epsilon^2} = \frac{1}{\epsilon^2} \frac{m^*}{m} E_H \quad (7.2)$$

这个能量常称为杂质的电离能， E_H 为氢原子基态的电离能。逾量电子的电离相当于从束缚态激发到导带。表 7.2 中列出了硅和锗中一些五价杂质的电离能的观测值。

表 7.2 锗和硅中五价杂质的电离能(电子伏)

	磷	砷	锑
硅	0.045	0.049—0.056	0.039
锗	0.0120	0.0127	0.0096

由表中所列的数据可以看出，五价杂质的电离能远小于半导体的禁带宽度，即使电子脱离杂质原子的束缚态而激发到导带所需的能量，远小于使电子从满带激发到导带所需的能量。因此，五价杂质原子上的电子很易激发到导带。温度不高时，导带中的电子

主要来源于杂质。这说明了纯净半导体中加入了少量的杂质后能大大增加它的电导率。由于加入的Ⅴ族杂质元素能给出对导电有贡献的电子，故常称这种杂质原子为施主。含有施主的半导体，称

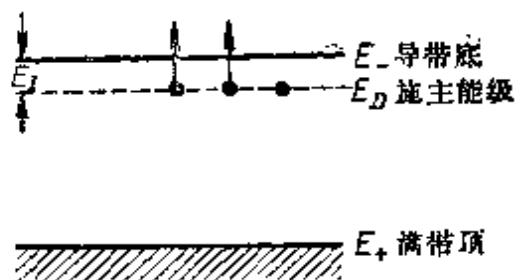


图 7.2 含施主半导体的能带图

为 n 型（或电子型）半导体。图 7.2 给出了含施主半导体的能带图。 E_D 是被束缚于施主上的电子能级，称为施主能级，位于导带底的下面，与导带底相距为 E_I 。 E_I 很小，图中所画的尺寸是夸大了的。

若我们把一个三价的杂质原子，例如硼，加入到硅的晶体中而取代一个硅原子，则由于它的外层只有三个价电子，同相邻的硅原子只能组成三个共价键，如要与四个近邻原子组成四个共价键则还缺少一个电子，因此存在着一个空的能量状态。这个空的能量状态可吸收其他原子上的电子来填充，而使其他原子缺少电子，这相当于空的能量状态由一个原子移动到另一个原子，如图 7.1(b) 所示。这也就是说，三价的杂质原子可以从满带内取得电子，而在满带内留下空穴。我们可以把获得电子的杂质原子视为负电中心，空穴被负电中心所束缚。同施主的情形相似，空穴被负电中心所束缚的能量是

$$E \sim -\frac{2\pi^2 m_+^* e^4}{n^2 h^2 \epsilon^2} \quad (7.3)$$

空穴的电离能为

$$E_I = \frac{1}{\epsilon^2} \frac{m_+^*}{m} E_H \quad (7.4)$$

将空穴电离，相当于将价电子从满带激发到杂质原子的空的能量状态上去，亦即使杂质原子上的空穴跑到满带上去。表 7.3 中列

表 7.3 硅和锗中三价杂质空穴的电离能(电子伏)

	硼	铝	镓	铟
硅	0.045	0.057—0.067	0.065—0.071	0.16
锗	0.0104	0.0102	0.0108	0.0112

出了硅和锗中一些三价杂质元素空穴的电离能的观测值。由于 E_i 远小于禁带的宽度,因此在一般温度下,满带中的电子很易激发到杂质原子的空的能量状态上去,而在满带中留下可参与导电的空穴。这时半导体的电导性主要靠空穴,故称为空穴半导体,或 p 型半导体。在这种半导体中所含有的ⅢB族杂质原子,具有接受电子的特性,故称为受主。受主上的空能量状态称为受主能级 E_A ,位于满带顶的上面,与满带顶相距为 E_i ,如图7.3所示。 E_i 远小于禁带的宽度,图中画的尺寸是夸大了的。

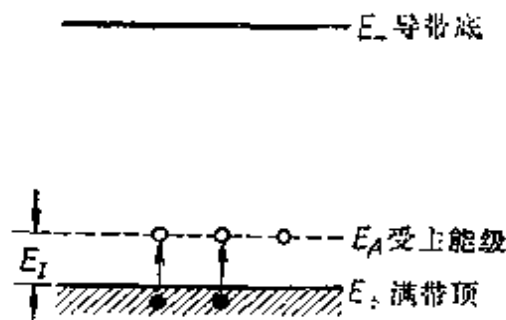


图 7.3 含受主的半导体能带图

§ 7.2 电子和空穴的统计分布

从上节的讨论中可以看出,半导体中的载流子包括导带中电子和满带中的空穴。这些载流子是由电子的热激发而产生的,导带中的电子是满带中的电子或施主中的电子激发到导带而产生的,满带中的空穴是满带中的电子激发到导带或受主上以后形成的。由热激发所产生的载流子数目显然与温度有关。为了进一步深入了解半导体的性质,我们需要知道载流子数目和温度的关系。我们可以用费密统计法来计算载流子在能带中的分布,并求出载流子数目和温度的关系。

1. 本征半导体中载流子的统计分布

根据费密统计, 能量为 E 的每个量子态被电子占据的几率, 已由(5.24)式给出:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (7.5)$$

由(5.21)式我们知道, 单位体积中在导带内能量从 E 到 $E+dE$ 内电子的量子态数为

$$dg_- = C_- \sqrt{E} dE \quad (7.6)$$

其中 $C_- = \frac{4\pi(2m_-^*)^{3/2}}{h^3}$, m_-^* 为导带中电子的有效质量。把上述两

式相乘, 即得单位体积中在 E 到 $E+dE$ 内所占据的电子数为

$$dn_e = \frac{C_- \sqrt{E} dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (7.7)$$

在计算中我们取导带底为能量的零点。在温度为 T 时, 导带中所分布的电子浓度为

$$n_e = \int_0^\infty \frac{C_- \sqrt{E} dE}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \quad (7.8)$$

这也就是在温度为 T 时, 从满带激发到导带的电子浓度。当温度较低而且 $(E-E_F) \gg kT$ 时, 则上式被积函数分母中的 1 可以略去不计, 故上式可写为

$$n_e = C_- e^{E_F/kT} \int_0^\infty e^{-E/kT} \sqrt{E} dE \quad (7.9)$$

利用积分公式

$$\int_0^\infty e^{-ax} \sqrt{x} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (7.10)$$

可得

$$n_e = 2 \left(\frac{2\pi m_-^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} \quad (7.11)$$

我们现在来计算满带中的空穴密度 n_h 。因为 $f(E)$ 表示电子占据能量为 E 的状态的几率, 故 $1-f(E)$ 就表示该状态不被电子

所占据的几率,即为空穴所占据的几率:

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

因为温度不高时,满带中不被电子占据的几率很小,亦即为空穴占据的几率很小,故必有 $e^{(E_F-E)/kT} \gg 1$, 因此

$$1-f(E) \approx e^{(E-E_F)/kT} \quad (7.12)$$

在单位体积中,在满带顶部下面能量从 E 到 $E+dE$ 内的空穴量子态数应为

$$dg_+ = C_+ \sqrt{-E-E_g} dE \quad (7.13)$$

其中 $C_+ = 4\pi(2m_+^*)^{3/2}/h^3$, m_+^* 为空穴的有效质量, E_g 为禁带宽度。把上两式相乘,即得在满带顶部下面单位体积中在 E 到 $E+dE$ 内所分布的空穴数为

$$dn_h = C_+ e^{(E-E_F)/kT} \sqrt{-E-E_g} dE \quad (7.14)$$

因禁带宽度为 E_g , 满带顶的位置为 $-E_g$, 故由 $-\infty$ 积分到 $-E_g$, 即得满带中的空穴浓度为

$$n_h = C_+ \int_{-\infty}^{-E_g} e^{(E-E_F)/kT} \sqrt{-E-E_g} dE \quad (7.15)$$

应用公式(7.10)式,可得

$$n_h = 2 \left(\frac{2\pi m_+^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-(E_F+E_g)/kT} \quad (7.16)$$

因激发到导带中的电子数应等于满带中的空穴数,即 $n_h = n_e$, 故令(7.11)与(7.16)两式相等,可得

$$E_F = -\frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}kT \ln \left(\frac{m_-^*}{m_+^*} \right) \quad (7.17)$$

将(7.11)与(7.16)两式相乘,并开平方,得

$$n_e = n_h = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_-^* m_+^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (7.18)$$

由(7.17)式可以看出,如果 $T=0$ 或 $m_+^* = m_-^*$, 则 $E_F = -E_g/2$, 即

此时费密能级位于禁带的中央。

2. 杂质半导体中载流子的统计分布

为简单起见, 我们只讨论 n 型半导体的情形。设单位体积中有 n_d 个施主, 具有电离能 E_I 。若以导带底为能量的零点, 则施主能级的位置为 $E = -E_I$, 如图 7.2 所示。当温度为 T 时, 在施主能级上占据的电子数应为

$$n' = n_d f(-E_I) = \frac{n_d}{e^{-(E_I + E_F)/kT} + 1}$$

离开施主能级激发到导带去的电子数显然为 $n_d - n' = n_e$, n_e 同样可由公式(7.11)决定。故有

$$\begin{aligned} n_e &= 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} = n_d \left[1 - \frac{1}{e^{-(E_I + E_F)/kT} + 1} \right] \\ &= \frac{n_d e^{-(E_I - E_F)/kT}}{e^{-(E_I + E_F)/kT} + 1} \end{aligned}$$

因为温度不高时, 激发到导带中的电子数 n_e 应当很小, 是 n_d 的很小一部分, 即上式右边分母中的 $e^{-(E_I + E_F)/kT}$ 很小, 可以略去, 因此可以近似地把上式写为

$$n_e = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{E_F/kT} = n_d e^{-(E_I + E_F)/kT}$$

由此可以算出

$$E_F = -\frac{E_I}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{n_d}{2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}} \quad (7.19)$$

及

$$n_e = n_d^{1/2} \left[2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^{1/2} e^{-E_I/2kT} \quad (7.20)$$

若 $T=0$, 或温度不高时, (7.19)式右边的第二项较小, 可以略去, 故在此种情况下, $E_F \approx -E_I/2$, 即费密能级位于导带底与施主能级的中央。

我们可以用同样方法算出 p 型半导体中的空穴浓度。

§ 7.3 半导体的电导率与霍尔系数

1. 半导体的电导率

设单位体积中的载流子数为 n ，导电时的平均迁移速度为 \bar{v} ，则对一维情形在电场 \mathcal{E} 作用下产生的电流密度可表示为

$$j = ne\bar{v} = \sigma \mathcal{E} \quad (7.21)$$

其中 σ 为电导率，并可表示为

$$\sigma = ne\mu \quad (7.22)$$

其中 $\mu = \bar{v}/\mathcal{E}$ 为单位电场强度所产生的电子迁移速度，称为迁移率。

对于 n 型半导体，主要靠电子来导电。设它的迁移率为 μ_e ，浓度为 n_e, n_d 由(7.20)式给出。故 n 型半导体的电导率为

$$\sigma = n_e e \mu_e = e(2n_d)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_-^* kT}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{E_I}{2kT}} \mu_e \quad (7.23)$$

同理，可算出本征半导体中的电导率为

$$\begin{aligned} \sigma &= n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \\ &= 2e \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_-^* m_+^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} (\mu_e + \mu_h) \end{aligned} \quad (7.24)$$

其中 μ_e 与 μ_h 分别为电子与空穴的迁移率。

若在本征半导体中掺入施主杂质，则电导率变为

$$\begin{aligned} \sigma &= 2e \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_-^* m_+^*)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} (\mu_e + \mu_h) + \\ &+ e(2n_d)^{1/2} \left(\frac{2\pi m_-^* kT}{h^2} \right)^{3/4} e^{-\frac{E_I}{2kT}} \mu_e \end{aligned} \quad (7.25)$$

上式中的第一项与杂质浓度无关，而第二项则与掺入的杂质浓度 n_d 有关。因为 $E_g \gg E_I$ ，故在低温时，上式的第二项起主导作用，即杂质上的电子激发到导带所产生的电导占优势；高温时，杂质能级

上的电子已全部离化，温度继续增高时电导率的增加是属于本征电导性的，此时(7.25)式的第一项起主导作用，因此，本征半导体或高温时的杂质半导体的电导率与温度的关系可简单地写成

$$\sigma = Ae^{-E_g/2kT} \quad (7.26)$$

上式中的 A 虽然也与温度有关，但其变化不如指数部分那样快，故温度变化范围不太大时，可近似视为常数。因此， $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 应成直线关系，这结果已由实验证明。取上式的倒数，可得电阻率 ρ 与温度的关系为

$$\rho = Be^{E_g/2kT} \quad (7.27)$$

故 $\ln \rho$ 与 $1/T$ 成下列直线关系

$$\ln \rho = \ln B + \frac{E_g}{2kT}$$

由直线的斜率我们可求出禁带的宽度 E_g 。由实验测得的一些本征半导体的电阻率 ρ 与温度的关系，如图 7.4 所示，证明 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 呈线性关系。

2. 半导体的霍尔系数

类似于金属中的情形，我们可以近似地导出半导体的霍尔系数为

$$R = \frac{1}{nec} \quad (7.28)$$

其中 n 是载流子的浓度， e 为载流子的电荷。对于电子， e 取为负的；对于空穴， e 取为正的。对于杂质半导体， n 型半导体与 p 型半导体的霍尔系数有相反的符号。因此，测量杂质半导体的霍尔系数，不仅可以测定载流子的浓度 n ，而且可以决定半导体的型

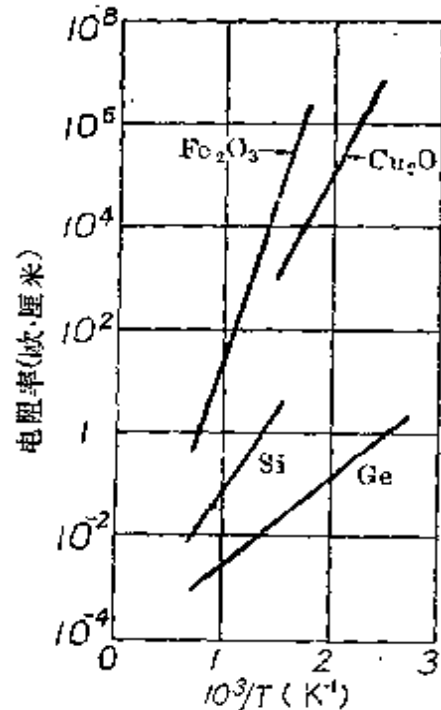


图 7.4 本征半导体的 $\ln \rho$ 与 $1/T$ 的关系

号。例如,在 ZnO 和 ZnS 中,霍耳系数是负的,故知它们是由电子导电的 n 型半导体;而在 Cu_2O 中,霍耳系数是正的,故它是由空穴导电的 p 型半导体。所以,霍耳系数是决定半导体性质的一个重要参数。

根据上一节的计算我们知道,载流子浓度主要与 $1/T$ 的指数有关,故 R 也是主要与 $1/T$ 的指数有关。皮尔逊(Pearson)和巴丁尔(Bardeen)的实验也指出,在温度不太高时,或在高温时, $\ln R$ 与 $1/T$ 近似地成线性关系,如图 7.5 所示。

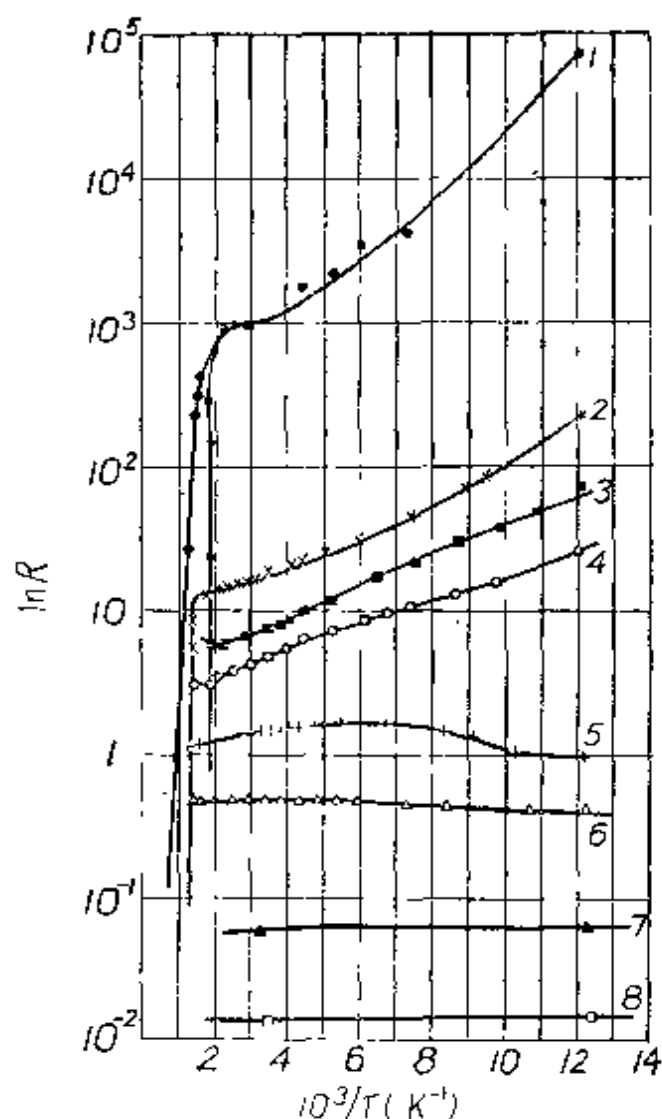


图 7.5 $\ln R$ 与 $1/T$ 的关系

§ 7.4 p - n 结的整流作用

如果我们把 p 型半导体与 n 型半导体直接接触,就形成所谓 p - n 结。例如,在一块硅或锗的晶片的一边扩散入微量 Al (三价元素),另一边扩散入微量的 P (五价元素),则这块半导体扩散入 Al 的一边是 p 型的,另一边是 n 型的,这样就构成了一个 p - n 结。在 p 型半导体中的载流子是空穴,在 n 型半导体中的载流子是电子。这些空穴和电子可以沿各个方向扩散,当两者扩散到两种半

导体交界处时可以相遇而消失(复合), 这样将使两种半导体交界处两边的载流子减少。如图 7.6(a) 所示, \circ 表示空穴, $-$ 表示电子, 两种半导体接触后, 交界处左边 p 区的空穴将减少, 留下逾量

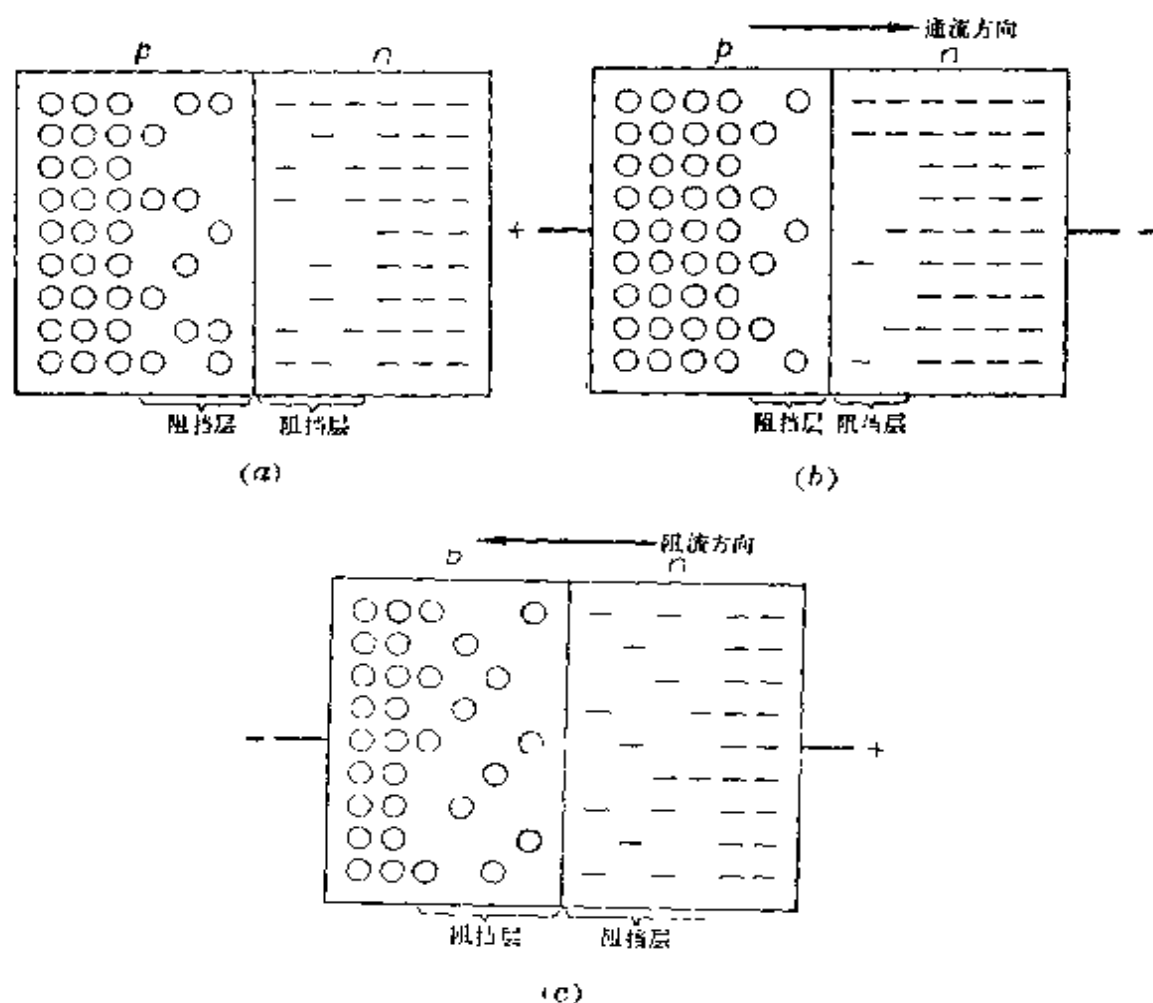


图 7.6 p - n 结的阻挡层

的电子(图中未画出)将形成一负电层; 而在交界处右边 n 区的电子将减少, 留下逾量的正离子(图中未画出)将形成一正电层。因此, 在交界处两边形成一电偶极层, 其中存在着电场, 它阻止载流子继续向交界处扩散, 一直到平衡时为止。因此, 当 p 型半导体与 n 型半导体接触在一起而形成 p - n 结时, 则在接触处将形成一层缺少载流子而且具有阻止载流子自由扩散的势垒的区域, 其电阻很大, 称为阻挡层。

假如有电压作用在 $p-n$ 结上, 电场的方向正好使 p 区的空穴与 n 区中的电子都向交界面集中, 那么阻挡层的厚度及其中的电场强度就要减小, 电阻就会降低, 而电流就要增加, 如图 7.6(b) 所示, 这个方向称为通流方向。如果电压的方向与上述相反, 则空穴与电子都背离交界

面而向两边流动, 从而使阻挡层的厚度及其中的电场强度都增大, 电阻随之升高, 这样就使通过的电流大为减少, 如图 7.6(c) 所示。这个方向称为阻流方向。因此,

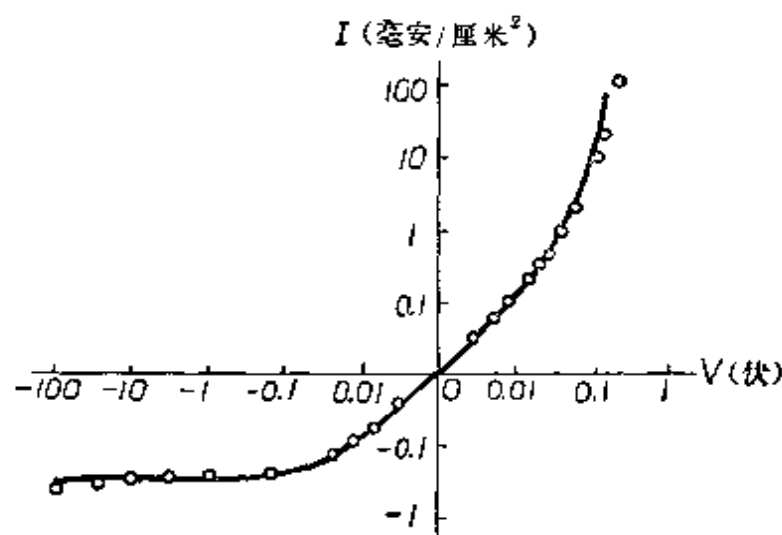


图 7.7 锗中 $p-n$ 结的整流特性

$p-n$ 结有整流的作用, 图 7.7 给出了锗中 $p-n$ 结的整流特性。从图中可以看出, 加正向电压时, 电流随电压的增加而增长很快; 加反向电压时, 则在反方向通过的电流很小, 电压加大时也很小。

§ 7.5 晶体三极管的放大作用

晶体三极管是一种用半导体作成的器件, 它具有放大作用的性质。下面简单介绍晶体管的这种放大作用。

图 7.8 所示的是一种 $n-p-n$ 型晶体管。当把它用作电压放大器时, 在左边的 $n-p$ 结处加正向电压, 右边的 $p-n$ 结处加反向电压, 因此左边的 $n-p$ 结电阻 r_1 很小, 而右边的 $p-n$ 结电阻 r_2 很大。在集电极 c 的电路中接一电阻为 R 的阻抗, 且要求 R 符合条件: $r_1 \ll R \ll r_2$ 。因为中间的 p 型层很薄, 所以从发射极 e 注入的

电子在 p 型半导体中与空穴复合的机会很小，大部分都被具有强正电位的集电极所吸收，故在集电极电路中的电流与发射极电路中的发射电流近似相等。因此，当有讯号输入时，若发射极的电压

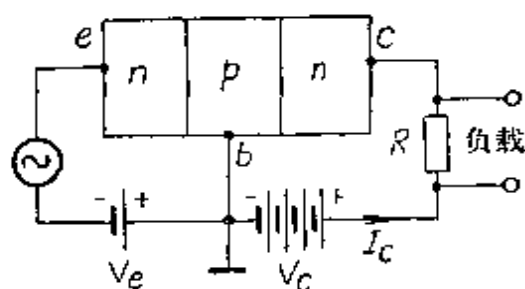


图 7.8 $n-p-n$ 面接型放大器

变化为 ΔV_0 ，则集电极电路中输出负载 R 上的电压变化为 ΔV ，且

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_0} \propto \frac{R}{r_1}$$

因为 R 可以比 r_1 大很多倍，故电压可以放大很多倍，放大倍数可从几百到一万。

晶体管在许多方面可以代替真空管，它的好处在于不用热电子灯丝，体积小，重量轻以及使用寿命长。

本章习题

7.1 铊化镓具有 $E_g = 0.18$ 电子伏特， $\epsilon = 17$ ， $m_e = 0.014m$ 。试求(1)施主电离能；(2)基态轨道的半径；(3)施主浓度达到何极小值时，相邻杂质原子的轨道之间将产生明显的重叠效应？(4)如果一样品的施主浓度为 $n_d = 1 \times 10^{20} \text{ 米}^{-3}$ ，试求 4K 时的传导电子浓度。

7.2 在 300 K 时，锗的本征电阻率为 0.47 欧姆·米，如果电子和空穴的迁移率分别为 $0.36 \text{ 米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 及 $0.17 \text{ 米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ 。试求本征样品中电子的浓度。

7.3 设某一半导体每立方米内含有 10^{24} 个受主。这些受主的能级是在此晶体价带以上 0.5 电子伏特处。如果在此带内空穴的迁移率为 $0.01 \text{ 米}^2/\text{伏特} \cdot \text{秒}$ ，计算室温 (300K) 和液态氧温度 (90K) 情况下此材料的电导率。

7.4 如果一锗单品的重量为 0.1 千克，含有 2×10^{-9} 千克的铊。设所有的杂质都已电离，求此晶体的电导率。如果这个晶体是每边长为 0.002 米的立方体，试求它的电阻。(电子的迁移率为 $0.36 \text{ 米}^2/\text{伏} \cdot \text{秒}$ ，锗的密度为 $5.46 \times 10^3 \text{ 千克/米}^3$)

7.5 设一 n 型半导体电子的有效质量 $m^* = m$ 。求在 300 K 时，使 $E_F = \frac{E_c + E_D}{2}$ 的施主浓度。设此时施主的电离很弱。

第八章 固体的磁性

固体的磁性在近代科学技术中，特别是在电工技术及无线电技术中获得了广泛的应用。不断深入研究各种物质的磁性，探索新的磁性材料和新用途，具有十分重大的意义。物质的磁性大体可分为抗磁性、顺磁性及铁磁性三种。本章将着重对这三种磁性的产生与特点作一简要的介绍。

§ 8.1 原子的磁矩

原子的磁性是研究其他物质磁性的基础。为了了解固体的磁性，我们先对原子的磁性作一简要的介绍。

在原子物理学中我们已经知道，电子在轨道上运动要产生磁矩，同时还有与自旋有关的磁矩。原子核的磁矩很小，可以略去不计。因此我们只要把原子中各电子的轨道磁矩与自旋磁矩合成起来，就可求得原子的总磁矩。

在原子物理学中已知道，电子的自旋磁矩与轨道磁矩的表达式可分别写为

$$\mu_s = \frac{e}{mc} \mathbf{p}_s = s \frac{eh}{2\pi mc} = 2s\mu_B \quad (8.1)$$

$$\mu = \frac{e}{2mc} \mathbf{p} = l \frac{eh}{4\pi mc} = l\mu_B \quad (8.2)$$

其中 \mathbf{p}_s 与 \mathbf{p} 分别表示电子的自旋角动量与轨道角动量； s 与 l 分别为以 $\frac{h}{2\pi}$ 为单位的自旋角动量与轨道角动量；

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ 尔格/奥} = 0.927 \times 10^{-23} \text{ 焦/特}$$

称为玻尔磁子。

按照矢量模型的组合方法, 显然可得总自旋磁矩与总轨道磁矩的计算式分别为

$$\mu_S = 2S\mu_B \quad (8.3)$$

$$\mu_L = L\mu_B \quad (8.4)$$

其中 S 是总的自旋角动量, 等于各电子的自旋角动量的矢量和; L 是总的轨道角动量, 等于各电子的轨道角动量的矢量和。

我们现在来计算由总自旋磁矩 μ_S 与总轨道磁矩 μ_L 合成的原子总磁矩 μ 。由上面两式显然可见, 合成的原子总磁矩 $\mu = (2S + L)\mu_B = (S + J)\mu_B$ 与总角动量 J 不在同一方向, 如图 8.1 所示。

在此图中, μ_L 画为 L 长度的两倍, 因此 μ_S 必须画为 S 长度的四倍, 故合成的总磁矩 μ 并不在 J 的

方向上。由于 μ_S 与 μ_L 的磁场的相互作用, 应产生进动, 但 J 为原子的总角动量, 未受外力作用时应不变, 故图 8.1 中各矢量都围绕 J 转动。

若 μ 绕 J 的转动很快, 则只有平行于 J 的分量 μ_J 对观察者来说是有效的, 而垂直分量 μ_\perp 因旋转关系

对时间求平均值为零。故原子对时间平均的有效总磁矩为 μ_J , 由图 8.1 知, 其值为

$$\mu_J = \mu_L \cos(L, J) + \mu_S \cos(S, J)$$

把(8.3)与(8.4)两式的结果代入, 得

$$\mu_J = [L \cos(L, J) + 2S \cos(S, J)]\mu_B \quad (8.5)$$

由 J, L, S 所围成的三角形很易看出:

$$\cos(L, J) = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2JL} \quad \cos(S, J) = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2JS}$$

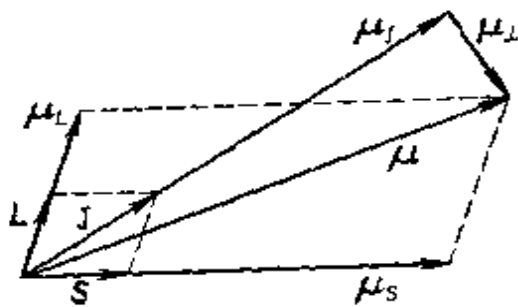


图 8.1 总自旋磁矩与总
轨道磁矩的合成

代入(8.5)式,得

$$\mu_J = gJ\mu_B \quad (8.6)$$

其中

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \quad (8.7)$$

称为朗德(Lande')劈裂因子或称 g 因子。在量子力学中, (8.6) 式应改写为

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (8.8)$$

其中

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (8.9)$$

由上式可以看出, 若原子的磁矩完全由电子的自旋磁矩所贡献, 则 $g=2$ 。反之, 若磁矩完全由电子的轨道磁矩所贡献, 则 $g=1$ 。若两者都有贡献, 则 g 在 1 与 2 之间。 g 的数值可以从实验精确测定, 因此可以判断磁性的来源是由于电子的轨道运动, 或电子自旋, 或者两者都有。

§ 8.2 抗磁性

物质单位体积的磁化率的定义是

$$\kappa = M/H$$

其中 M 是单位体积中的磁矩, 称为磁化强度, 而 H 为磁场强度。

磁化率为负的物体称为抗磁性物体。如果某一元素, 它的原子中的电子壳层都是充满的, 则它的各电子轨道动量矩与自旋动量矩都恰好相互抵消, 因此本身没有永久磁矩。例如, 惰性原子、一价的碱金属离子和二价的碱土金属离子等都具有此特性。当它们受外加磁场作用时, 电子在轨道上将产生附加的感应电流, 结果使整个原子获得和外磁场方向相反的磁矩, 这就是抗磁性的来源。这

样的原子或离子组成物体时,如没有强烈的相互作用,则组成的物体也是抗磁性的。

我们现在来研究外磁场对电子运动的影响。如图 8.2 所示,先研究磁场 H 对一个电子轨道运动的影响。这个电子的轨道运动所产生的磁矩 μ 在外场 H 的作用下,将产生一力矩 $\mu \times H$, 此力矩将使电子在轨道上转动的角动量 p 发生变化。由动量矩定理可知, p 随时间的变化率 \dot{p} 应等于它所受的力矩 $\mu \times H$, 故

$$\dot{p} = \mu \times H \quad (8.10)$$

由图 8.2 可以看出, 矢量 p 的始端固定在原子的中心 O , 其末端的变化将围绕 H 而产生一个角速度为 Ω 的进动。因此, 矢量 p 的末端产生一个角速度为 Ω 的圆周运动, p 的末端随时间的变化率 \dot{p} 就是末端所作圆周运动的切线速度 $\Omega \times p$, 故

$$\dot{p} = \Omega \times p \quad (8.11)$$

由上述两式可得

$$\Omega \times p = \mu \times H \quad (8.12)$$

或

$$\Omega p \sin \theta = \mu H \sin \theta \quad (8.13)$$

故得

$$\Omega = \frac{\mu}{p} H \quad (8.14)$$

由(8.2)式可知, $\mu/p = e/2mc$, 故最后得

$$\Omega = \frac{eH}{2mc} \quad (8.15)$$

这说明原子中的每个电子, 在磁场 H 的作用下, 都要产生一个绕 H 转动的附加角速度 Ω , 其值由(8.15)式给出。我们称这个附加的角速度 Ω 为拉莫尔进动角速度, 其相应的频率 $f = \Omega/2\pi = eH/4\pi mc$ 称为拉莫尔进动频率。

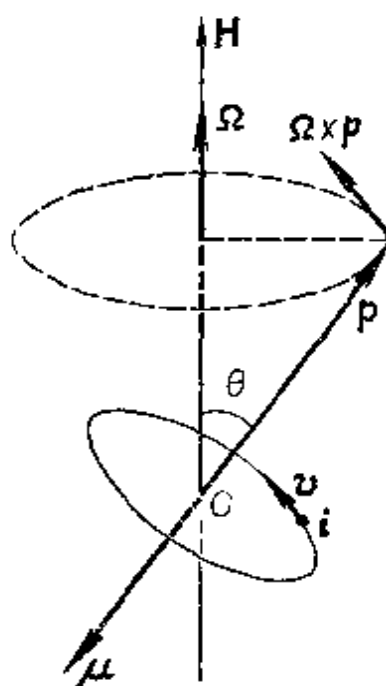


图 8.2 在磁场作用下的拉莫尔进动

每个电子由于拉莫尔进动而产生的感应电流为

$$i = -\frac{e}{c}f = -\frac{e^2 H}{4\pi m c^2} \quad (8.16)$$

设电子在进动过程中所包含的轨道面积为 A ，则感生的抗磁性磁矩为 $\mu = iA$ 。设 z 轴沿 H 方向，则电子离 z 轴距离平方的平均值为 $\overline{\rho^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$ ，故 $A = \pi \overline{\rho^2}$ 。因此，我们有

$$\mu = iA = -\left(\frac{e^2 \overline{\rho^2}}{4mc^2}\right)H \quad (8.17)$$

若电子云的分布是球对称的，则 $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = \frac{1}{3}\overline{r^2}$ ，故 $\overline{\rho^2} = \frac{2}{3}\overline{r^2}$ 。此时我们有

$$\mu = -\left(\frac{e^2 \overline{r^2}}{6mc^2}\right)H \quad (8.18)$$

因此，每个电子所贡献的抗磁性磁化率为

$$\kappa_e = \frac{\mu}{H} = -\frac{e^2}{6mc^2}\overline{r^2} \quad (8.19)$$

若原子中有 Z 个电子，则整个原子所贡献的抗磁性磁化率为

$$\kappa_A = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad (8.20)$$

若每一摩尔物质的原子数为 N ，则得每一摩尔物质的抗磁性磁化率为

$$\kappa_N = N\kappa_A = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} \quad (8.21)$$

我们在表 8.1 中列出了一些惰性原子与离子的 κ_N 的实验值

表 8.1 惰性原子和几种离子的 κ_N 值 (10^{-12} 米³/摩)

惰性原子	κ_N	离 子	κ_N	离 子	κ_N	离 子	κ_N
He	- 1.9	Li ⁺	- 0.7	Mg ⁺⁺	- 4.3	F ⁻	- 9.4
Ne	- 7.2	Na ⁺	- 6.1	Ca ⁺⁺	-10.7	Cl ⁻	-24.2
A	-19.4	K ⁺	-14.6	Sr ⁺⁺	-18.0	Br ⁻	-34.5
Kr	-28	Rb ⁺	-22.0	Ba ⁺⁺	-29.0	I ⁻	-50.6
Xe	-43	Cs ⁺	-35.1				

上述理论显然适用于所有作轨道运动的电子，而所有物质中的原子都有这种电子，故一切物质都含有抗磁性。但对于具有顺磁性和铁磁性的物质，相对地说，抗磁性磁化率很小，可以不计。

§ 8.3 顺 磁 性

能沿外磁场方向产生磁化的物质，其磁化率为正的，称为顺磁性物质（或称顺磁体）。组成顺磁性物质的原子或分子都具有异于零的永久磁矩，如氧气和一些溶液在较高的温度下都是顺磁体。有些顺磁体，它们的磁化率与温度的关系满足居里定律

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (8.22)$$

其中 C 为一常数，称为居里常数。顺磁体中的每一原子（或分子）都具有一永久磁矩。假设原子与原子之间无相互作用，当物体不受磁场作用时，由于热运动，各原子的永久磁矩的取向是混乱的，其宏观磁矩应等于零，故不显示磁性。当有磁场作用时，则各原子的磁矩趋向于磁场方向排列的几率就要大些，磁矩在磁场方向分量的平均值就不会等于零，在顺着磁场方向上有宏观磁矩产生。在下面，我们先用量子理论来计算顺磁磁化率。

1. 顺磁性的量子理论

由(8.8)式可知，顺磁原子的磁矩为

$$\mu_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

在磁场中的势能为

$$W = -\mu_J \cdot H = -gM_J\mu_B H \quad (8.23)$$

其中 M_J 为 J 在 H 方向上的投影。由于空间量子化， M_J 只能取 $-J, -(J-1), \dots, (J-1), J$ 等值。各原子的磁矩在 H 方向的分量为 $-g\mu_B M_J$ 。根据麦-玻统计，在温度为 T 时，原子具有磁量子

数 M_J 的几率正比于 $\exp[-(g\mu_B M_J H)/kT]$, 故沿磁场方向的平均磁矩为

$$\bar{\mu}_H = \frac{\sum_{M_J=-J}^J (-g\mu_B M_J) \exp[-(g\mu_B M_J H)/kT]}{\sum_{M_J=-J}^J \exp[-(g\mu_B M_J H)/kT]} \quad (8.24)$$

下面我们分两种情形来计算:

当磁场不太大, 或温度较高时, 即 $g\mu_B M_J H \ll kT$ 时, 上式的指数项可用级数展开来计算, 即

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_H &= \frac{\sum_{M_J=-J}^J [-g\mu_B M_J (1 - g\mu_B M_J H/kT + \dots)]}{\sum_{M_J=-J}^J (1 - g\mu_B M_J H/kT + \dots)} \\ &= \frac{-g\mu_B \sum_{M_J=-J}^J M_J + (g^2 \mu_B^2 H/kT) \sum_{M_J=-J}^J M_J^2 + \dots}{2J+1} \end{aligned}$$

因为

$$\sum_{M_J=-J}^J M_J = 0 \quad \sum_{M_J=-J}^J M_J^2 = J(J+1)(2J+1)/3$$

故

$$\bar{\mu}_H = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H \quad (8.25)$$

若单位体积中的原子数为 N , 则磁化强度为

$$M = N \bar{\mu}_H = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} H \quad (8.26)$$

顺磁磁化率为

$$\kappa = \frac{M}{H} = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3kT} \quad (8.27)$$

其中 $p = g\sqrt{J(J+1)}$, 称为有效玻尔磁子数。上式所表示的即居里定律。

在一般情况下, 我们令 $x = g\mu_B H/kT$, 则

$$\begin{aligned}
 \bar{\mu}_H &= -g\mu_B \frac{\sum_{-J}^J M_J \exp(-M_J x)}{\sum_{-J}^J \exp(-M_J x)} \\
 &= g\mu_B \frac{d}{dx} \ln \sum_{-J}^J \exp(-M_J x) \\
 &= g\mu_B \frac{d}{dx} \ln \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \\
 &= g\mu_B \frac{d}{dx} \ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} \\
 &= g\mu_B \frac{d}{dx} \ln \frac{\operatorname{sh}\left(J + \frac{1}{2}\right)x}{\operatorname{sh}\frac{x}{2}} \\
 &= g\mu_B J \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \operatorname{cth}\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y - \frac{1}{2J} \operatorname{cth}\frac{y}{2J} \right\} \\
 &= g\mu_B J B_J(y) \quad (8.28)
 \end{aligned}$$

其中

$$y = Jx = \frac{g\mu_B JH}{kT} \quad (8.29)$$

$B_J(y)$ 称为布里渊函数。因此, 在一般情况下, 顺磁体的磁化率为

$$\chi = \frac{Ng\mu_B J B_J(y)}{H} \quad (8.30)$$

$B_J(y)$ 随 y 的变化关系可由后面的图 8.5 看出, 即它由小变大, 最后趋于一常数。

2. 稀土族离子与铁族离子的顺磁性

我们只要知道物质中顺磁离子的基态能级,就可知道它的 J 、 L 、 S 及 g 值,并可由下式

$$p = g\sqrt{J(J+1)} \quad (8.31)$$

算出有效玻尔磁子数 p 。 p 也可由 χ 的实验值按(8.27)式定出。表 8.2 中列出了三价稀土族离子的有效玻尔磁子数 p 的理论值和实

表 8.2 三价稀土族离子的有效玻尔磁子数

离 子	电 子 组 态	基态能级	p	
			$g\sqrt{J(J+1)}$ 的计算值	实 验 值
铈离子(Ce^{3+})	$4f^1 5s^2 5p^0$	$^2F_{5/2}$	2.54	2.4
镨离子(Pr^{3+})	$4f^2 5s^2 5p^0$	3H_4	3.58	3.5
钕离子(Nd^{3+})	$4f^3 5s^2 5p^0$	$^4I_{9/2}$	3.62	3.5
钐离子(Pm^{3+})	$4f^4 5s^2 5p^0$	6I_7	2.68	—
铈离子(Sm^{3+})	$4f^6 5s^2 5p^0$	$^6H_{5/2}$	0.84	1.5
铕离子(Eu^{3+})	$4f^6 5s^2 5p^0$	7F_0	0	3.4
钆离子(Gd^{3+})	$4f^7 5s^2 5p^0$	$^8S_{7/2}$	7.94	8.0
铽离子(Tb^{3+})	$4f^8 5s^2 5p^0$	7F_6	9.72	9.5
镝离子(Dy^{3+})	$4f^9 5s^2 5p^0$	$^6H_{15/2}$	10.63	10.6
钬离子(Ho^{3+})	$4f^{10} 5s^2 5p^0$	6I_8	10.60	10.4
铒离子(Er^{3+})	$4f^{11} 5s^2 5p^0$	$^4I_{15/2}$	9.59	9.5
铥离子(Tm^{3+})	$4f^{12} 5s^2 5p^0$	3H_6	7.57	7.3
镱离子(Yb^{3+})	$4f^{13} 5s^2 5p^0$	$^2F_{7/2}$	4.54	4.5

验值。推导(8.27)式时,并没有考虑到原子间的相互作用,因而只能适用于气体和溶液,或顺磁离子无相互作用的固体。表 8.2 中列出的稀土族离子,其顺磁性来源于未充满的 $4f$ 电子壳层。因 $4f$ 壳层位于离子较深处,它外面还有 $5s$ 与 $5p$ 壳层,可以起屏蔽作用,故离子间的相互作用对 $4f$ 电子的影响较小。所以,由表 8.2 中可以看出,对大多数的情形,理论计算值与实验值都符合得很好。

但对铁族离子,由(8.31)式计算出的有效玻尔磁子数与实验

值相差很远, 如表 8.3 中所列的结果。可是, 若只考虑自旋而令 $L=0$ 时, $g=2$, 由 $2\sqrt{s(s+1)}$ 算出的有效玻尔磁子数则与实验很接近。由实验得出的 g 也约为 2。这说明这类顺磁物质的磁矩几乎完全来自电子的自旋。这是因为表 8.3 中列的数据是由铁族离

表 8.3 铁族离子的有效玻尔磁子数

离 子	电子组态	基态能级	$g\sqrt{J(J+1)}$	$2\sqrt{s(s+1)}$	p 的 实验值	g 的 实验值
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	² D _{3/2}	1.55	1.73	1.8	—
V ³⁺	3d ²	³ F ₂	1.63	2.83	2.8	(1.98)
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	⁴ F _{3/2}	0.77	3.87	3.8	(1.97)
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	⁵ D ₀	0	4.90	4.9	2.0
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	⁶ S _{5/2}	5.92	5.92	5.9	2.0
Fe ²⁺	3d ⁶	⁵ D ₄	6.70	4.90	5.4	2.2
Co ²⁺	3d ⁷	⁴ F _{3/2}	6.54	3.87	4.8	2.5
Ni ²⁺	3d ⁸	³ F ₄	5.59	2.83	3.2	2.3
Cu ²⁺	3d ⁹	² D _{5/2}	3.55	1.73	1.9	2.2

子组成的晶体盐类得到的。离子的 3d 电子是最外面壳层的电子, 在晶体中一定要受到其他离子的影响, 因而可能使离子的角动量 L_z 的平均值为 0, 亦即使轨道角动量不起作用。在这种情况下, $J \approx S$, 这种效应称为角动量的猝灭作用。

3. 顺磁共振

顺磁离子在磁场中所能取的势能为 $g\mu_B M_J H$ 。 $M_J = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots, \pm J$ 。因此, 能级分裂为 $2J+1$ 个, 能级之间的裂距为 $g\mu_B H$ (见图 8.3)。对于只具有一个电子的系统, 如 $l=0$, 即 $J=S=\frac{1}{2}$, 则 $g=2$ 。电子由较低的能级跃迁到较高的能级所需的能量为 $g\mu_B H$ 。若我们在恒定磁场 H (设在 z 方向) 之外再加一个交变磁场 H_x , 如图 8.4 所示, 则当交变磁场的频率满足关系

$$h\nu = g\mu_B H \quad (8.32)$$

时,样品可从电磁辐射场中吸收能量,而使电子发生跃迁。样品吸收的能量,可通过测量线路中的功率损耗来决定。当频率 ν 与磁场 H 满足上式时,吸收的能量达到一极大值,这种现象称为顺磁共

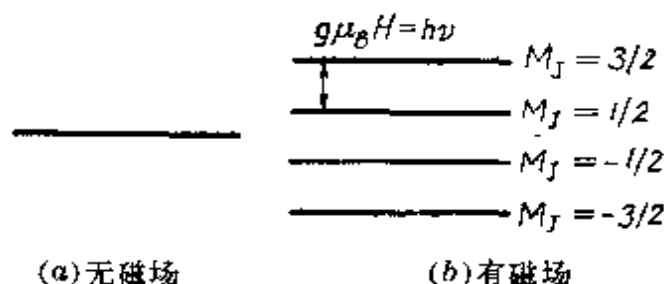


图 8.3 在磁场中 $J = \frac{3}{2}$ 的能级分裂情形

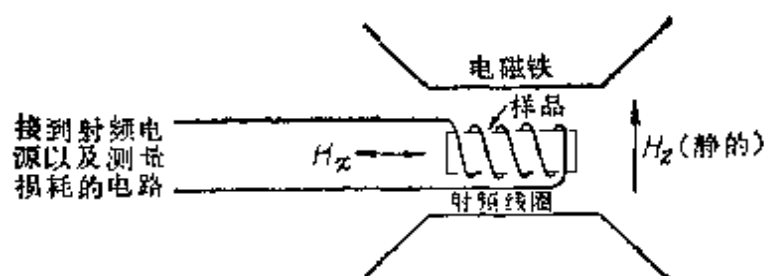


图 8.4 顺磁共振吸收实验示意图

振。对于电子的自旋系统, $g=2$, 满足 (8.32) 式的辐射频率为 $\nu = 2.8 \times 10^6 H$ 赫; 如 H 为 10^3 奥, $\nu = 2.8 \times 10^9$ 赫, 属于微波范围。1 奥 $= (1000/4\pi)$ 安/米。

质子也有磁矩, 所以也可以产生磁共振, 称为核磁共振。质子的磁矩为 1.408×10^{-30} 焦/奥, 使其产生共振的辐射频率为 $\nu = 4.26 \times 10^3 H$ 赫。若 $H = 10^3$ 奥, 则 $\nu = 4.26 \times 10^6$ 赫, 属于短波无线电的频率范围。

通过磁共振的研究, 可推知物质中电子自旋和原子核的排列情况, 故磁共振已成为研究物质结构的重要方法之一。例如, 在晶体中放少量的顺磁离子, 在磁场作用下, 能级的分裂情况与孤立离子不同。能级的分裂情况与 g 因子都同离子在晶体中的势场有

关,根据顺磁共振所测得的能级分裂情况与 g 因子的数值,我们可以推知晶体中电场的分布情况和晶体的电子结构。磁共振技术现已被广泛地用于物理学、化学、生物学等各方面,并已发展成为一门重要的分支学科——波谱学。

§ 8.4 铁 磁 性

1. 铁磁物质的特性

如果一种物质具有自发磁矩,即在没有外加磁场的情况下仍然具有磁矩,则这种物质称为铁磁体。具有铁磁性的物质,除 Fe、Co、Ni、Gd 等几种元素以外,还有一系列的合金和非金属化合物。它们具有以下特性:

(1) 很易磁化。在不很强的磁场下就可磁化到饱和,并且得到的磁化强度也很大。例如,在硅铁中,只要加 10^{-2} 奥的磁场就可得到 10^3 高斯的磁化强度。而对顺磁性物质,同样的磁场只能得到 10^{-6} 高斯的磁化强度。 $1 \text{ 高斯} = 10^{-4} \text{ 特}$ 。

(2) 铁磁性物质的磁化强度和外磁场不是线性关系。当反复磁化时,磁化强度与磁场的关系是一闭合曲线,称为磁滞回线。

(3) 铁磁性物质的磁性与温度有关。当温度增加时,磁化强度逐渐减小,存在一转变温度 T_c ,当 $T > T_c$ 时,铁磁性消失,转变为顺磁性, T_c 称为居里温度。当 $T > T_c$ 时,磁化率 χ 和温度 T 有如下的关系

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.33)$$

这个公式叫作居里-外斯定律。铁磁体的 T_c 很高,例如钴的 $T_c = 1100^\circ\text{C}$ 。

(4) 由实验结果指出,所有铁磁物质的 g 因子都近似地等于 2,这说明铁磁物质的基本磁矩为电子的自旋磁矩,轨道磁矩基本上

无贡献。

2. 外斯理论

为了解释铁磁性的产生及上述各特点, 外斯提出了下列的假设:

(1) 铁磁性物体中包含许多小的区域, 即使没有外场, 它们自身就有磁化强度, 称为自发磁化强度。整个铁磁物体的磁化强度就是各个区的自发磁化强度的矢量和。没有外场时, 各个区域的自发磁化强度矢量的取向是混乱的, 它们的矢量和一般地说等于零。在外加磁场作用下, 各区的磁化强度矢量就会逐步改变方向而趋于一致, 使物体的磁化达到饱和状态。这些具有自发磁化的小区域称为磁畴。磁畴的存在已由实验得到证明。

(2) 磁畴内的自发磁化, 是由于晶体中有很强的内场而产生的。铁磁物质中各原子磁矩, 在内场的作用下克服热运动的影响而趋向于互相平行取向, 因而产生自发磁化。当温度升高, 热运动对磁矩平行取向的破坏作用加强, 直至温度升到一个临界温度(居里温度 T_c)时, 内场对磁矩的取向作用完全破坏, 铁磁物质就进入顺磁状态。

我们可以用顺磁性理论的计算方法来计算磁畴内的磁化强度。外斯假设内场的大小与磁化强度 M 成正比, 可以写为 λM , λ 为比例系数。作用在铁磁物质中的有效磁场 H_e 应为外加磁场 H 与内场 λM 之和, 即 $H_e = H + \lambda M$ 。用 H_e 代替(8.30)式中的 H , 得

$$M = N g \mu_B J B_J \left[\frac{g \mu_B J (H + \lambda M)}{kT} \right] \quad (8.34)$$

$H=0$ 时的磁化强度 $M = M_s$, 称为自发磁化强度, 其值为

$$M_s = N g \mu_B J B_J \left[\frac{g \mu_B J \lambda M_s}{kT} \right] \quad (8.35)$$

令

$$y = \frac{g\mu_B J \lambda M_s}{kT} \quad (8.36)$$

则得

$$M_s = \frac{kT}{g\mu_B J \lambda} y \quad (8.37)$$

及

$$M_s = Ng\mu_B JB_J(y) \quad (8.38)$$

在不同的温度下画出 M_s 和 y 的关系曲线时, (8.37) 式所表示的直线与(8.38)式所表示的曲线的交点, 即为该温度的 M_s 值。由图 8.5 中可以看出, 当 T 很小时, M_s 随 T 的变化很小, M_s 趋于常数。

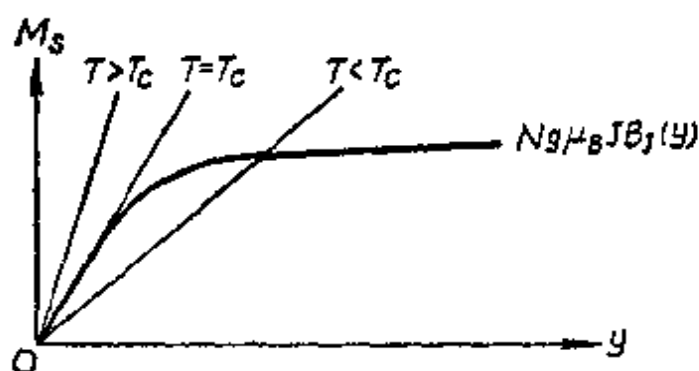


图 8.5 M_s 与 y 的关系图

当 T 增大时, M_s 也逐渐减小, T 增大到一临界值 T_c 时, 直线 (8.37) 式与曲线 (8.38) 式在 $y=0$ 处有相同的斜率。因此,

$$\frac{dM_s}{dy} = \frac{kT_c}{g\mu_B J \lambda} \quad (8.39)$$

应等于曲线 (8.38) 式在 $y=0$ 时的 $\frac{dM_s}{dy}$ 。当 y 很小时,

$$B_J(y) \approx \frac{(J+1)}{3J} y$$

故

$$M_s = \frac{Ng\mu_B (J+1)}{3} y$$

$$\frac{dM_s}{dy} = \frac{Ng\mu_B (J+1)}{3} \quad (8.40)$$

令(8.39)式与(8.40)式相等,得

$$T_c = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k} \lambda \quad (8.41)$$

由此可见,居里温度 T_c 的大小同内场的强度有关。

当 $T > T_c$ 时,自发磁化强度为零,此时必须有外场才能使铁磁性物体磁化,转入顺磁性范围。当温度比较高时,即当

$$\frac{g\mu_B J(H + \lambda M)}{kT} \ll 1$$

时,我们有

$$B_J \left[\frac{g\mu_B J(H + \lambda M)}{kT} \right] \approx \frac{g\mu_B (J+1)(H + \lambda M)}{3kT}$$

而(8.34)式变为

$$M = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} (H + \lambda M) \quad (8.42)$$

令

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k} \quad (8.43)$$

并把(8.41)式中的 λ 代(8.42)式,最后可得

$$M = \frac{C}{T - T_c} H \quad (8.44)$$

因此得 $T > T_c$ 时的磁化率为

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad (8.45)$$

这就是居里-外斯定律。

由实验定出 T_c 及 C 之值后,则可由(8.41)式求出 λ 之值:

$$\lambda = \frac{T_c}{C} \quad (8.46)$$

对于铁来说, $\lambda \approx 5000$ 。

本章习题

8.1 试用洪德定则求 Ce^{+++} , Cr^{++} , Eu^{+++} , Fe^{+++} , Pr^{+++} 等离子基态, 并算出它们的有效玻尔磁子数。洪德定则包括以下几点:

- (1) 在基态时, 总的自旋角动量 S 取泡利原理所允许的最大值;
- (2) 总的轨道角动量也取和泡利原理相符的最大值;
- (3) 当次壳层不满时, 如不到半满, 取 $J = L - S$; 如正好半满或超过半满, 则取 $J = L + S$ 。

8.2 氢原子的基态波函数为

$$\psi = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0}$$

其中 $a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 m e^2 = 0.529 \times 10^{-10}$ 米。试证明

$$\overline{r^2} = 3a_0^2$$

并计算氢原子的摩尔抗磁性磁化率。

8.3 当 $(g\mu_B JH/kT) \ll 1$ 时, 试证明磁化强度

$$M \approx \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)H}{3kT}$$

$$B_J\left(\frac{g\mu_B JH}{kT}\right) \approx \frac{J+1}{3} \frac{g\mu_B JH}{kT}$$

其中 B_J 是布里渊函数。

8.4 若令 $g\mu_B J = j$, 当 $j \rightarrow \infty$ 时, 证明

$$\lim_{j \rightarrow \infty} B_J\left(\frac{g\mu_B JH}{kT}\right) \approx \coth \frac{jH}{kT} - \frac{kT}{jH} \approx \coth\left(\frac{g\mu_B JH}{kT}\right) - \frac{kT}{g\mu_B JH}$$

8.5 某种顺磁盐含有 10^{23} 离子/米³, 且每个离子的磁矩为 1 玻尔磁子。试计算在 300K、10,000 奥 $[(10^3/4\pi)\text{安/米}]$ 的磁场中, 磁矩平行于磁场的离子数比反平行于磁场的离子大多少。

第九章 超硬材料

人造金刚石及立方氮化硼等超硬材料是最近二十多年来研究成功和发展起来的新材料,用处很广,是发展现代国防、现代工业和新科学技术不可缺少的重要材料。本章着重介绍人造金刚石的特性与合成方法和合成机理。

§ 9.1 金刚石的特性与用途

金刚石具有很多特殊的优异物理性能。它是目前已知的最硬物质,其显微硬度达到10000—11000千克力/毫米²(1千克力/毫米² = 9.80665 帕),而高硬度的硬质合金显微硬度只有1000—2000千克力/毫米²,淬火钢只有700—800千克力/毫米²。金刚石的抗压强度也很高,耐磨性好。有的金刚石还具有良好的热敏、热传导和半导体性能。金刚石还是一种很好的透远红外光的材料,在冶金、机械、石油、煤炭、光学仪器、玻璃、陶瓷、电子、军工等工业部门及空间技术中都有着广泛的用途。

金刚石的来源有天然的和人造的两种。由于天然金刚石很稀少,开采困难,因此世界上一些国家都很重视发展并广泛使用人造金刚石。人造金刚石一般是在高压高温条件下,在合金触媒的作用下,由石墨转化而成的。国外一些国家对人造金刚石大约是1960年前后研究成功并投产的。

我国从1961年起,对人造金刚石合成工艺进行了试验研究,约用了两年半的时间,研制成功了人造金刚石。目前我国人造金刚石的生产点已经有很大发展,产量、质量不断提高,并正由单一品种向多品种生产发展。已能大量生产大颗粒聚晶及0.5—3毫米

的大颗粒单晶。在实践的基础上，还开展了人造金刚石合成机理的研究，在理论方面也有了一些新的发展。已经研究成功了一些专用的石墨和触媒材料及新的金刚石品种，具有特殊的优异性能。

近年来，我国金刚石制品也有了很大的发展。在工业中采用金刚石工具，可以提高劳动生产率，延长工具寿命，降低产品成本，提高产品质量，等等。因此金刚石制品在工业中得到了愈来愈广泛的应用。

例如，在开采工业，地质、冶金、煤炭的钻探和石油及天然气的开发，采用金刚石钻头比硬质合金钻头效率高、耐用、劳动强度大大减轻，因而总的成本反而较低。

在机械加工工业，金刚石车刀一方面能够加工硬质合金和陶瓷等超硬材料（这类材料没有金刚石就无法加工）。另一方面又可以在不锈钢或非铁金属和合金工件上车出镜面光洁度。

另外，用细颗粒金刚石制成的砂轮也是磨削硬质合金的特效工具。金刚石的磨耗能力比碳化硅高一万倍。

在玻璃工业，过去用碳化硅磨料加工光学玻璃时，劳动条件很差，效率很低。现在用金刚石磨具加工，提高了综合生产效率数倍至数十倍，使整个加工面貌发生了很大的变化。

在电子工业，用金刚石制成的拉丝模。比硬质合金拉丝模的使用寿命要长 250 倍，且拉制的精度和表面光洁度高，是其他拉丝模远远不能比的。对于贵重、脆硬的半导体材料，如锗、硅、砷化镓等，用金刚石锯片切割时，切口精度高，损耗少。用金刚石作固体微波器件及固体激光的散热片，提高了输出功率，效果良好。利用某些金刚石的半导体特性，还可以把它制成金刚石整流器、三极管及温度计，其耐高温性能大大优于锗硅等半导体材料制成的同类器件。现在，已能用人工方法制成 p 型及 n 型半导体金刚石。

此外,还有其他特殊用途,大型的人造金刚石切割轮在石材和建筑工业中广泛用来切割花岗岩、大理石、混凝土等建筑材料。金刚石还可用来作硬度计压头,表面光洁度测量仪的测头,高压腔的压头,留声机的唱针等。

§ 9.2 人造金刚石的合成方法

合成金刚石获得成功并已被工业上采用的方法主要是静压触媒法及爆炸法。

1. 静压触媒法

用石墨为原料,使它转化成金刚石,必须在高温高压下进行。这只有在创造了能保持5—10万大气压的压力和1000—2000°C的高温装置,并在金属触媒的作用下才能获得成功。静压触媒法就是用液压机加压产生高压,以交流或直流电通过石墨试样加热产生高温,加金属或合金作为触媒的方法。这个方法就是传统的高温高压合成法,迄今已有十七、八年的历史。但是它还在继续发展和完善中。国内外除了致力于高压设备的研究外,还进行了加热方式及碳素和金属触媒的研究。

若不用触媒,使石墨直接转变成金刚石所需要的压力和温度要更高一些。1962年国外有人在改进了的两面顶高压装置中,在125千巴(约12万5千大气压)、2,700°C的瞬时高温高压下,使石墨转变成了金刚石。得到的是微细粉末的结合体。颜色从无色透明经灰色到黑色都有。

2. 爆炸法

利用TNT和黑索金等炸药引爆后产生强的冲击波作用于石墨,产生高温高压,在几微秒的瞬间内可得几十万大气压,使石墨直接转变成金刚石。此种方法国内外这几年来一直在研究发展中。

这种方法得到的金刚石是比较小的微细粉末, 平均粒度不到 10 微米, 最大粒度约 40 微米, 杂质含量高达 20%, 适宜于制造研磨膏, 亦可作为聚晶金刚石的原料。

爆炸法的最大优点是便宜, 投资少, 单次产量高。目前已知单产可达 500 克拉左右, 在最佳情况下相当于每公斤炸药能生产 60 克拉金刚石($1 \text{ 克拉} = 2 \times 10^{-4} \text{ 千克} = 0.2 \text{ 克}$)。

§ 9.3 大颗粒人造金刚石的合成

合成金刚石投入工业生产已有十多年的历史, 但是离完全代替天然金刚石还有相当距离。天然金刚石最大的重达 3106 克拉, 而工业生产的人造金刚石粒度一般在 0.5 毫米以内, 重在 0.1 克拉以内。因此近年来, 国内外除了进行合成金刚石的工业生产外, 还十分注意大颗粒人造金刚石的研制。大颗粒金刚石分单晶和聚晶两种。

1. 单晶大颗粒金刚石的研究

在大颗粒合成金刚石单晶的研制方面, 美国已用晶种法在高温高压下(大约 6 万大气压及 1500°C 的温度下), 用几天的时间长出 1 克拉左右(粒度接近 6 毫米)的宝石级优质人造金刚石, 与天然金刚石很接近。这种方法是以金刚石粉为碳源, 溶解于熔融触媒金属镍中, 借助反应室中适当的温度梯度, 使溶解在触媒金属中的碳输送到高压反应室中温度较低处的金刚石晶种上, 以晶层的形式沉积于晶种上而长大。

日本在 1969 年宣布获得了宝石级质量的单晶体, 是在 20 万大气压和 4000°C 温度条件下使金刚石经过熔融状态, 然后冷凝成块状单晶。其他如南非在 1963 年也宣布过, 在实验室条件下, 曾经制成 2 毫米的钻头级金刚石晶体等。

我国近年来在大颗粒合成金刚石单晶的研制方面, 已取得了

很大进展,能制成 2—3 毫米大的金刚石。

以上这些工作还处于研究阶段,由于生长速度慢,成本高,工业生产尚成问题。

2. 聚晶大颗粒金刚石的研究

这方面的工作比单晶开始得晚,但进展比单晶快。所谓聚晶就是由许多十分细小的金刚石微粒(直径大约在 1 微米至 100 微米之间)聚合而成的较大颗粒的多晶金刚石。结构紧密、强度高的金刚石聚晶,除了不透明这一缺点以外,其他方面的性能完全可以和单晶金刚石相比。目前国内外正在用金刚石聚晶制成各种金刚石工具,如钻头、修整笔以及其他切削、磨削工具,大有用聚晶代替大颗粒单晶的趋势。

目前,国内外人造金刚石聚晶主要有两种制备方法。一种是“直接聚合”,又叫“一次聚合”;一种是“二次聚合”。直接聚合就是将一定比例的石墨和触媒合金片(或丝、粉)放在高压腔内,在比一般生产磨料级金刚石所需压力(约 5.5 万大气压)为高的压力(最高达 10 万大气压)下,通电加热,约经 1 秒至 2 分钟,即可使石墨全部转化为粒度极细的金刚石多晶聚合物。使用不同形状的合金片和石墨组件,可以得到预定形状 of 金刚石聚晶。

二次聚合就是用金刚石微粉聚合而成聚晶。先将金刚石粉进行化学或物理清洗,以除去妨碍金刚石微粉相互结合的有害杂质和吸附层,加入少量镍、硅、硼、钴之类的粘结剂,然后装入石墨或难熔金属作成的套管中,在 7 万大气压左右的压力和 1600°C 的高温下熔聚而成金刚石聚晶。

§ 9.4 金刚石与石墨的结构

1. 碳原子的外层电子结构与杂化轨道 金刚石结构与石墨结构的形成

金刚石与石墨都是由碳原子组成的。为什么碳原子能组成这两种几何构型和性质很不相同的晶体呢？这与碳原子的外层电子结构和碳原子之间在什么样的情况下相互作用有关。从碳原子的外层电子结构出发，经过一定的理论分析，可以看出一个碳原子与周围的碳原子相互作用形成共价键时，可有两种不同的成键形式，一种形成金刚石结构，另一种形成石墨结构。下面我们分别加以说明。

(1) 碳原子的 sp^3 杂化轨道与金刚石结构的形成：碳原子的电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。即它的外层电子有四个，有两个是 $2s$ 电子，有两个是 $2p$ 电子。 $2s$ 次层只有一个轨道，这两个 $2s$ 电子都在 $2s$ 轨道上，自旋相反。 $2p$ 次层可以有三个轨道，可分别记为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 。故碳原子的外层有四个轨道，即 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 。电子在这四种轨道上运动时，电子云分布情况如图 9.1 所示。 $2s$ 轨道是球形对称的。 $2p$ 轨道有点象哑铃形状。 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 的形状一样，只是分布的方向不同，它们分别顺着 X 、 Y 、 Z 三轴的方向分布。

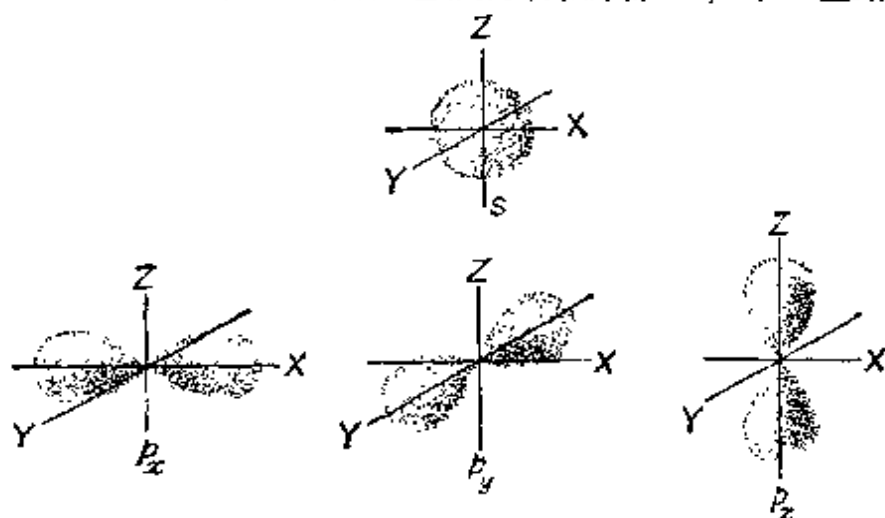


图 9.1 s 轨道与 p 轨道的电子云分布情况

两个电子由于相互排斥，在 $2p$ 次层上运动时，要尽可能分配在两个不同的 p 轨道上。故碳原子的电子层结构可以写为： $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 其中只有两个未成对的价电子 $2p_x$ 与 $2p_y$ ，故对外联

系只能形成两个共价键。但如果把一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道, 使结构变成: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 则就有四个未成对的价电子, 与外界联系可以形成四个共价键。 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 虽然要花费些能量, 但这样可以多形成两个共价键, 可以得到更多的结合能。故在可能情况下, $2s$ 电子要激发到 $2p_z$ 轨道, 构成四个价电子, 可对外形成四个共价键。这就说明了为什么 C 原子可以是四价的。例如它可以与四个 H 原子形成具有四个共价键的甲烷分子 CH_4 。C 原子中的四个价电子, 有一个 $2s$ 电子是球形对称的, 另外三个 $2p$ 电子是互相垂直的。当这四个价电子与四个 H 原子的 $1s$ 电子形成四个共价键时, 是否有三个共价键是互相垂直的, 而另一个是任意方向的呢? 事实上不是这样。理论和实践都可以说明, 当 C 原子与外界形成四个共价键时, 它外层的四个轨道 ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$) 要相互混合重新组成四个等同的新轨道, 称为杂化轨道 sp^3 。这四个杂化轨道的方向是指向正四面体的四角。事实上, 实验证明了四个 H 原子与 C 原子结合成甲烷分子 CH_4 时, 是沿正四面体的角到中心的方向与 C 原子形成四个共价键的, 如图 9.2 所示。可见甲烷分子的结构是正四面体结构。这说明 C 原子的四个 sp^3 杂化轨道, 其电子云分布是集中在四面体中心与四个顶角之间, 分成四个相同的分支。这样的杂化轨道称为四面体杂化轨道, 与外界

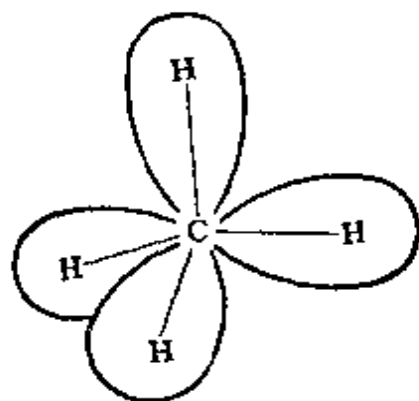


图 9.2 sp^3 杂化轨道

联系时, 要尽可能按四面体结构来成键。由此可见, 当很多 C 原子按 sp^3 杂化轨道来互相成键时, 每个 C 原子要与四个相邻的 C 原子形成四个共价键, 因而就很自然地形成了如图 2.3 所示的金刚石结构。这说明了 C 原子之所以能形成金刚石结构, 是与 C 原子的外层电子结构和它们的相互作用成键的状况有关。共价键是饱

和键, 具有很强的方向性, 因而使得金刚石具有很大的硬度。

(2) 碳原子的 sp^2 杂化轨道与石墨结构的形成: 理论和实践证明碳原子中的一个 $2s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道 ($2p_x, 2p_y$) 还可以相互混合重新组成三个等同的杂化轨道, 用 sp^2 表示。这三个轨道形成三个分支, 分别指向正三角形的三个角, 如图 9.3 所示。这样的杂化轨道也可以叫做正三角形杂化轨道。另外还有一个未参加杂化的 $2p_z$ 轨道, 则与此三角形的平面垂直。



图 9.3 sp^2 杂化轨道的电子云分布示意图

当许多 C 原子在同一平面上相互接近相互作用时, 它们就可以采用 sp^2 杂化轨道, 彼此间以共价键结合成六角形的平面网状结构, 如图 9.4 所示, 形成一个无限的平面形分子。其中每个 C 原

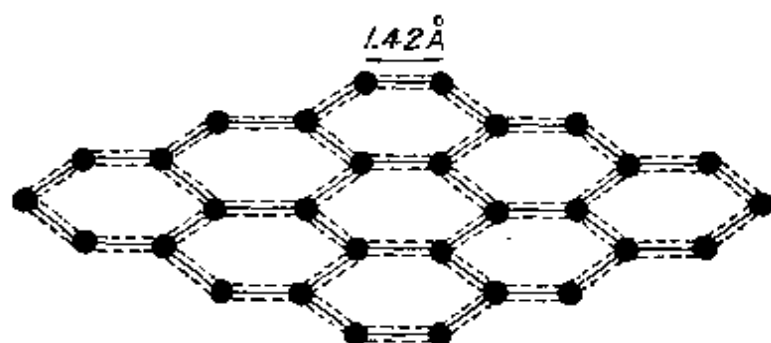


图 9.4 由 C 原子形成的平面六角形网状结构

子都以 sp^2 杂化轨道与相邻的三个 C 原子相结合, 形成三个共价键。此外每个 C 原子还多一个 $2p_z$ 轨道和 $2p_z$ 电子, 这些 $2p_z$ 轨道都与层平面垂直, 因此是互相平行的。相邻两个 C 原子的 $2p_z$ 电子不能形成共价键。因为一个 C 原子的 $2p_z$ 电子要与相邻的三个 C 原子同时发生联系, 不能只固定与一个相邻的 C 原子联系形

成一个共价键。因此 $2p_z$ 电子是比较自由的，不固定属于某一共价键，而是可以在整个平面网状层内运动，所有的 $2p_z$ 电子在六角形的平面网状骨架上形成一个金属键。六角形的平面骨架是由共价键形成的，具有方向性和饱和性，不能导电。在这骨架上还迭加一个由 $2p_z$ 电子形成的金属键，无饱和性， $2p_z$ 电子在骨架上可以自由移动，故可以导电。所以这样形成的无限层状分子，其键型是共价键迭加金属键，具有双重键型的特性。图 9.4 中六角网状每边所示的实线表示共价键，虚线表示在共价键上迭加的金属键。在一般的示意图中，不画出这个虚线。C—C 键长为 1.42\AA 。

把上面所说的许多无限层状分子平行堆积起来，它们就会通过范德瓦耳斯力结合起来形成石墨结构。层与层间的距离是 3.35\AA ，远较 C—C 键长 1.42\AA 为大。由于范德瓦耳斯引力较弱，因此层与层间结合不强，可以滑移。这是石墨可以作为铅笔芯书写和作为滑润剂的原因。所以石墨晶体中同时含有共价键、金属键和范德瓦耳斯键三种键形。

金刚石中的 C—C 键是共价键，键长为 1.54\AA 。而石墨每层中的 C—C 键是共价键迭加金属键，键更强一些，因而键长更短一些，是 1.42\AA 。这就是说石墨每层中的各个碳原子结合得比金刚石中的还强，所以具有高的熔点，常常被用作高温发热体材料。

2. 金刚石的两种晶体结构

结晶格子中，一个原子与相邻的四个原子具有正四面体结构的情况，存在立方晶系与六方晶系两种可能。天然金刚石和人造金刚石一般都是立方晶系，但也存在一种六方晶系的金刚石。我们把具有这两种晶体结构的金刚石分别称为立方金刚石与六方金刚石。

立方金刚石的晶体结构可以分割成许许多多相同的立方晶胞，如图 9.5(a) 所示。晶胞表面上的原子分布正好形成一个面心

立方结构。晶胞内有四个原子，它们各自与一个顶角的原子和三个相邻面心的原子等距，并以共价键相互联结，形成具有正四面体

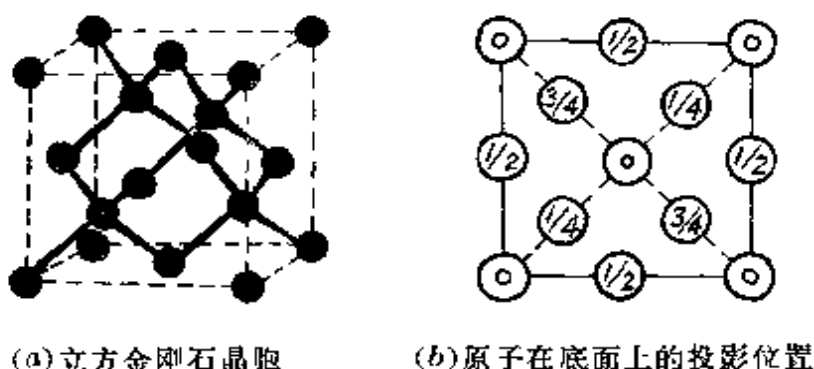


图 9.5 立方金刚石的晶体结构

的结构。图 9.5(b) 是晶胞中各原子的位置在底面上的投影，数字表明它们在高度上的位置，以晶胞的边长为单位。

六方金刚石的晶体结构可以分割成许许多多相同的六面体晶胞，如图 9.6 所示。每个原子与相邻的四个原子以共价键联结，具有正四面体结构。比较图 9.5 与图 9.6 可以看出，在两种晶体结构情况下，每个原子都与四个相邻的原子以共价键相联结，形成四面体结构，但晶胞不一样，一个

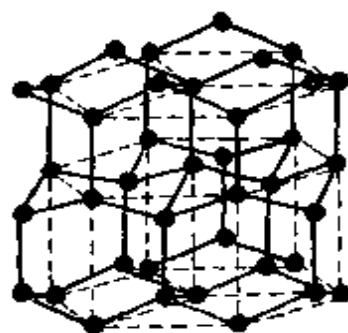


图 9.6 六方金刚石的晶胞

3. 石墨的两种晶体结构

前面已讲过，石墨是由许多无限层状分子平行堆积起来的，而层状分子是由碳原子构成的，具有正六方形的网状结构。当这些层状分子平行堆积起来形成石墨时，层与层之间的原子不是正对着的，而是依次错开六方格子对角线长的一半，以使结构更加紧密。这相似于密堆积球层间相互错开半个球的情形。

按各层错开的情况不同，石墨又可以分为 IⅢIⅢI 型和 IⅢI 型两种晶体结构。每隔两层，原子位置的投影相重合的，称为 IⅢIⅢI

型石墨、这种石墨在天然石墨中约占 10—20%；每隔一层，原子位置的投影相重合的，称为 III 型石墨，它在天然石墨中约占 80—90%。两种石墨的结构如图 9.7 所示。

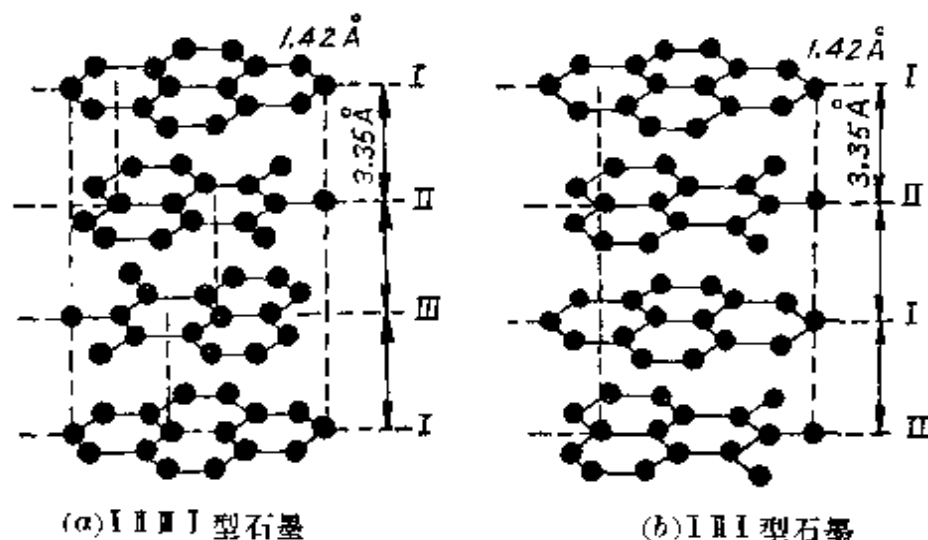


图 9.7 石墨的两种晶体结构

后面将说明，只有 I III I 型石墨才能直接转变为金刚石，III 型石墨要先转变为 I III I 型后，才能转变为金刚石。由于石墨层与层之间的结合力很弱，相互间很易滑动，在外力作用下，只要在沿层平面方向上有一定的分力，就可产生滑移，因而也就有可能使 III 型石墨转变为 I III I 型石墨。事实证明，III 型石墨经过粉碎研磨有一部分转变为 I III I 型石墨。也可以在一单晶体内同时包含这两种类型的结构。

§ 9.5 石墨变金刚石的结构转化机理

1. 石墨转变为金刚石的机理问题

自从人们发现石墨和金刚石都是由碳组成以后，就对如何由石墨向金刚石转化发生了极大兴趣，大力探索以石墨为原料来合成金刚石。经过长期的探索，终于在本世纪五十年代在高温高压条件下，利用某些熔融金属作触媒，成功地实现了由六方结构的石

墨向立方结构的金刚石的转化。但是，在高温高压条件下和金属触媒的作用下，石墨是如何向金刚石转化的，这个结构转化机理问题至今还没有搞清楚。

关于人造金刚石的合成机理，目前国际上比较流行的观点有“触媒”说、“溶剂”说(或叫“过饱和”说)及“固相转化”说等，但是，这些学说都没有一个涉及到微观机理的具体模型，因而也就难于从本质上解释人造金刚石的合成。毛主席教导我们说：“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。任何事物内部都有这种矛盾性，因此引起了事物的运动和发展。”毫无疑问，石墨之所以能在一定条件下转变成金刚石，是因为石墨的内部具有这种矛盾性，现在我们从事物的内部矛盾、矛盾的斗争及其在特定条件下可以相互转化这一基本观点出发，从分析石墨、金刚石和触媒金属三者的结构和它们的原子间相互作用入手，来说明石墨在高温高压下和金属触媒的作用下，转化为金刚石的微观过程。

石墨到金刚石的转化，有两种可能的方式：一个是石墨先分裂为单个的碳原子，然后重新组成金刚石结构。这种转化有一个石墨碳原子键发生断裂的过程。溶剂说就是基于这种假设。另一种方式是石墨碳原子之间的键不发生断裂而直接转变成金刚石。有些持溶剂说观点的人不承认有后一种转化方式。我们可以从理论上说明，石墨不需要经过把原子拆散就能直接转化为金刚石。现在生产中常用的合成金刚石方法，其转化方式究竟属于哪一种，还需要加以研究。我们认为当合成时间不长时，主要还是属于后一种。现在我们就由固体中原子间相互作用的矛盾转化观点出发，从理论上说明石墨不需要拆散就能直接转化成金刚石。当然，在另外的适当条件下，也可以主要通过碳原子在触媒金属中的溶解和扩散过程来生长金刚石，如用晶种法生长宝石级大单晶的情

形就是如此。

石墨和金刚石都是由碳原子组成的。按理说,只要是碳原子在一定条件下组织起来都可以形成金刚石。自然界碳原子存在的形式是多种多样的。但因现在的人造金刚石主要是由石墨转化而来的,所以我们只讨论以石墨为原料的转化机理,先讨论无触媒时石墨直接转化为金刚石的机理,然后再讨论加触媒时的转化机理。

2. 石墨变金刚石的直接转化机理

在比较了石墨和金刚石的原子结构及其中的原子间相互作用的规律以后,我们就可以从这个原子间相互作用的变化规律出发,来探索石墨变金刚石的直接转化机理。

从 IIII 型石墨的结构图可以看出,在高压下,各石墨层沿 c 轴(垂直于石墨层的方向)方向相互接近,即层间距 3.35\AA 被压缩。在高温下,碳原子的振动加剧,由于层间碳原子错开半个格子,当层间相邻原子的振动方向相反时,就使得层与层间相对应的原子有规律地上下靠近,并相互吸引而缩短距离。从图 9.8 可以看出,原来处在平面六边形格子结点上的原子,有一半产生向上的垂直

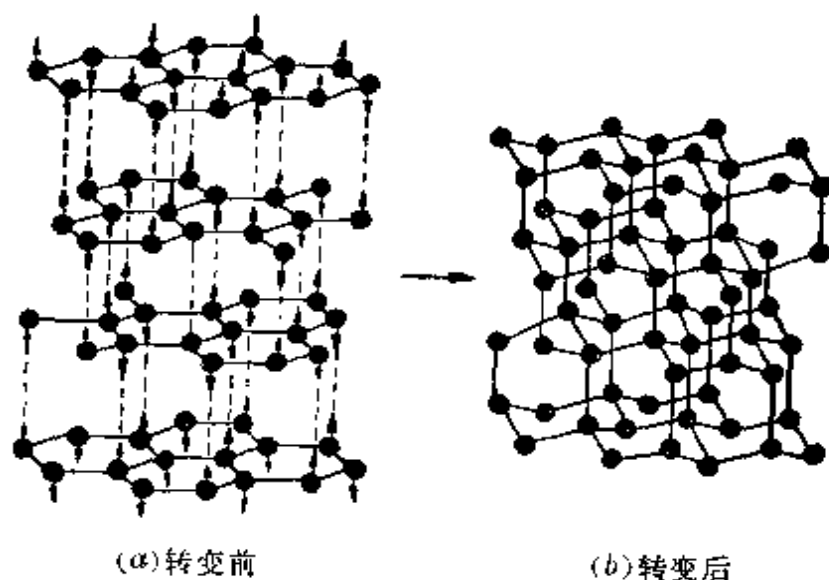


图 9.8 石墨变金刚石前后的晶体结构

位移,另一半相邻的原子则产生向下的垂直位移,使平面六边形格子有规律地扭曲起来,变成扭曲的六边形格子。同时由于上下靠近的各对原子的吸引,要使原来自由的 $2p_z$ 电子分别向这些原子对的联线(即图中的虚线)上集中,最后在层与层之间的这些联线上建立起垂直于层平面方向的共价键。结果,原来在六边形格子上形成金属键的自由电子(即 $2p_z$ 电子)都转移到垂直方向上去形成共价键,联结上下靠近的一对原子,在扭曲的六边形格子上只剩下由共价键来联结,使每个碳原子都以共价键与四个相邻的碳原子联结。这样,在高温高压的作用下,石墨就直接转变成了金刚石。

比较转变前后的结构变化,可以看出石墨层间距缩小了 1.31\AA 。石墨层中的相邻原子分别相对于层平面垂直向上和向下位移了 0.25\AA ,而变成相距为 0.50\AA 的双层。双层中原子间的共价键联结形成了扭曲的六边形格子,原子间距伸长为 1.54\AA 。这样,上双层的下次层与下双层的上次层,其中的原子完全相对应,且相距 1.54\AA 。只要原来自由的 $2p_z$ 电子成对地集中到这些相对应的原子对间形成键长为 1.54\AA 的垂直的共价键,最后就变成了金刚石的结构。

必须注意,石墨层间距的缩短和原子的垂直位移以及金刚石的形成,绝不是主要靠加压与加温,而是主要靠内部原子间的相互作用力。因为当加压加温使石墨层间距缩小到一定程度,同时使各层间相对应的原子对靠近到一定程度后,它们就要相互吸引,自动使石墨层间距与原子间距继续缩小。并使原来自由的 $2p_z$ 电子向相对应的原子对之间集中,逐步形成垂直的共价键,直到使石墨层间距缩小为 2.04\AA ,相对应的原子对间的距离靠近到 1.54\AA 时为止。这样,最后就使晶格由石墨结构转变成金刚石结构了。显然,这种转化主要是靠内部原子之间相互作用力的发展变化而形

成的，这是内因。温度与压力不过是促成这种转化的外界条件。假若石墨层上没有自由电子能向石墨层间相对应的原子对之间集中而形成垂直的共价键，即使加温加压使石墨层间距缩小，并使平面六边形格子歪扭成扭曲的六边形格子，也不能变成金刚石结构。

石墨与金刚石的结构之所以不同，主要由于它们内部原子之间相互作用的键型不同造成的。石墨结构主要由于各碳原子的价电子以三个 sp^2 杂化轨道及一个 $2p_z$ 轨道相互作用形成具有由共价键和金属键结合起来的六边形网状结构的平面层，各层再由范德瓦耳斯键结合起来。故石墨的键型是一种综合键型，包括共价键、金属键与范德瓦耳斯键。金刚石的结构主要由于各碳原子的价电子沿四个 sp^3 杂化轨道相互作用，结合成具有正四面体结构的晶体而形成的，原子之间结合的键型是单一的共价键。

晶体内部原子之间相互作用的矛盾，在一定的条件下是可以转化的。加温加压使石墨结构转化成金刚石结构，其实质就是促使石墨中各碳原子的价电子从以三个 sp^2 杂化轨道及一个 $2p_z$ 轨道相互作用转化成以四个 sp^3 杂化轨道相互作用。根据以上的分析，这完全是可能的。只要加温加压到一定程度后，原先自由的电子 $2p_z$ 由于受上下靠近的原子的吸引，就可自动集中到上下靠近的原子对之间形成垂直的共价键，结果自动使 sp^2 与 $2p_z$ 轨道结合起来转化成 sp^3 杂化轨道，并以此来形成金刚石。这时平面六边形网状格子之所以变成扭曲的六边形网状格子，是由于 sp^2 与 $2p_z$ 轨道结合起来转化成 sp^3 杂化轨道后自动形成的，并不需要很大的外力来歪扭它。这种转变方式显然要比把石墨中的碳原子拆散重新组成金刚石那种转变要容易得多。

以上分析可以清楚地看出，石墨不需要经过原子拆散就可以直接转变成金刚石。这种转变在实验上已经实现，所需的压力与温度分别约为 12 万 5 千大气压及 2700°C 。

明确了上述转化机理后,我们在选择石墨原料时,就知道要尽量选用晶型完整,即石墨化好的。而且石墨晶粒大的比小的好,因为大的可能合成粒度较大的金刚石。但在天然石墨中,ⅡⅡⅠ型石墨和ⅢⅢ型石墨往往混在一起,故用静压法生产金刚石时,时间长些好,这样有利于ⅢⅢ型石墨转变为ⅡⅡⅠ型石墨。爆炸法作用的时间很短(微秒级),所以使ⅢⅢ型石墨转化为ⅡⅡⅠ型石墨的机会较少些,而且ⅡⅡⅠ型石墨也不易全部转化,故生产出来的金刚石粒度很小。

这里附带指出,金刚石在高温低压下也能产生相反的转化。当温度大约达到 2000°C 时,由 $2p_z$ 电子形成的垂直方向上的共价键又可断裂,即金刚石结构还原为石墨结构,这就是所谓金刚石的石墨化。可见,在一定条件下石墨结构与金刚石结构是可以相互转化的。

以上所讲的,只是对立方金刚石而言。应用同样道理可以证明,当石墨由ⅢⅢ型转变成ⅡⅡ型结构,同时在瞬间加温加压就可转变成六方金刚石。实践已证明,用结晶良好的石墨作为原料,对它的 c 轴方向给予强的压缩,在13万大气压和 1000°C 以上的温度,生成六方金刚石。

§ 9.6 加触媒促使石墨转变为金刚石的机理

上面已指出,要在相当高的压力和温度(约13万大气压, 2700°C 以上)下,才能使石墨直接转变成金刚石。是否可以在较低的压力和温度下使石墨直接转变成金刚石呢?这是可能的。这就是下面要讲的使用触媒的问题。使用触媒时为什么可以降低转变所需的压力和温度?其机理是什么?这就是本节要讨论的主要问题。

1. 触媒作用的机理

当 IⅢI 型石墨层上相邻原子沿相反方向作垂直振动时, 石墨层上的六边形格子将作有规律的扭曲。为了便于说明, 把向上振动的原子编为单号, 称为 $1', 3', 5', \dots$ 号原子, 把向下振动的原子编为双号, 称为 $2', 4', 6', \dots$ 号原子, 如图 9.9 所示。如果在石墨层的上方有一层金刚石结构的键, 垂直向下对准石墨层上的单号原子而相互作用, 即如图中所示的, 金刚石结构的 $1, 3, 5 \dots$ 号原子与石墨层结构的 $1', 3', 5' \dots$ 号原子对准相互作用, 则可使石墨层中单号原子的 $2p_z$ 电子集中向上跑到垂直方向去与金刚石表面上的原子成键, 从而促使石墨层扭曲成金刚石结构, 因而可以在较低的压力和温度下使石墨向金刚石转化。由图可以看出, 已具有金刚石结构的第一层原子, 要使其下方对准的第二层碳原子变为金刚石结构, 而这一层又影响再下一层, \dots , 这样一层层连续地作用下去, 就能使一定量的石墨结构转变为金刚石结构。转变的速度非常之快。

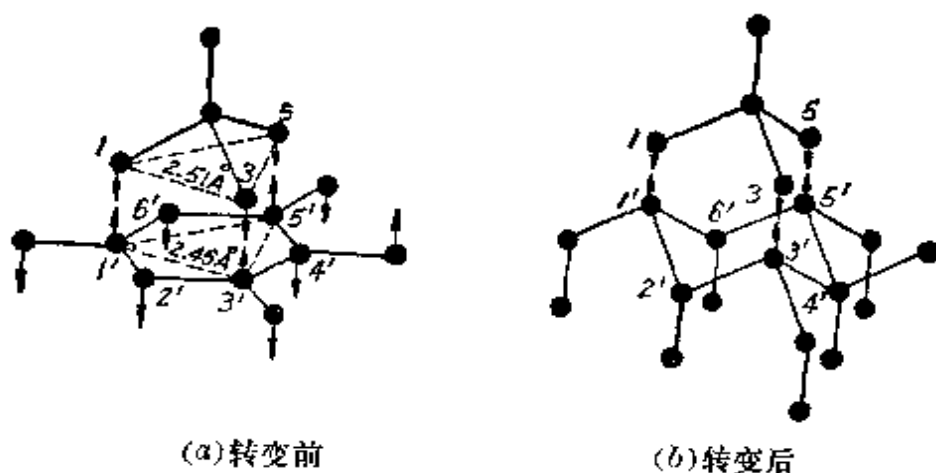


图 9.9 石墨在金刚石作用下的转变

根据以上的分析, 用金刚石与石墨表面接触, 加以一定的压力和温度, 是可以产生这样的转变的。但因在一千多度的温度下, 金刚石不熔化, 接触面很小, 故在这种温度条件下加压力来生产金刚石, 效果是不会显著的。

是否能找到接触面较大, 既不是金刚石, 而又能在较低的温度

和压力下促使石墨转变为金刚石的物质呢？这样的物质是有的。只要该物质的密排面上的原子与金刚石(111)面上的原子对得准或与石墨层表面接触时，密排面上的原子能与石墨层上的单号原子对得较准，且能吸引单号原子上的 $2p_z$ 电子集中到垂直方向上去成键，就能促进石墨层扭曲成金刚石结构，因而可以在较低的压力和温度下使石墨转变为金刚石，我们把这样的物质称为“触媒”。熔融态的触媒与石墨的接触面很大，可产生大面积的转变，所以作为触媒的物质其熔点应选择低的。

八族元素中的许多元素都可以作触媒。例如 Ni，它是面心立方结构，其(111)面上的原子排列如图 9.10 所示。相邻三个原子中心联成的正三角形的边长 (2.49\AA) 经计算与石墨六方格子的内接正三角形的边长 (2.46\AA) 十分相近。因此它的原子与石墨层中相对应的单号原子对得较准，且可以相互作用成键，因为 Ni 原子还缺 $3d$ 电子，能吸引石墨层中相对应的单号原子的 $2p_z$ 电子，使

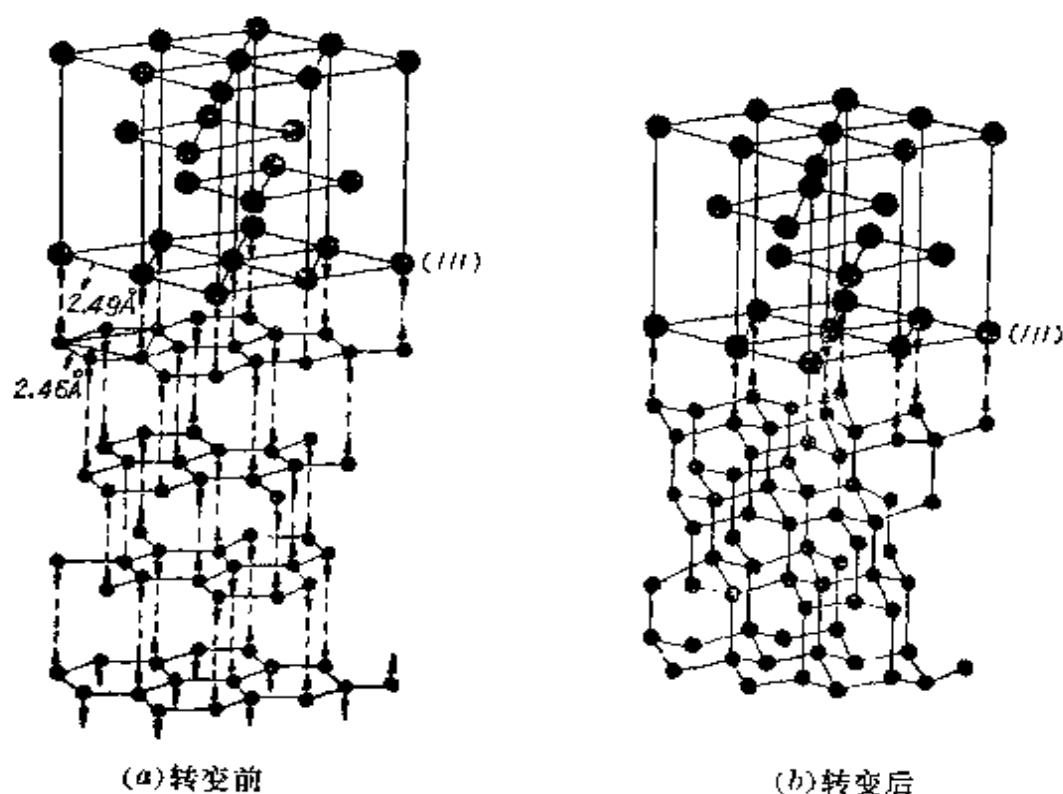


图 9.10 石墨在触媒作用下的转变

其集中到垂直方向去成键。故 Ni 可以起触媒作用。

Fe 与 Cr 也是触媒金属。Fe 在 910°C 以上由体心变成了面心。Cr 在常温常压下是体心立方,但在高温高压下可以变成面心立方。它们与石墨接触后的行为与前述的 Ni 情形相近。

Co 是密集六方结构,其 (0001) 面上的原子构成的正六边形与前述 Ni 的 (111) 面上的正六边形完全一样。且原子间距也很相近。所以这种结构的 (0001) 面上的原子与石墨面上相对应的单号原子对得很准,并可以垂直向下与单号碳原子成键,因为 Co 原子也缺 $3d$ 电子,可以吸引单号碳原子上的 $2p_z$ 电子,使其跑到垂直方向去成键。故 Co 也可以作为很好的触媒金属。

相对应的原子要对得准和能垂直成键这两个条件,对于用作触媒物质来说,是缺一不可的。此外还要求熔点低一些。比如铜,它也是面心立方结构,晶格常数也与 Ni 的基本相同,与石墨层接触时,相对的原子能对得较准。但铜原子的 $3d$ 壳层是填满了的,不缺 $3d$ 电子,且其外壳层只有一个具有球形对称轨道的 $4s$ 电子,在铜中是自由电子,不能集中在垂直方向上与石墨层上的碳原子产生定向成键的作用,而是分散的,在垂直联线上的键力很弱,故基本上不起触媒作用。

我们在前面已从理论上清楚地说明了,石墨在熔融触媒的帮助下,可以直接转变为金刚石,不需要把石墨原子拆散和经过熔解的过程。这种结论是否正确,还待实验结果去检验。

近年来在一些实践中发现,在石墨柱中插入一根细触媒丝或一片触媒片,在高温高压下能在几秒钟内把石墨基本上全部转变为金刚石。这时石墨量大大超过触媒量,触媒是不可能在这短的时间内把石墨全部熔解掉的。因此,这时只能用直接转变来说明石墨的转化过程,而不能用熔解过程来说明。

近年来有人还以无定型碳粉及石墨为原料,在同样条件下进

行对比试验,结果发现无定型碳粉不易生成金刚石,而石墨很容易生成金刚石。如果溶剂说是正确的,则无定型碳粉应容易溶解,也就应当容易形成金刚石,石墨不易溶解,也就不易形成金刚石。但实践结果正与此相反。这说明,在常用的合成金刚石方法中,合成时间不长,石墨变金刚石主要是直接转变。

明确了在常用的合成金刚石方法中,石墨变金刚石主要是直接转变,则我们就可以预言用晶粒大些的石墨作原料,就能生成颗粒大一些的金​​刚石。根据过去的一些实践经验和最近做的一些初步实验,证明这种预言是符合实际的。

根据以上的理论分析和实验证明,说明那种认为石墨只有经过溶解过程才能形成金刚石而不能直接转变成金刚石的观点是片面的。当然,若认为在合成过程中,只有直接转变而无溶解过程,那也是不全面的。

一般静压触媒法合成金刚石的过程中,石墨转化为金刚石,既有直接转变过程,也有溶解过程。我们现在也简单地谈一下石墨经过溶解过程向金刚石转化的微观机理。石墨在熔融的金属触媒中可以有部分碳原子被溶解而进入密排结构的四面体孔隙。这时碳原子的结构由于受到周围四个触媒原子的作用将转变为 sp^3 杂化状态。处于这种状态的碳原子实际上已经是金刚石结构的最小单元,它在触媒中扩散并碰到已转变成金刚石的晶粒时,就很容易联接上而使晶粒长大。这种转变过程要经历溶解与扩散两个阶段,显然要比直接转变慢。因此,在一般磨料级金刚石的合成过程中,主要靠直接转变,同时也有溶解扩散过程参与,如果适当延长合成时间,也有利于使溶入触媒的碳原子在小晶粒上生长。

2. 触媒与石墨的优选原则

(1) 触媒的优选原则:好的触媒可以生产出质量好的金刚石,如何选择和使用触媒是生产中很重要的一个问题。根据上面

讲的触媒帮助石墨变为金刚石的转化机理，我们可以提出以下三条触媒的优选原则。

(i) 结构对应原则：触媒晶格的密集面或熔融后的密集面的原子与金刚石(111)面上的原子对得准，或与石墨层面上的单号原子要对得较准。当金刚石型结构的(111)面、面心立方结构的(111)面以及密排六方结构的(0001)面上的原子间距等于或接近于 2.51\AA 时，都符合这条原则。

(ii) 定向成键原则：触媒面上的原子要能使石墨层上的单号原子与它垂直成键，而成键能力强的要好一些。

(iii) 低熔点原则：触媒应选择熔点低一些的。

有了以上三条原则作指导，我们在选择触媒时就可以省很多劲，减少盲目性。比如国外有资料报道，他们把八族元素(Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt)与 Cu, Ag, Au 配对做成合金触媒进行试验，企图找到比较理想的触媒合金。这样做的盲目性依然很大。如果明白了选择触媒的原则，我们一开始就可以将 Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 排除掉。因为它们晶体中的原子间距不很符合上述第一条原则，不会是好的触媒。故只剩下 Fe, Co, Ni 与 Cu, Ag, Au 配对进行实验。这样就由原来的 $3 \times 9 = 27$ 项实验(若每项做 100 次，总共要做 2700 次)减少到 $3 \times 3 = 9$ 项实验了(只需做 900 次)。更进一步看，Ag 与 Au 的晶格结构中的原子间距也不很符合作为触媒的条件，也不会有好的效果，将这两种元素排除，就只剩下 Fe, Co, Ni 与 Cu 配合金了，实验只做三项就够了。最后，我们还可以说明，其中以 Co 与 Cu 配对效果可能最好，这样就只剩下一项了。

在 Co 与 Cu 配对做成合金时，Co 可以把 Cu 的外层电子吸收过来，而 Co^- 离子类似于 Ni 的原子结构， Cu^+ 离子也类似于 Ni 的原子结构，Cu 的熔点低，可以降低合金熔点，从而降低

合成时的温度与压力。故 Cu-Co 合金可能是比较好的触媒。

我们还可以把 Cu 与其他非八族元素配对作触媒合金,例如 Mn, Nb 等。因为 Mn 与 Nb 等可以吸取 Cu 的外层电子而使它具有触媒作用。

我们不但可以根据上述三条优选原则来判断 Fe, Co, Ni 都是比较好的触媒,而且还可以判断这三者中哪一个最好。Co 与 Ni 的熔点基本相同。Co 的原子比 Ni 的原子少一个电子,Co 与石墨层上的 C 原子相互作用定向成键时,吸引电子的能力应大一些。而且 Co 晶格中的原子间距 (2.50\AA) 比 Ni 中的原子间距 (2.49\AA) 更符合第一条原则,故 Co 作触媒应比 Ni 好一些。Fe 比 Co 还少一个电子,与 C 原子的成键能力更强一些,比较更符合第二条,但它的熔点较高,而且晶格原子间距 (2.52\AA) 离第一条的要求 (2.51\AA) 大一些,故作为触媒不如 Ni 与 Co。近年来从实践上证明了作为触媒,Co 确实比 Ni 好, Ni 比 Ni-Cr-Fe 好。不论从晶形还是从强度来看,Co 作触媒所生产的金刚石比 Ni 与 Ni-Cr-Fe 作触媒所生产的金刚石都好。

(2) 石墨的优选原则: 石墨要尽量选石墨化好,晶形完整,晶粒大的作原料。因为选用这样的石墨,按直接转变机理,可以生成晶形好、强度高、粒度较大的金刚石。这一原则已被近年来的一些实践结果所证实。

对于人造金刚石的生产和科研单位,目前急需解决如何得到较大晶体的问题。我们看除了选用石墨化好、晶形完整晶粒大的石墨外,还可选用能降低合成温度和压力的触媒金属。石墨片较大,可以在较大范围内生长单一取向的晶体(大颗粒单品)。这对长大单晶是有利的。另外,如果延长合成时间,有利于小晶粒合并成较大的晶粒,也有利于溶入触媒的碳原子在小晶粒上生长。但由于目前高压模具的质量还达不到高要求,不允许在高温高压下

长期延长合成时间。如果选择能降低合成温度与压力的触媒,也就相应地在目前使用的高压模具的条件下,能延长合成时间。这些对长较大的金刚石单晶都是有利的。

3. 触媒金属与合金

可以帮助石墨转变为金刚石,从而降低合成所需的温度与压力的触媒金属与合金,大致可以分成以下几类。

(1) 元素触媒: 实践经验指明, 第八族金属元素 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt 及 Cr, Mn, Ta 这十二种过渡族金属元素都可以作触媒。

(2) 合金触媒: 把上述元素配成合金也可做触媒, 例如 Ni-Cr, Ni-Fe, Ni-Co, Ni-Mn, Co-Cr, Ni-Fe-Mn, Ni-Cr-Fe 合金等。

采用单一的元素触媒合成金刚石, 需要的转化温度与压力较高, 二元或三元合金触媒熔点较低, 可以降低合成温度与压力。例如 Ni-C 的共晶熔点为 1318°C , 而 Ni-Cr-C 三元的共晶熔点是 1045°C 。

(3) 协作触媒: 由两种单独不起触媒作用的金属元素组合起来, 在共存的熔融状态下, 若能起触媒作用, 则称为协作触媒。例如, IB 族元素 Cu, Ag, Au 中的任一种与过渡元素 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W 中的任一种组合起来, 可以起触媒作用。它们单独使用, 差不多都不起触媒作用。只有 Nb 是例外, 它在低于 2000°C 的温度下能生成少量金刚石。用协作触媒合成金刚石时的温度压力条件为 $1500\text{—}2000^{\circ}\text{C}$ 及 6—8 万大气压, 几乎和用元素触媒时相同。

协作触媒之所以能起触媒作用, 是由于 IB 族元素的原子中 d 电子是填满了的, 而过渡族元素的原子中则缺少 d 电子, 可以吸取 IB 族原子中的 d 电子, 使 IB 族原子变成具有 VIII 族元素的原子结构, 因而具有类似 VIII 族元素的触媒作用。

前面谈到的几条优选触媒的原则, 也同样适用于合金触媒及协作触媒。

4. 触媒的装填方式

从使用触媒的方式看, 有粉状、片状、块状、管状或柱状几种装填形式, 这就形成了如图 9.11 所示的各种装填方式。一般用块状和片状触媒金属的较多, 例如有五层石墨与六片触媒金属的分层装料方法。也有用 1 毫米左右粒径的粒状触媒。

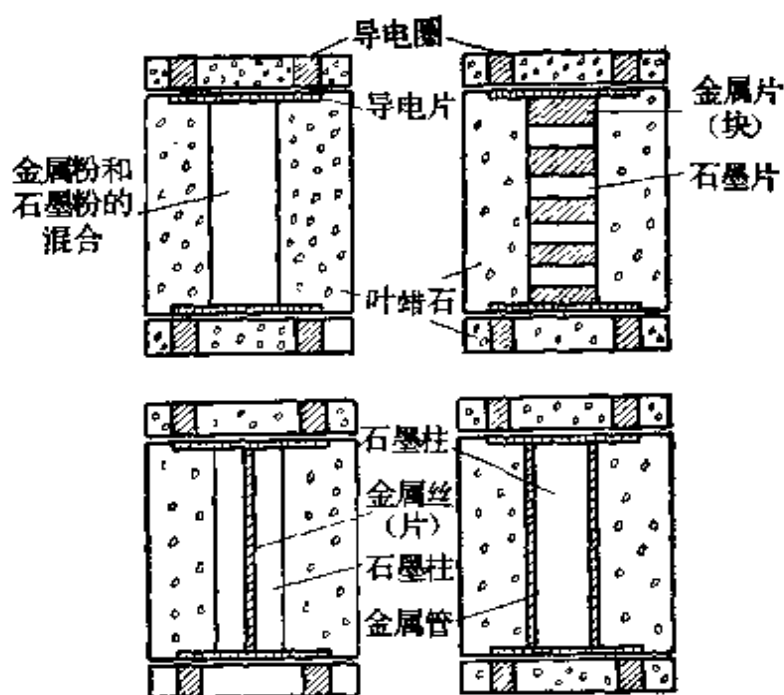


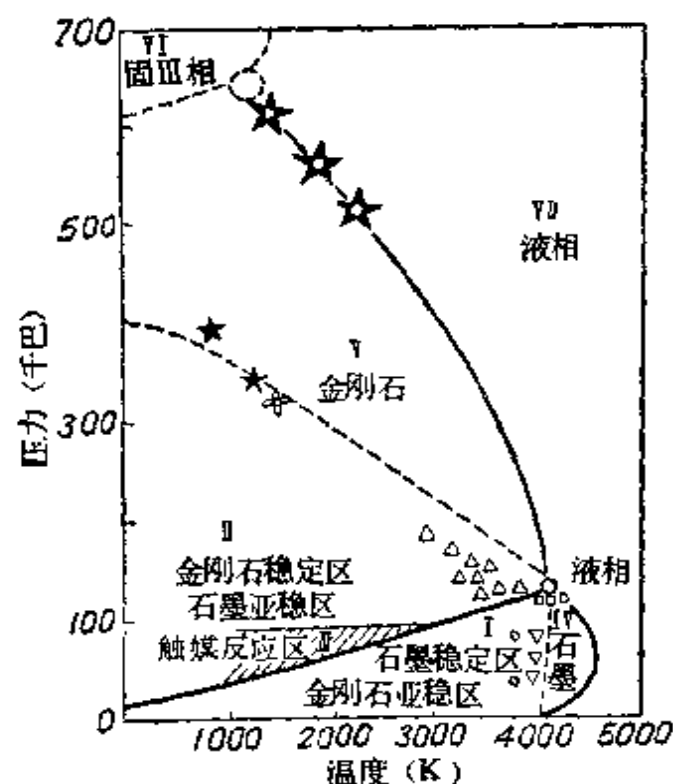
图 9.11 触媒的几种装填方法

§ 9.7 碳的相图与金刚石的合成条件

1. 碳的相图

前人根据若干实验结果, 加上一定的计算和外推, 得到了碳的经验相图, 如图 9.12 所示。图中横坐标表示温度, 用绝对温度; 纵坐标为压力, 千巴是压力单位之一, 1 千巴等于 987 大气压。图中 I 区是石墨稳定区, 金刚石形成以后, 也可以在这个区域所表示的温度压力条件下存在, 但不如石墨在这样的条件下那么稳定, 故称为金刚石的亚稳区。II 区是金刚石稳定区和石墨的亚稳区。在第 IV 区中只有石墨能存在。在第 V 区中只有金刚石存在。第 VI 区是碳的固 III 相, 比金刚石更致密 15—20%, 具有金属性质。由于这里提出的“碳 III”相的密度较液体大, 其熔融温度随着压力而增大, 正象图上表示的那样。第 III 区是触媒反应区, 石墨在触媒的作用下, 在这个区域所示的温度压力条件下可转变成金刚石。直立三角形 \triangle 表示石墨转化为金刚石反应开始的压力和温度。圆圈表示在给定压力值下达到的最高温度。反三角形 ∇ 表示金刚石迅速实现石墨化的条件。方块表示石墨开始熔融。直立三角形群十分明显地确定了起始线或带。这时石墨很快地转化成金刚石。

在金刚石稳定区与石墨稳定区之间的分界线有时也称为石墨—金刚石相平衡曲线。在这个曲线上的温度压力边界值见下页的表。



○—无反应；△—在千分之几秒内石墨转变成金刚石；▽—在千分之几秒内金刚石转变为石墨；★或☆—在万万分之几秒内石墨转变为金刚石；☆—在百万分之几秒内金刚石转变为液相或碳的第Ⅲ相

图9.12 碳的相图

温 度 (K)	边 界 压 力 (平衡压力)	
	大 气 压	千 巴
298	16100	16.3
400	18200	18.4
500	20500	20.8
700	25550	25.0
900	31000	31.4
1100	36000	36.5
1500	47000	47.6
2000	62000	62.8
2500	76000	77.0
3000	93000	94.2

在一定的温度范围内, 这个边界线可近似地视为一直线, 并有关系式

$$p = a + bT \quad (9.1)$$

其中当 T 在 1400—2200K 时, $a=6.500$, $b=27$; 当 T 在 2200—4400K 时, $a=10.000$, $b=25$ 。压力以大气压为单位, 温度标是 K。

2. 金刚石的合成条件

从碳的相图可以看出, 石墨转化成金刚石, 必须在高温高压下进行。目前绝大部分人造金刚石是利用压机的静压法产生的。静压下合成金刚石, 只是在创造了能保持 5—10 万大气压的压力和 1000—2000°C 的温度装置, 并在金属触媒的帮助下, 才获得成功。

金刚石合成的温度和压力条件因触媒金属的种类不同而异。图 9.13 是几种触媒金属在间接加热时合成金刚石的温度和压力范围。由图可以看出, V 字形合成区的高温侧界线与石墨金刚石分界线的走向一致。低温侧界线则因触媒种类不同而不同, 它是触媒金属与石墨原料的共晶温度。例如用 Ni 时, 可能合成的温度下限与 Ni-石墨的共晶温度曲线 AB 是一致的。

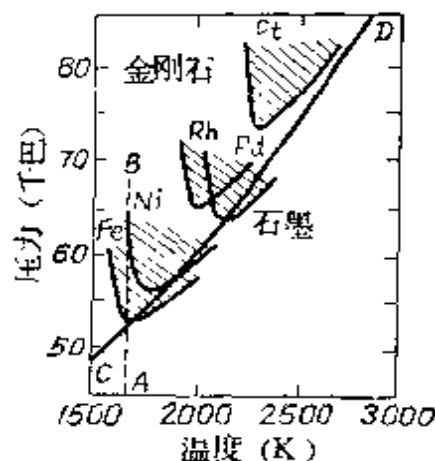


图 9.13 金刚石可能合成的区域

V 字形区域的下端表示合成金刚石所必需的最低温度和压力条件。各种触媒合成金刚石所需的最低温度与压力条件如下表。

表 9.1 各种触媒金属合成金刚石所需的最低温度与压力条件

触 媒 种 类	压 力 (千巴)	温 度 (°C)
Ni-Cr-Fe(80, 14, 6%)	45	1150
Mn-Cu(92, 8%)	48	1400
Co	50	1450
Mn-Co(92, 8%)	50	1450
Ni-Cr	51	1450
Mn-Ni(92, 8%)	53	1475
Ni	55	1460
Pt-Co(80, 20%)	55	1500
Fe	53	1460
Mn	57	1500
Rh	63	1700
Ta	65	1800
Pt	70	2000
Cr	70	2100

§ 9.8 金刚石晶粒的形成和长大与升温升压的关系

1. 晶粒的临界半径

在高温高压和触媒的作用下,由石墨变成金刚石时是一个受着很多因素影响的晶体结构转变过程。为了掌握人造金刚石晶体的生长规律和获得晶粒尺寸大、抗压强度高的人造金刚石晶体,就必须控制晶粒的形成数目和生长速度。

任何新相的产生,都包含两个性质完全不同的阶段,一个是晶粒的形成,一个是晶粒长大。全面分析这个问题是比较复杂的,以下只作一些很粗略的定性分析。

晶粒的形成可能有多种途径,不管何种途径,晶粒形成后,若不考虑应变能,系统自由能的变化可用下式表示

$$\Delta G = \Delta G' + \Delta G'' = \frac{V\rho}{M}(g_{II} - g_I) + A\sigma \quad (9.2)$$

为了便于计算和讨论,假定晶粒为球形,式(9.2)可写为

$$\Delta G = n \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \frac{\rho}{M} (g_{II} - g_I) + n(4\pi r^2) \sigma \quad (9.3)$$

式中, $\Delta G'$ 为石墨变金刚石后体积自由能之差; $\Delta G''$ 为石墨变金刚石后表面自由能之差; g_{II} 为金刚石的摩尔自由能; g_I 为石墨的摩尔自由能; ρ 为晶粒密度; n 为晶粒数目; r 为晶粒半径; σ 为形成金刚石后增加的表面张力; M 为摩尔量; V 为晶粒的总体积; A 为晶粒的总面积。

当石墨变成金刚石后,自由能降低,晶粒愈大,自由能减少得愈多,如图9.14中曲线a所示,但同时也产生了表面能;晶粒愈大,形成的表面积愈大,表面能增大也愈多,如曲线b所示。所以石墨形成金刚石晶粒时,晶粒半径 r 与体系自由能的总变化 ΔG 之间,有如图9.14中曲线c所示的关系。

从图9.14可以看出,不是所有瞬间出现的晶粒都能稳定存在和长大,只有那些

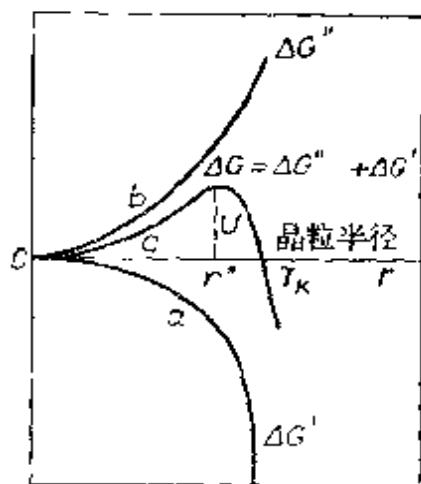


图 9.14 晶粒半径与 ΔG 的关系

$\Delta G \leq 0$, 即 $r \geq r_k$ 的晶粒才有可能稳定存在和继续长大。我们把 $r = r_k, \Delta G = 0$ 的晶粒, 称为“临界晶粒”, 其半径 r_k 称为“临界半径”。

当 $r = r_k, \Delta G = 0$, 由式(9.3)可得

$$r_k = -\frac{3M\sigma}{(g_{II} - g_I)\rho} = -\frac{3M\sigma}{\Delta g\rho} \quad (9.4)$$

我们知道, 在相边界线上 $\Delta g = g_{II} - g_I = 0$ 。这时由式(9.4)可知, r_k 非常之大。由此可知在靠近相边界线附近的情况下生长金刚石, 临界半径 r_k 比较大, 长的金刚石也就可能比较大, 比它小的金刚石就不能出现。对石墨转变为金刚石来说, 并不是所有晶粒大小的石墨晶粒都能转变, 只有那些转变后半能超过 r_k 的石墨晶粒才能转变, 比它小的石墨晶粒就不能转变。但在远离相边界线的情况下生长金刚石, Δg 比较大, 由式(9.4)知临界半径 r_k 就比较小, 很多比较小的石墨晶粒就可转变为金刚石, 因此在这种情况下生长的金刚石, 小的就比较多。

当形成的晶粒半径还未达到 r_k 之前的不稳定的晶粒称为晶核, 当晶核的半径长大到 r_k 和超过 r_k 时, 才形成稳定的晶粒。由图中的曲线 c 可见, 只有当 $r > r^*$ 时, 晶核的长大会使 ΔG 降低, 这个晶核就有可能长大。当 $r = r^*$ 时, 这个晶核可能长大, 也可能重新退回去。当 $r < r^*$ 时, 晶核长大的几率极小, 故常把 r^* 称为晶核的临界半径。也就是说当 $r \geq r^*$ 时, 这个晶核可能长大, 直到它的 $r \geq r_k$ 以后, 才能形成稳定的晶粒。

由图 9.14 可以看出, $r = r^*$ 时, $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial r} = 0$, 由式(9.3)可以算出

$$r^* = -\frac{2M\sigma}{\Delta g\rho} \quad (9.5)$$

在一定温度条件下, 自由能随压力的变化可用下式表示

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad (9.6)$$

对一摩尔而言

$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial p}\right)_T = \Delta V \quad (9.6)'$$

ΔV 表示金刚石与石墨的摩尔体积之差。当 T 固定时, 有

$$d(\Delta g) = \Delta V dp \quad (9.7)$$

当压力由相分界线上的压力 p_n 增加到 p 时, 积分上式, 得

$$\Delta g_{T(p)} - \Delta g_{T(p_n)} = \Delta V(p - p_n) \quad (9.8)$$

在相分界线上 $\Delta g_{T(p_n)} = 0$, 故上式可写为

$$\Delta g_{T(p)} = \Delta V(p - p_n) \quad (9.9)$$

在一定温度范围内, 石墨-金刚石的相分界线可近似视为一直线, 故 p_n 与 T 的关系可写为

$$p_n = a + bT \quad (9.10)$$

式中 a 与 b 为常数。如把式(9.10)与式(9.9)代入式(9.4)中, 得

$$r_k = -\frac{3M\sigma}{\Delta V(p - a - bT)\rho} \quad (9.11)$$

从式(9.11)可以看出, r_k 是温度与压力的函数。在金刚石稳定区, r_k 随压力的增大而减小, 随温度的增大而增大。

2. 晶粒的形成率或生长速度

临界晶粒的形成率随温度、压力变化的关系, 可近似用以下热力学统计规律来表示

$$W = Ce^{-\frac{U}{kT}} \quad (9.12)$$

其中 W 表示临界晶粒的形成率, k 为玻耳兹曼常数, C 为一常数, T 为试验温度, U 为形成临界晶粒时系统自由能变化过程中经历的极大值。

将式(9.5)中的 r^* 值代入式(9.3), 经整理后, 得

$$U = \Delta G(r^*) = \frac{16\pi M^2 \sigma^3}{3(\Delta g \rho)^2} \quad (9.13)$$

或

$$U = \frac{16\pi M^2 \sigma^3}{3[\Delta V(p - a - bT)\rho]^2} \quad (9.14)$$

从上式可以看出: U 是温度与压力的函数, 当温度比较高, 压力比较低的情况下, U 比较大, 这时金刚石形成的过程中要越过比较大的 U 值, W 值就比较小, 生长速度就慢。

把式(9.14)代入式(9.12), 则得

$$W = Ce^{-\frac{16\pi M^2 \sigma^3}{3kT \cdot \Delta V(p - a - bT)\rho^2}} \quad (9.15)$$

由上式可知, 在固定压力条件下, 当 $T=0$ 时, $W=0$; 当 $p - a - bT=0$, 即当 $T=(p-a)/b$ 时, W 也等于零。可见当绝对温度 T 由 0 变到 $(p-a)/b$ 时, W 由 0 变大, 然后又变到 0, 其变化曲线应如图 9.15 所示。

3. 三种生长区的比较

如图 9.15 所示, 若把温度分为三个区域 I、II、III, 即分别称为高温区、中

温区、低温区。由图可见,在Ⅰ区(高温区)及Ⅲ区(低温区),临界晶粒的形成率 W 比较小,生长速度慢。在Ⅱ区(中温区),临界晶粒的形成率 W 比较大,生长速度比较快。因此,我们可以对各种触媒在金刚石稳定区内所划定的金刚石晶体实际生长范围,粗略地分成Ⅰ区,Ⅱ区,Ⅲ区,如图9.16所示。

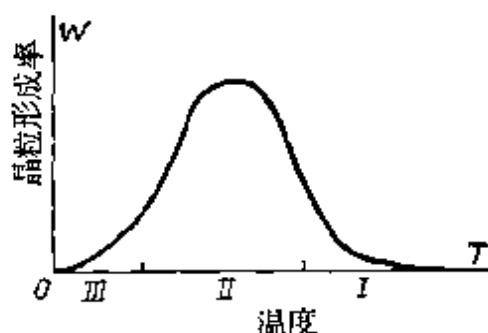


图9.15 晶粒形成率与温度的关系

在这三区中晶体生成的情况分别如下:

Ⅰ区(高温区): 生长速度慢,形成的晶粒少;由于靠近相分界线, Δg 小, r_k 大,可产生大晶粒;由于温度高,杂质易排除,晶形好,抗压强度高;可称为“优品区”。

Ⅱ区(中温区): 生长速度快,形成的晶粒多;由于远离相分界线, Δg 大, r_k 小,晶粒细的多,由于石墨转变成金刚石太快,大石墨也不易全部转变,粗颗粒就少,由于细晶粒多,且转变快,容易产生连生现象,一般强度不会高;故这一区称为“富晶区”。

Ⅲ区(低温区): 生长速度慢,形成的晶粒少,容易长大,但由于温度低,杂质不易排除,晶体容易夹杂杂质,抗压强度就会很低;故这一区称为“劣晶区”。

根据以上的比较,可以看出,要想获得晶形完整、晶粒尺寸大、抗压强度高的金刚石晶体,就要尽可能利用Ⅰ区(优品区)的条件来合成金刚石。因为这一区靠近相边界线,晶粒形成的速度慢,临界半径 r_k 也比较大,只有晶粒半径大的石墨才有可能转变成金刚石,晶粒小的石墨就不能转为金刚石,故生成的金刚石粒度较大。如果再延长时间,则溶解了的游离碳原子或未转化的小石墨晶片可沉淀在已形成的晶粒上,使晶粒长大,同时晶粒与晶粒还可相互合并成大晶粒。由于这一区的温度比较高,容易排除杂质,故生成的金刚石杂质少,比较透明,易生成晶形完整的晶粒,强度自然会高一些。

4. 晶粒形成和长大与升温升压过程的关系

我们在上面已说明在Ⅰ区中某点 A 所表示的条件下合成金刚石比较好。但在合成工艺中,采取什么步骤升温升压到达 A 点这个条件,实际效果还有很大的区别。例如,如图9.16所示,先在室温升压到 p_1 ,然后沿 l_2 线升温到达 A 点,这个升温升压过程与沿 l_1 线升温升压到达 A 点的实际效果并不一

样。沿第一条过程,要先经过Ⅱ区的B点,然后经过数秒钟才到达A点。当经过Ⅱ区时,晶粒已很快形成,并且细的多,然后带到Ⅰ区继续存在和长大,结果晶粒细,结晶量多,连生缺陷容易形成,强度就不会高。若沿第二条升温加压过程 l_1 到达A点,因不经过Ⅱ区就没有这些缺点。因此,在实践中,应采取后一种工艺过程来加温加压。实践经验指明,用后一种工艺过程能产生晶粒粗、晶形完整、杂质少,抗压强度高的金刚石晶体。

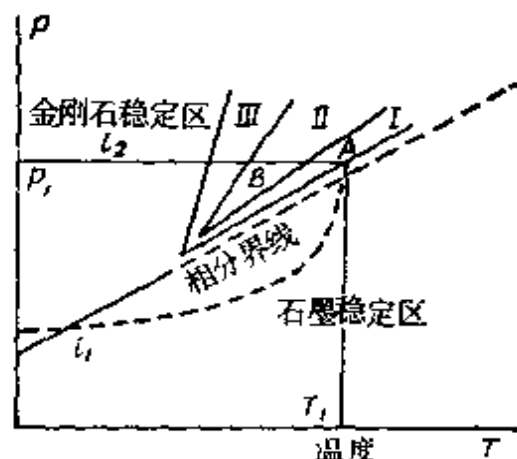


图 9.16 晶粒形成率随温度、压力变化的区分图

本章习题

9.1 石墨中的C—C键长为 1.42\AA ,而金刚石中的C—C键长则为 1.54\AA 。为什么金刚石中的C—C键比石墨中的C—C键要长一些?试加以分析,说明原因。

9.2 说明立方金刚石及六方金刚石的晶体结构有何差别。画出它们的晶胞结构。

9.3 IHI型石墨和IIII型石墨的晶体结构有何差别。作图说明如何使III型石墨转变成IIII型石墨。

9.4 作图说明,在高温高压作用下,石墨是如何转变成金刚石的结构转化过程。

9.5 简要说明触媒物质帮助石墨向金刚石转化的原因。

9.6 面心立方结构的金属Fe, Co, Ni的晶格常数分别为 3.65\AA , 3.54\AA , 3.52\AA 。计算它们密排面上的原子间距离。这三种元素的原子外层电子结构分别为 $3d^64s^2$, $3d^74s^2$, $3d^84s^2$ 。作为触媒物质,这三种金属以哪一个最好?试加以分析说明。金刚石(111)面上的原子间距为 2.517\AA 。这三种金属的熔点分别为 1535°C , 1493°C , 1455°C 。

