

第一章 晶体结构

固体 (solid) 是在压强和温度一定、无外力作用时, 其形状和体积保持不变的一种物质的特殊聚集形态。固体材料是由大量的粒子 (离子、原子或分子) 组成的, 一般固体材料的粒子含量为 $(10^{22} \sim 10^{23})$ 个/ cm^3 。根据组成粒子在空间排列的有序度和对称性, 固体可以分为晶体 (crystal)、非晶体 (amorphous crystal) 和准晶体 (quasi-crystal) 三类。

晶体中粒子在空间周期性排列, 具有长程有序性; 非晶体中粒子在空间的分布是完全无序的或仅仅具有短程有序; 准晶体的特点则介于晶体和非晶体之间。

固体材料具有许多独特的性能, 用途广泛, 一直是人们研究的对象。鉴于晶体材料存在的普遍性和重要性, 固体物理把晶体作为主要研究对象。为了研究晶体材料的各种物理化学性质, 开发性能更加优异的新材料, 首先必须了解理想晶体中粒子的排列规律, 即研究晶体的结构。

本章将介绍晶体结构及其性质的基础知识: 晶体的共性、密堆积 (close packing) 和配位数 (coordination number); 晶体中原子周期性, 对称性排列的一些基本规律、基本概念和数学描述; 研究晶体结构的实验基础理论——X 射线衍射 (X-ray diffraction) 学。

1.1 晶体的特征

晶体又分为单晶体 (single crystal) 和多晶体 (poly crystal)。整块晶体的内部原子都是有规则排列的晶体, 称为单晶体。多晶体则是由许多取向不同的小单晶 (晶粒) 无规则堆积而成, 即在各晶粒 (crystal grain) 内原子是有序排列的, 而不同晶粒中

原子排列是不同的。地球上大部分固态物质都属于晶体材料。金刚石 (diamond)、石英 (SiO_2) 和岩盐 (NaCl) 是典型的自然单晶体, 而生活中广泛使用的单晶体, 大多数是人工生长出来的。常用的金属材料一般都是多晶体材料。

不同种类的原子构成的晶体, 由于其化学性质不同, 因而具有不同的性质。例如, Al 是优良的导体 (conductor), 而 Al_2O_3 则是优良的绝缘体 (insulator)。即使是由相同种类的原子构成的晶体, 若其排列的方式不同 (即结构不同), 其性质也会有很大的差别。例如, 金刚石和石墨 (graphite) 虽然都是由碳原子构成的晶体, 但它们的性质差别很大。金刚石硬度极高、不能导电; 而石墨质地疏松, 具有良好的导电性。

晶体除了具有各自的特性以外, 不同的晶体之间也存在某些共同的特征。

1.1.1 长程有序

用金相显微镜可以观察到组成金属的许多小晶粒。用 X 射线衍射方法对构成金属的小晶粒进行研究表明, 在这些尺寸为微米量级的小晶粒内部, 原子的排列是有序的。晶体内部原子是按照一定的规则排列的, 这种至少在微米数量级范围的有序排列, 称为长程有序 (long-range order)。长程有序是晶体材料最突出的共同特征。在晶体熔化过程中, 晶体长程有序解体时对应着一定的熔点, 即晶体的长程有序性决定了晶体具有固定的熔点。

1.1.2 自限性

晶体物质在适当的结晶条件下都能自发地成长为单晶体, 发育良好的单晶体均以平面作为它与周围物质的界面, 而呈现凸的多面体, 如图 1-1 所示。晶体这种具有自发地形成封闭几何多面体的特性, 称之为晶体的自限性 (或称自范性)。这一特性是晶体内部原子的规则排列在晶体宏观形态上的反映。

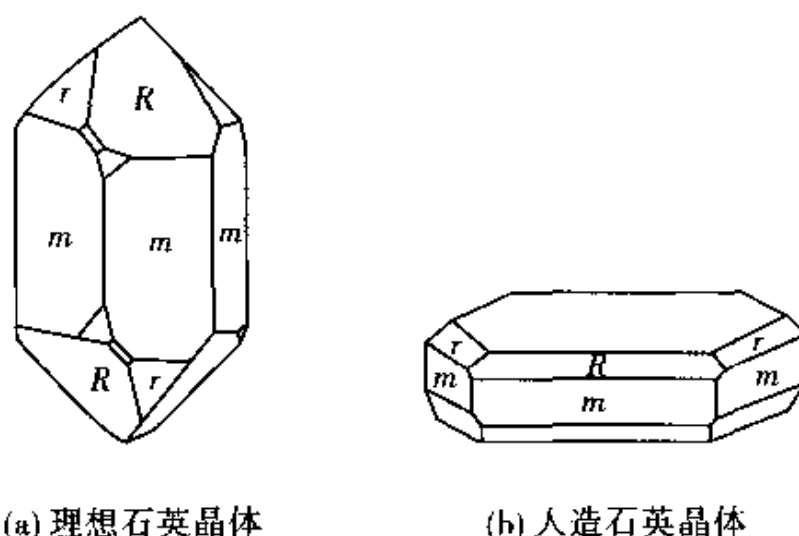


图 1-1 石英晶体

1.1.3 晶面角守恒

同一种晶体在不同的生长条件下，其外形（晶面数目和相对大小）会有一定的差异。尽管同一种晶体由于生长条件不同导致其外形可能不同，但在同一温度和压力下，相应的两晶面（crystal plane）之间的夹角总是恒定不变的，这一规律称为晶面夹角守恒定律（law of conservation of angles between crystal planes）。如图 1-1 所示，石英晶体的 mm 两面交角总是 $60^\circ 0'$ ， mR 两面交角总是 $60^\circ 13'$ ， mr 两面交角总是 $38^\circ 13'$ 。因此，晶体中晶面的大小和形状，并不是表征晶体类型的固有特征，而外形晶面之间夹角才是晶体品种特征的反映。由于晶体热膨胀的各向异性，晶面角将随温度而变。

1.1.4 有理指数定律

实验发现，用选定的长度单位来量度，晶体的任意晶面在适当选择的三维坐标轴上的截距都是有理数，这一关于单晶体外形晶面的实验定律称为有理指数定律（law of rational indices）。

具体来说，先在晶体上选择三维坐标系，其坐标轴平行于三条晶棱。再选取一个与三个坐标轴都相交的晶面，将此晶面在三个坐标轴上的截距 a ， b ， c 取为沿各轴的长度单位。则晶体任意

别的晶面在三轴上的截距是 $a' = ma$, $b' = nb$, $c' = pc$ 。实验发现, 截距指数 m, n, p 是有理数。

有理指数定律反映了晶体原子空间排列的周期性, 这完全可以从理论上得到证明。

1.1.5 解理性

当晶体受到敲打、剪切、撞击等外界定向的机械力作用时, 常沿着某一个或几个具有确定方位的晶面劈裂开, 这种性质称为晶体的解理性。例如, 方解石在劈裂过程中, 解理的方位不变, 而且劈裂后, 方解石的小块晶体和原来大块晶体形状相同。这些劈裂的晶面则称为解理面 (cleavage plane)。自然界的晶体显露于外表的往往就是一些解理面。

解理面一般是密勒指数 (Miller indices, 稍后介绍) 较简单的晶面。例如 (110), (111)。在这类晶面族中, 由于晶面与晶面间距离 d 较大, 相互作用较小, 所以容易解理。

1.1.6 各向异性

晶体的物理性质是各向异性的 (inhomogeneity)。例如, 在不同方向测量石墨的电导率时, 将得到不同的电导率测量值; 平行石英的 c 轴入射的单色光不产生双折射, 而沿其它方向入射的单色光则会产生双折射现象; 方解石和云母等晶体常具有沿某些确定方位的晶面发生劈裂的现象, 晶体的这一解理性也是各向异性的表现; 晶体不同方位的晶面形状和大小的差异, 也是晶体的各向异性在其外形上的反映。晶体的很多性质, 如压电性质 (piezoelectricity)、光学性质、磁学性质、热学性质等都表现出各向异性。

正因为晶体的物理性质是各向异性的, 因此有些物理常数一般不能用一个数值来表示, 例如, 压电常数 (piezoelectric constant)、电导率 (conductivity)、介电常数 (dielectric constant)、弹性常数 (elastic constant) 等一般需要用张量 (tensor) 来描述。需要指出的是, 晶体的各向异性是晶体区别于非晶体的重要

特性。

1.1.7 最低内能性

实验表明,同种物质,从气态、液态或非晶态转变到晶态时,都要放出热量;反之,从晶态物质转变为非晶态、液态或气态时,都要吸收热量。这说明,在相同的热力学条件下,同一种物质的几种不同形态(气态、液态、非晶态、晶态)中,以晶态物质的内能(internal energy)最小,这种性质称为晶体的最小内能性。

物体的内能包括分子热运动的动能和分子间相互作用的势能。其中,动能随所处的温度、压力条件而变化,在相同条件下可进行直接比较的只有分子间的势能。晶态物质的最小内能性,也说明了在相同的热力学条件下,晶体的势能最小,因而晶体最稳定,非晶态则是亚稳定的。

晶体与非晶体在一定条件下可以相互转化。其中,非晶体调整内部结构可使其原子排列向晶体转化,这个过程称为“晶化”(crystallizability),例如, OLED 器件在工作一段时间后,光电性能会发生劣化,其有源非晶态材料的晶化就是一个主要影响因素;晶体内部单元周期性排列的破坏,也可向非晶体转化,这个过程称为“非晶化”或“玻璃化”,如急冷可以造成金属固体出现非晶状态。晶态物质的最小内能性,决定了晶化是自发过程,玻璃化是非自发过程。

1.1.8 固定的熔点

晶体在加热过程中,温度上升到某一特定温度时,晶体才开始熔化,且在熔化过程中温度保持不变,直到晶体全部熔化后,温度才又开始上升(如图 1-2 曲线 A)。这说明,晶态物质具有固定的熔点(melting point)。如石英晶体的熔点为 1470°C ,硅单晶的熔点为 1420°C 。

另一方面,玻璃等非晶体在加热过程中,则先出现整个固体变软,然后逐渐熔化成液体(图 1-2 曲线 B)。它们没有确定的

熔点，而只是在某一温度范围内发生软化。非晶体软化的温度范围称软化区。

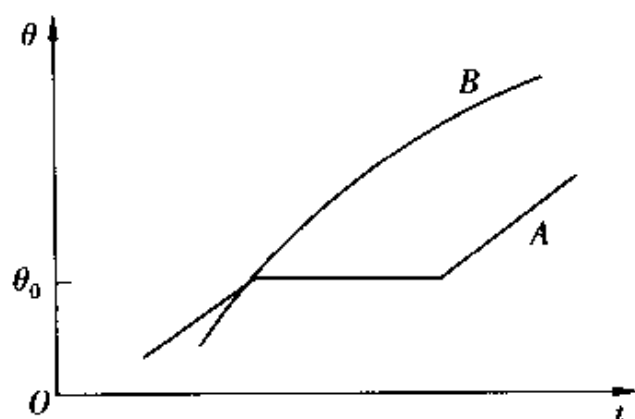


图 1-2 晶体、非晶体的加热曲线

1.1.9 对称性

一般说来，晶体的宏观性质是各向异性的，但在某几个特定的方向上，晶体可以是异向同性的。晶体的宏观性质在不同方向上有规律重复出现的现象，称为晶体的对称性（symmetry）。

晶体的对称性反映在几何外形和物理性质两个方面。实验表明，晶体的许多性质都和晶体几何外形的对称性有关。

1.1.10 均匀性

由于晶体内部不同部位质点，其排列方式和周围情况完全一样，如果不考虑外界条件的影响，从宏观上看，晶体的物理性质不随晶体部位的改变而改变，这就是晶体所具有的均匀性（homogeneity）。

此外，在晶体内部凡是相互平行的方向，由于质点的性质和排列方式是一致的，其物理性质必相同。所以，晶体的各向异性和均匀性是相互补充的。

1.2 密堆积与配位数

阿羽依最初研究晶体结构时，提出了晶体是由一些相同的

“实心基石”有规则地堆积而成的模型。这种观点虽然粗浅，但它形象、直观地描述了晶体内部规则排列这一特点，直到现在人们仍沿用该堆积模型来描述简单的晶格结构。

1.2.1 密堆积

晶体的最小内能性，说明了晶体中的粒子（原子、分子或离子）在平衡位置处结合能（binding energy）应最低，因此粒子在晶体中排列应该采取尽可能的紧密方式。晶体中粒子排列的紧密程度，可以用粒子周围最近邻的粒子数来表征，这个数称为配位数（coordination number）。最紧密的堆积称为密堆积（close packing）。密堆积结构也有两种，一种为六方密堆积，Be, Cd, Mg, Ni, Ze 等金属具有这种结构；另一种为立方密堆积，Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt 等金属具有这种结构。显然，粒子排列越紧密，配位数越大，晶体的结合能越低。表 1-1 列出了 7 种典型晶体结构的配位数。

表 1-1 7 种典型晶体结构的配位数

晶体结构	配位数	晶体结构	配位数
面心立方 六角密堆积	12	氯化钠	6
体心立方	8	氯化铯	8
简立方	6	金刚石	4

1.2.2 致密度

致密度（packing fraction） η ，或堆积因子（packing factor），表示晶体中原子在空间中堆积的紧密程度。把原子看作刚球时，致密度等于晶胞内原子所占总体积与晶胞体积的比率。通常用下式表示：

$$\eta = \frac{\text{晶胞中原子的体积之和}}{\text{晶胞体积}} \quad (1-1)$$

各种晶体结构有不同的致密度。例如简立方结构的致密度为, $\pi/6 = 52.4\%$; 体心立方结构的致密度为 $\sqrt{3}\pi/8 = 68.0\%$; 面心立方结构和六角密堆积结构的致密度为 $\sqrt{2}\pi/6 = 74.0\%$; 金刚石结构的致密度为 $\sqrt{3}\pi/16 = 34.0\%$ 。

【例题】试计算简立方晶胞的致密度 η 。

解 设简立方晶胞的边长为 a , 则堆垛成简立方晶胞的原子半径最大为 $a/2$ 。由于简立方中只有一个原子, 所以

$$\eta = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5236$$

1.3 晶体微观结构的描述

1.3.1 空间点阵学说

晶体的微观结构 (microscopic structure) 包括两个因素: 一是组成晶体结构的粒子的化学成分是什么? 二是粒子在空间规则排列 (长程有序) 的方式是什么? 固体物理着重研究第二个问题。为了描述晶体内部结构的空间规则排列的方式 (长程有序), 19 世纪, 布喇菲 (Bravais) 提出了空间点阵 (space lattice) 学说, 认为晶体内部微观结构可以看成是由一些相同的点子 (格点, lattice site) 在三维空间作周期性无限分布所构成的系统, 其中所有的格点是等价的, 这些格点的总体称为布喇菲点阵 (Bravais lattice), 如图 1-3 所示。点阵学说借助于格点、基元 (basis)、基矢 (primitive vector)、原胞 (primitive cell) 等概念来描述晶体内部微观结构, 是对实际晶体结构的一个数学抽象, 反映了晶体结构的周期性 (periodicity), 它是晶体几何学中最重要概念之一。20 世纪, X 射线衍射技术从实验上证明了点阵学说描述晶体内部结构的正确性。

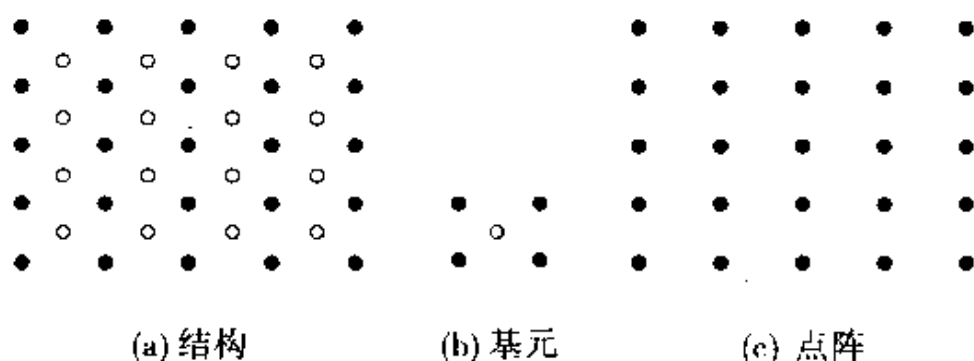


图 1-3 晶体结构及其点阵

1.3.2 基元

理想的晶体可以看成是由完全相同的原子、分子或原子团在空间有规则地周期性排列构成的固体材料。能够周期性排列而构成某种晶体的最小的原子 (atom)、分子 (molecule) 或原子团 (atomic group), 称为该晶体的基本结构单元, 简称基元。

基元是构成晶体的完全相同的原子、分子或原子团, 这里“完全相同”有两方面的含义: 一是原子的化学性质完全相同, 二是原子的几何环境完全相同。在无限大的晶体中, 各个基元周围原子的排列情况是完全相同的; 在每个基元内部, 各个原子的情况是不完全相同的, 或者原子的化学性质不同, 或者原子周围的几何环境不同; 但在任意两个基元中, 相应位置处原子的情况则一定是完全相同的。

有些晶体的基元只含有一个原子, 如铜、金、银等; 有些晶体的基元含有两个或两个以上原子, 如金刚石、磷化镓、氯化钠等; 有些无机物晶体的基元可含有多达 100 个以上的原子, 如金属间化合物 NaCd_2 的基元含 1 000 多个原子; 而蛋白质晶体的基元含多达 10 000 个以上的原子。

忽略晶体结构中基元内原子分布的细节, 用一个几何点来代表基元位置, 这个几何点称为格点 (lattice site) (或结点)。与晶体几何特征相同、但无任何物理实质的、仅由格点之间相互连接形成的网络称为晶格, 又称为点阵 (lattice)。点阵是结构的数学抽象, 只要将具体的基元替代格点后按点阵排布, 就能得到晶

体的结构。空间点阵与晶体结构的逻辑关系是：

$$\langle \text{点阵} \rangle + \langle \text{基元} \rangle = \langle \text{晶体结构} \rangle$$

整个晶体结构可以看成是这个基元沿空间点阵不同方向，按一定的距离周期性地平移而构成的。每一个平移距离称为周期 (period)。应特别注意的是，晶体的周期总是具有方向性的，一个方向对应一个周期值，不同方向上的周期一般不同。

1.3.3 简单格子与复式格子

晶体只由一种原子组成，且基元中只含有一个原子，原子中心与格点（或结点、阵点）重合，这种晶格便称之为简单格子或布喇菲格子 (Bravais lattice)。布喇菲格子的特点是每个原子周围的情况都完全一样 (图 1-4a)。

更为普遍的情况是，晶体虽由一种原子组成，但基元中包括两个原子，或者晶体由多种原子组成，晶体的基元包括两种或两种以上的原子。各基元中相应的同种原子组成与阵点相同的网络，构成简单格子 (simple lattice)；基元中不同原子构成的简单格子是相同的，只是相对地有一定的位移；整个晶格可以看成是由若干相同的简单格子相互错开一定位移套构而成。这类晶体结构称为复式格子 (compound lattice)，如图 1-4b 所示。在复式格子中，基元的原子集团中心与阵点重合。

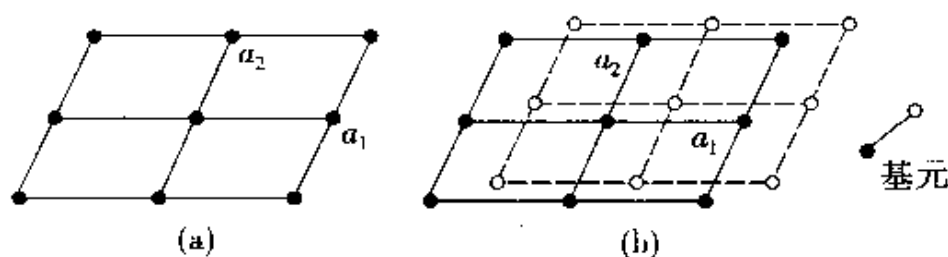


图 1-4 二维简单格子与复式格子

1.3.4 基矢

为了在数学上精确地描述一个点阵，对于一个给定的布喇菲点阵，可以人为选择与晶格维数同样多的一组矢量，使得晶格中

任意两个格点间的位置矢量（简称格矢 position vectors），可以用该组矢量的整数线性组合来表示：

$$\text{在三维点阵中：} \mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1-2)$$

式中： l_1, l_2, l_3 为任意整数； $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为三个不共面的基本矢量，其大小分别为三个不同方向上的周期，称为点阵的基矢（basis vectors）或原矢（primitive vectors）。

实际上，如果晶体中所有基元都严格地处在点阵所确定的格位上，那么晶体内的一切物理量，都精确地是 \mathbf{R}_l 的周期函数。

值得注意的是，对一个给定的点阵，基矢的选择不是唯一的，存在无限多种不等价的选择方式。但每种选择必须满足 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 所构成的平行六面体的体积 $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ 相等，其中只包含一个结点。

1.3.5 原胞与晶胞

从理论上说，无论是点阵或晶格都是一个空间的无限图形，我们虽然已经采用点阵或晶格的概念来描述晶体周期性的微观结构了，但这些概念还是不够的，因为仅采用它们来叙述晶体结构，多少还会给我们带来某些不便。

实际上不难看出，如果取任一格点为顶点，以基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为边构成平行六面体作为重复单元来反映晶格的周期性，则整个晶体便可看成是由这样的最小单元在空间以 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 为边周期无限地重复排列构成的。这样体积最小的重复单元称为初基原胞或固体物理学原胞，简称原胞（primitive cell）。原胞的体积为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (1-3)$$

在同一晶格中，原胞的选取不是唯一的，但它们的体积都是相等的。图 1-5 所示为几个形状不同的原胞。

每种晶体除了微观结构的周期性外，还有其特殊的宏观对称性。在结晶学中，为既能反映晶体的周期性，又能反映其对称性特征，结晶学上所取的重复单元，体积不一定是最小的，格点不仅在该重复单元顶点上，亦可在体心、面心或其它位置上，但

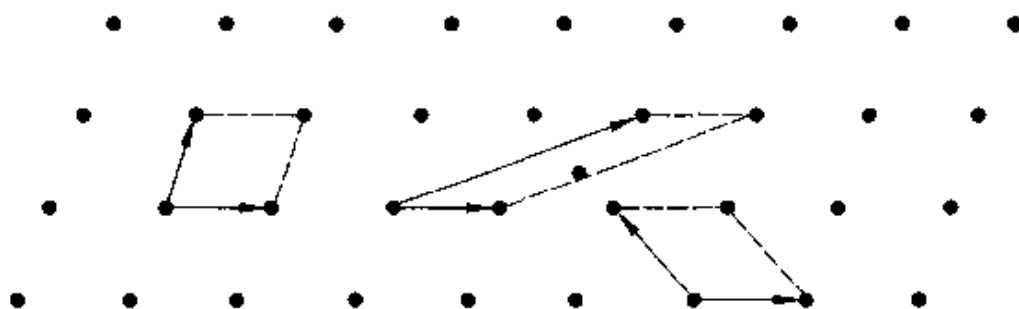


图 1-5 原胞选取示意图

该重复单元边长总是一个周期，并各表示某一晶轴 (crystal axis) 的方向。换句话说，结晶学中重复单元是按对称性特点选取的，通常取为最小重复单元的几倍，这种能显示对称性的晶格重复单元称为单胞或结晶学原胞 (conventional unit cell)，简称为晶胞 (unit cell)。它的三个边长也称为基矢，常用 a , b , c 表示。晶胞的体积为 $a \cdot (b \times c)$ ，它是固体物理学原胞体积 Ω 的整数倍。

可见，原胞是只考虑点阵周期性的最小重复单元，而晶胞则是同时考虑周期性与对称性都尽可能小的重复单元。根据不同的对称性，有的布喇菲格子的原胞与晶胞相同；有的形状有明显的差别，但后者的体积必为前者的整数倍数，这一整数正是晶胞中所包含的格点数。

1.3.6 维格纳-赛茨原胞

有一种选取重复单元的方法，既能显示点阵的对称性，又能选出最小的重复单元，这就是所谓的维格纳-赛茨 (Wigner-Seitz, WS) 方法。

选取晶格点阵中某一个格点为原点 O ，把 O 格点同所有其它格点 (往往是近邻结点) 用直线连接起来，作这些连线的中垂面。这些平面在点 O 附近围成一最小的凸多面体，这一凸多面体中没有任何的连接直线的垂直平分面通过。这样的凸多面体就称为维格纳-赛茨原胞 (WS 原胞)，也称为对称原胞。

点阵的 WS 原胞是一种既能完全反映点阵平移对称性 (亦即周期性)，又能充分反映点阵宏观对称性的空间区域。一般而言，

它不是一个平行六面体，而是一个多面体。点阵的结点处于原胞的中心，而不在原胞的顶角上，通过所有平移矢量 $\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 作平移，这一凸多面体的重复排列可以无交叠地填满整个空间。因此一个 WS 原胞中只包含一个结点，其体积就是一个格点所拥有的体积，即原胞体积 Ω ，它是初基的（最小的周期性重复单元）。

图 1-6 是二维点阵相应的 WS 原胞示意图。为了确定 WS 原胞，实际上往往只需作出由原点到最近邻及次近邻的连接直线，再检查它们的垂直平分面在 origin 附近所围成的凸多面体的体积是否与原胞体积 Ω 相等而决定是否需作更多的连接直线。

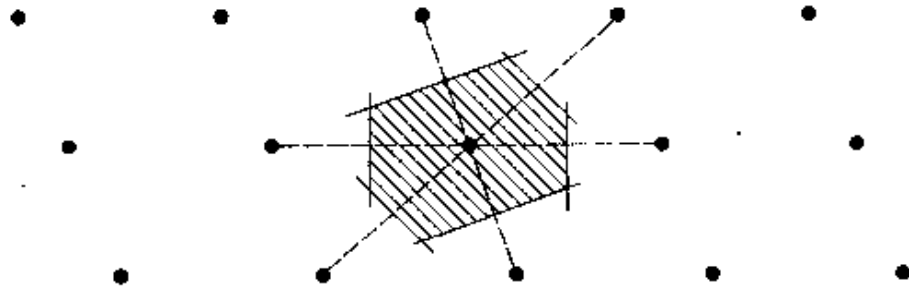


图 1-6 二维点阵的 WS 原胞

由于 WS 原胞是初基的，且在 WS 原胞的构造中不涉及基矢的任何特殊选择，它与相应的布喇菲格子有完全相同的对称性，因此，WS 原胞在固体物理的理论研究中有重要应用。

1.3.7 一维布喇菲格子

一维布喇菲格子是由一种原子组成的具有无限个周期的线状点列，所有相邻原子间的距离均为 a 。为了能更好地反映晶格的周期性，选取一个原子加上原子周围长度为 a 的区域，作为该格子的重复单元，即原胞。该原胞的体积 $\Omega = a$ 。

在一维情况下，重复单元的长度矢量即为晶格的基矢。通常用以某原子为起点、相邻原子为终点的有向线段 \mathbf{a} 表示，如图 1-7 所示。由于基矢两端的原子皆为相邻原胞所共有，因此每个原胞仅含有一个原子，且每个原子的周围情况都一样。

若用 $Y(x)$ 代表晶格内任一点 x 处的一种物理性质，则一

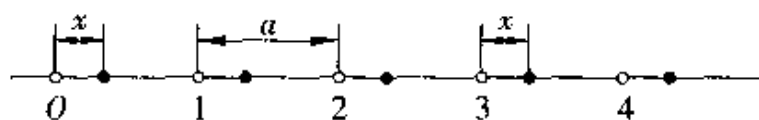


图 1-7 一维布喇菲格子

维布喇菲格子的周期性可用数学式表述为：

$$Y(x + na) = Y(x) \quad (1-4)$$

式中： a 是周期； n 是整数。

式 (1-4) 说明，原胞中任一处 x 的物理性质，同另一原胞相应处的物理性质相同。例如，在图 1-7 中，距点 O 为 x 处的情况同距点 3 为 x 处的情况完全相同。

1.3.8 一维复式格子

以基元包括两种原子的晶体为例，说明一维复式格子的情况。

如图 1-8a 所示，一维复式格子的基元包含有 A、B 两种原子，晶格中同种原子之间（即 A 与 A，B 与 B）的间距为 a ，不同原子之间（即 A 与 B）的间距为 b ，组成一维具有无限个周期的线状点列。其中，同种原子 A 形成一个周期为 a 的一维布喇菲格子，原子 B 也是如此，两种一维布喇菲格子相互错开位移 b ，套构而成一维复式格子。

这个复式格子的原胞的选取不是唯一的，既可以如图 1-8b 所示，在原胞的两端各有一个原子 A；也可以如图 1-8c 所示，在原胞的两端各有一个原子 B。这两种表示的基矢均为 a ，原胞中包含的原子数正是每个基元中的原子数目，即各含有一个原子 A 和一个原子 B，原胞体积 $\Omega = a$ ；

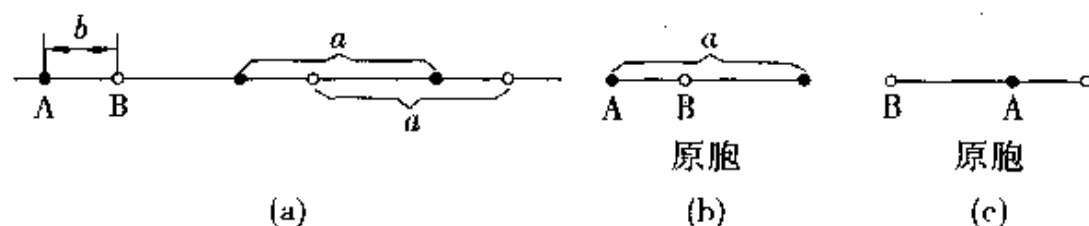


图 1-8 两种原子组成的一维复式格子

一般地，对于由 n 种原子所构成的一维晶格，每个原胞包含 n 个原子。

需要注意的是，复式格子中所说的两种原子，其含义有二：其一，基元中的两个原子化学性质不同，如图 1-8 所示情形；其二，基元中的两个原子化学性质完全相同，仅仅两个原子周围的几何环境不同，如图 1-9 所示情形。

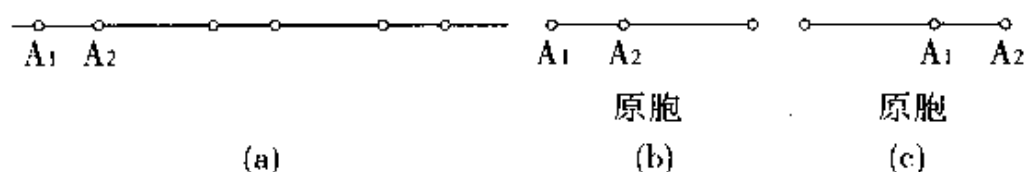


图 1-9 同种原子组成的一维复式格子

1.4 几种典型的晶体结构

布喇菲晶胞实际上是一种反映对称性的晶胞，为了使用方便起见，其选取一般应遵循下列原则：

- (1) 选取的平行六面体应能代表整个空间点阵的对称性；
- (2) 平行六面体中应有尽可能多的相等的棱边和顶角；
- (3) 平行六面体中应有尽可能多的直角；
- (4) 在满足上述条件下，选取体积最小的平行六面体。

下面我们以几种典型的晶体结构为例，来了解原胞和晶胞的选取及其基本特征。

1.4.1 简立方 (simple cubic, sc) 结构

简立方结构如图 1-10 所示。在边长为 a 的立方体的每个顶角处都有一原子占据，原胞的其它部分没有原子。原胞的三个基矢 a_1, a_2, a_3 长度相等，方向垂直，各自构成立方体的三条边，可表示为

$$a_1 = ai, \quad a_2 = aj, \quad a_3 = ak \quad (1-5)$$

从整个晶格来看，每个原子为 8 个晶胞所共有，每个晶胞平均只包含一个原子。显然简立方结构为一简单格子，或者说简立

方是一种布喇菲格子。

晶胞的体积也就是一个原子所“占”有的体积，这样的晶胞显然是最小的重复单元。所以，对简立方晶格而言，其原胞与晶胞相同。

虽然在自然界中几乎没有哪一种简单格子的晶体，其中原子按简立方来排列，却有不少复式格子的晶体可以看作是由简立方结构的子晶格套构而成的，下面将介绍的氯化铯结构即为一典型的例子。

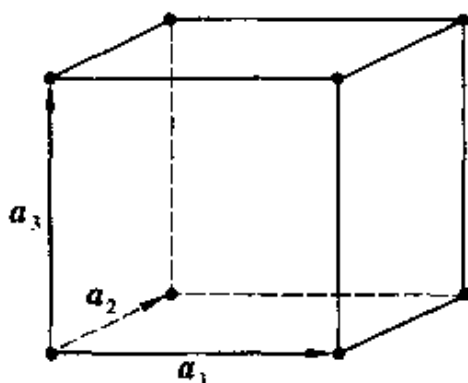


图 1-10 简立方

1.4.2 体心立方 (body-centered cubic, bcc) 结构

体心立方结构如图 1-11 所示。在体心立方晶格的晶胞中，除 8 个顶角上各配置有一个原子外，在立方体的体心上还有一个原子。对于整个晶格而言，不难看出，顶角上的原子和体心上的原子是等同的，故体心立方晶格属于布喇菲格子。

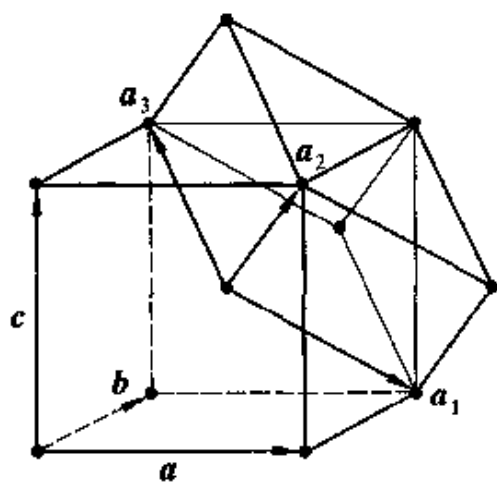


图 1-11 体心立方

由于顶角上的每个原子为 8 个相邻的晶胞所共有，只有 $1/8$ 是属于某个晶胞的，体心上的一个原子

为某晶胞所独有，故每个晶胞共含有 2 个原子 ($8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$)。

为满足原胞只包含一个原子 (基元) 的要求，通常是按照如下形式选取原胞的基矢：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

可以计算出每个原胞的体积:

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

常见的具有体心立方结构的材料还有: Li, Na, K, Rb, Cs 等金属。

1.4.3 面心立方(face-centered cubic, fcc)结构

面心立方结构如图 1-12 所示。在面心立方晶格的晶胞中, 除 8 个顶角配置有一个原子外, 在立方体的 6 个面心上各还有一个原子。对于整个晶格而言, 不难看出, 顶角上的原子和面心上的原子是等同的, 故面心立方晶格属于布喇菲格子。

由于顶角上的每个原子为 8 个相邻的晶胞所共有, 只有 $1/8$ 是属于某个晶胞的; 面心上的每个原子为相邻的两个晶胞所共有, 只有 $1/2$ 是属于某个晶胞的; 故每个晶胞共含有 4 个原子($8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$)。

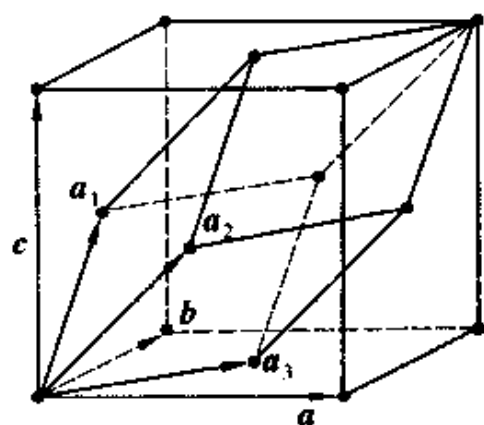


图 1-12 面心立方

为满足原胞只包含一个原子 (基元) 的要求, 通常是按照如下形式选取原胞的基矢:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j}) \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

可以计算出每个原胞的体积:

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{a^3}{4}$$

常见的具有面心立方结构的材料还有: Ag, Al, Au, Cu,

Co(β), Fe(γ), Ni(β), Pb 等金属。

【例1】 在直角坐标系中, 格点的三个坐标由数组 $n_1 n_2 n_3$ 决定。

(1) 如果 $n_i (i=1, 2, 3)$ 既可全部是偶数或者全部是奇数, 这些格点所构成的布喇菲格子是什么类型?

(2) 如果 $n_i (i=1, 2, 3)$ 之和为偶数, 结果又如何?

解 (1) 格点由位矢 $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{i} + n_2 \mathbf{j} + n_3 \mathbf{k}$ 决定。显然, $n_i (i=1, 2, 3)$ 全部是偶数的格点形成一边长为 2 的简立方。现在考虑格点 A, 它处在上述简立方的体心位置, $\mathbf{R}_A = \mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}$ 。将格点 A 沿三个轴平移 2 的整数倍就可以得到所有 $n_i (i=1, 2, 3)$ 为奇数的格点, 这些格点都在一系列简立方体的体心位置。因此, $n_i (i=1, 2, 3)$ 全为偶数或奇数的格点构成体心立方晶格。

(2) $n_i (i=1, 2, 3)$ 全部为偶数, 显然满足 $\sum_{i=1}^3 n_i = \text{偶数}$ 。因此只需考察 $n_i (i=1, 2, 3)$ 不全为偶数的格点。格点 $[110]$, $[101]$, $[011]$ 显然处在面心位置, 而其它的 $n_i (i=1, 2, 3)$ 不全为偶数的格点都可通过这三个格点沿坐标轴平移 2 的整数倍而得到, 因此这些格点构成面心立方晶格。

【例2】 以堆积模型计算由同种原子构成的同体积的体心和面心立方晶体中原子数之比。

解 (1) 设原子的半径为 R , 体心立方晶胞的空间对角线为 $4R$, 晶胞的边长为 $4R/\sqrt{3}$, 晶胞的体积为 $(4R/\sqrt{3})^3$, 一个晶胞包含两个原子, 一个原子占的体积为 $(4R/\sqrt{3})^3/2$, 单位体积晶体中原子数为 $2/(4R/\sqrt{3})^3$;

(2) 面心立方晶胞的边长为 $4R/\sqrt{2}$, 晶胞的体积为 $(4R/\sqrt{2})^3$, 一个晶胞包含四个原子, 一个原子占的体积为 $(4R/\sqrt{2})^3/4$, 单位体积晶体中原子数为 $4/(4R/\sqrt{2})^3$ 。

因此, 同体积的体心和面心立方晶体中原子数之比为 $\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right)^3/2 = 0.919$ 。

1.4.4 氯化钠(natrium chloride, NaCl) 结构

氯化钠结构如图 1-13 所示。在氯化钠晶格中, 含有两种离子: Na^+ , Cl^- , 故氯化钠结构是一种复式格子。

由于 Na^+ 和 Cl^- 各自组成一个面心立方的布喇非格子, 因而氯化钠结构可以看成是: 一个 Na^+ 的面心立方点阵和一个 Cl^- 的面心立方点阵, 沿单位立方体对角线位移一半套构而成的。它属于一种复式面心

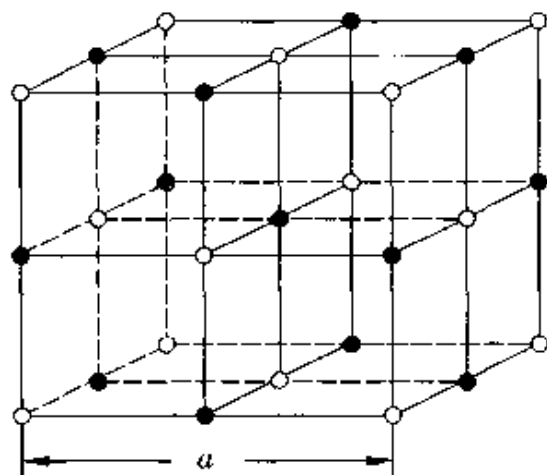


图 1-13 氯化钠结构

立方结构, 故每个晶胞共含有 4 对离子(4 个 Na^+ , 4 个 Cl^-)。

对于氯化钠结构, 为满足每个原胞中只含一个基元(即一对离子, 或说一个 NaCl 分子)的要求, 其原胞的基矢选取方法与立方晶系的面心立方结构相同。

Li , Na , K , Rb 和 F , Cl , Br , I 等元素结合的化合物晶体属于氯化钠型结构。

【例 3】 已知氯化钠是立方晶体, 其相对分子质量为 58.46, 在室温下的密度是 $2.167 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试计算氯化钠结构的点阵常数。

解 固体密度 $\rho = Zm/V$, 其中 V 是晶胞体积, Z 是晶胞中的分子数, m 为分子的质量。对于氯化钠结构, 取立方惯用晶胞, 晶胞体积 $V = a^3$, 每个立方惯用晶胞有 4 个氯化钠分子, 故 $Z = 4$ 。每个分子的质量 m 为

$$m = 58.46 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \times \frac{1 \text{ mol}}{6.02 \times 10^{23}} = 9.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

于是得到

$$a^3 = \frac{Zm}{\rho} = \frac{4 \times 9.7 \times 10^{-26}}{2.167 \times 10^3} = 17.9 \times 10^{-29} (\text{m}^3)$$

$$a = 5.63 \times 10^{-10} (\text{m}) = 0.563 (\text{nm})$$

1.4.5 氯化铯 (cesium chloride, CsCl) 结构

氯化铯结构如图 1-14 所示。在氯化铯晶格中, 含有两种离子: Cs^+ , Cl^- , 故氯化铯结构是一种复式格子。

由于 Cs^+ 和 Cl^- 各自组成一个简立方的布喇菲格子, 因而氯化铯结构可以看成是: 一个 Cs^+ 的简立方点阵和一个 Cl^- 的简立方点阵, 沿单位立方体对角线位移一半套构而成的, 它不是体心立方结构, 而是属于一种复式简立方结构。故每个晶胞共含有 1 对离子 (1 个 Cs^+ , 1 个 Cl^-)。

在氯化铯结构中, 其一个晶胞只包含一个基元 (一个 CsCl 分子), 故其晶胞即为原胞。

常见的具有氯化铯型结构的材料还有 TiBr , TiI , CuPd , $\text{AgMg} \cdots$ 。

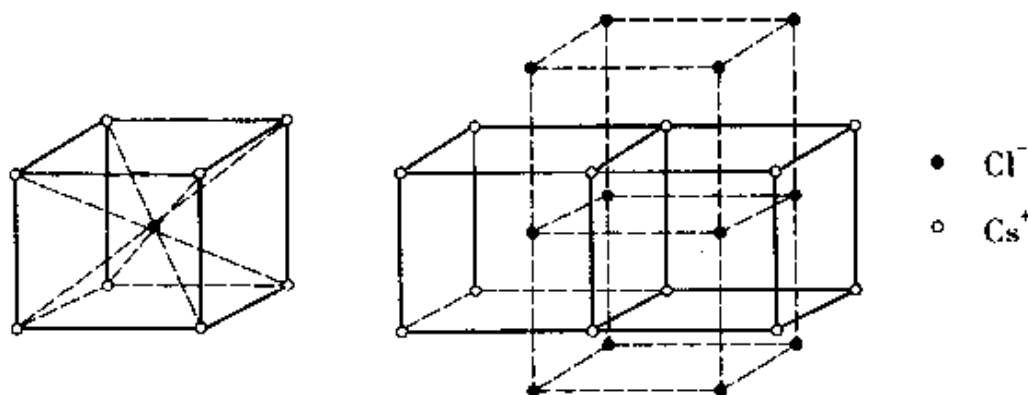


图 1-14 氯化铯结构

1.4.6 金刚石 (diamond) 结构

金刚石结构如图 1-15 所示。在金刚石结构晶格中, 虽然只含有一种原子 (C), 但仔细分析不难看出, 晶胞中体对角线 $1/4$ 处的原子与面心或顶角上的原子价键取向是不相同的, 也就是说, 金刚石结构晶格中含有两种几何环境不同的碳原子。故金刚石结构是一种复式格子。

由于两种几何环境不同 (不等同) 的碳原子各自组成一个面

心立方的布喇菲格子，因而金刚石结构可以看成是2个C的面心立方的布喇菲格子沿体对角线平移 $1/4$ 长度套构而成的，它属于一种复式面心立方结构。故每个基元含有2个C原子(1个对角线 $1/4$ 处的C原子、1个面心或顶角上的C原子)。晶胞内处在空间对角线 $1/4$ 处的4个碳原子，再加上顶角和面心处的4个碳原子，一个晶胞内包含8个碳原子(4个对角线 $1/4$ 处的C原子、4个面心或顶角上的C原子)。

重要的半导体材料硅、锗等都具有金刚石型结构。

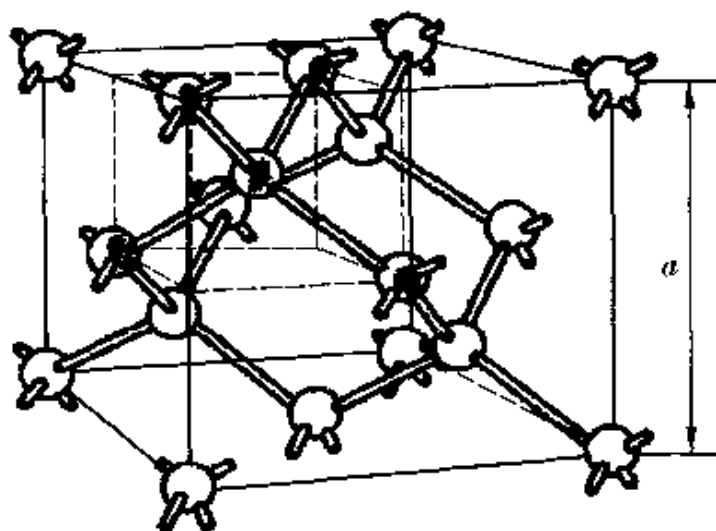


图 1-15 金刚石型结构

1.4.7 闪锌矿结构(zinc blende structure)

闪锌矿结构如图 1-16 所示。在闪锌矿结构晶格中，含有两种原子：Zn，S，故闪锌矿结构是一种复式格子。

由于 Zn 和 S 各自组成一个面心立方的布喇菲格子，因而闪锌矿结构可以看成是：一个 Zn 的面心立方点阵和一个 S 的面心立方点阵，沿单位立方体对角线位移 $1/4$ 套构而成的，它属于一种复式面心立方结构。故每个晶胞共含有 4 对原子(4 个 Zn，4 个 S)。

在闪锌矿结构晶格中，每个原子有 4 个最近邻异类原子，它们排列在一个正四面体的顶角上。应特别注意的是，闪锌矿结构

与金刚石结构很相似，但金刚石结构是由同类原子构成的，具有对称中心，而闪锌矿结构是两种原子构成的，没有对称中心。

闪锌矿结构又称立方硫化锌结构，它具有和金刚石类似的结构。许多重要的化合物半导体如砷化镓、锑化铟、磷化铟等都属于这种结构。常见的具有闪锌矿结构的晶体还有 AgI , AlP , CdS , CuCl_2 , CuF_2 , InAs , SiC , ZnSe , ZnS 等。

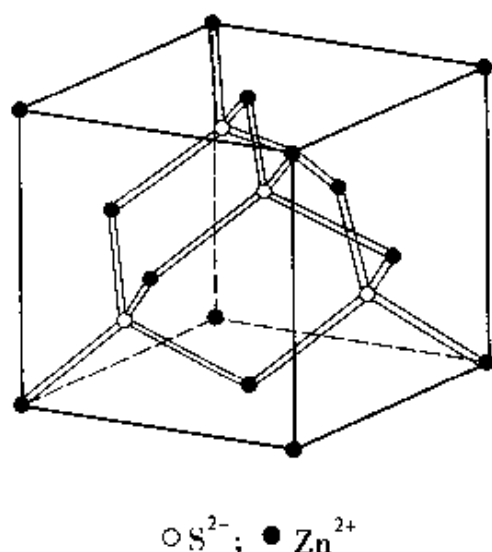


图 1-16 闪锌矿结构

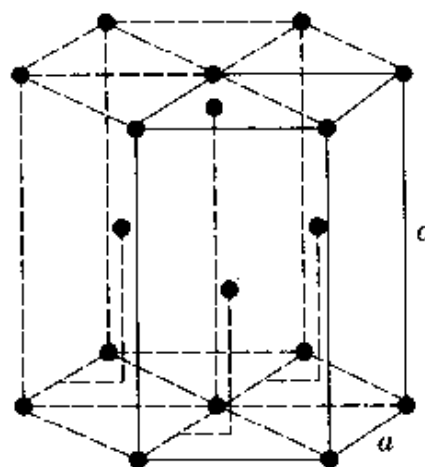


图 1-17 六角密积结构

1.4.8 六角密积(hexagonal closed-packed, hcp)结构

六角密积结构如图 1-17 所示。一类原子占据底边长为 a 、高为 c 的正六棱柱顶角，以及上下底面中心处，另 3 个原子位于中截面上(或者说，在晶胞内部半高处有 3 个共面原子)，它们在底面上的投影刚好处于各相隔一个三角形的重心位置。顶角、底心上的原子与中截面上的原子的周围情况不相同。因此，六角密积结构也是复式格子。

常见的具有六角密积结构的晶体有 Mg , Cd , Ni , Be , Zn 等金属。

1.5 晶列和晶面

由于晶体具有各向异性的特征，当研究晶体的物理性质时，通常必须标明是沿晶体的什么方向或位于什么方位的面上。为此，我们引入晶列(crystal array)和晶面(crystal plane)的概念。

1.5.1 晶列及其表示

晶格中的格点(结点)都是周期性排布在空间点阵之中的，这些结点也可以看成是分布在一系列相互平行的直线上，称这些直线上的格点为一晶列族，如图1-18所示。一族晶列应将晶体空间点阵中所有结点包括无遗。通过一个格点可以作出无数多个晶列，其

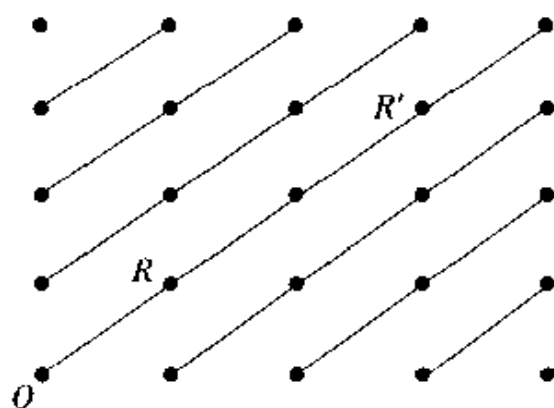


图1-18 晶列

中每个晶列都有一族完全等同的平行的晶列，点阵中应有无穷多晶列族。晶列的特征有两个：其一，每一族晶列定义了一个共同的方向，称为晶向(crystal direction)；其二，晶列上格点的周期都相同。另外，在一个平面内，相邻晶列之间的距离必定相等。

在原胞坐标系中，设 \mathbf{a}_1 ， \mathbf{a}_2 ， \mathbf{a}_3 为晶格原胞的3个基矢，取晶格中某一格点 O 为原点，则晶格中其它任一格点 R' 的位矢可以表示为：

$$\mathbf{R}_l' = l_1' \mathbf{a}_1 + l_2' \mathbf{a}_2 + l_3' \mathbf{a}_3 \quad (1-8)$$

其中， l_1' ， l_2' ， l_3' 都为整数。将 l_1' ， l_2' ， l_3' 约化为互质整数，即： $l_1':l_2':l_3' = l_1:l_2:l_3$ ，用 l_1 ， l_2 ， l_3 来表征晶列 OR' 的取向，这样的3个互质的整数称为晶列指数，记为 $[l_1 l_2 l_3]$ 。显然， l_1 ， l_2 ， l_3 或 l_1' ， l_2' ， l_3' 的数值与晶列上原子的排列周期有一定关系。按照惯例，负指数用该指数头顶上加一横来表示。

$[l_1 l_2 l_3]$ 晶列上格点的周期记为：

$$|R_l| = |l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3| \quad (1-9)$$

在晶胞坐标系中, 设 a, b, c 为晶格晶胞的 3 个基矢, 取晶格中某一格点 O 为原点, 则晶格中其它任一格点 R' 的位矢也可以表示为:

$$R' = m'a + n'b + p'c \quad (1-10)$$

式中 m', n', p' 是有理数。取 3 个互质整数 m, n, p , 使 $m:n:p = m':n':p'$, 用 m, n, p 来标示晶列 OR' 的取向, 记为 $[mnp]$ 。

应注意的是, 晶列指数 $[l_1 l_2 l_3]$ 或 $[mnp]$ 代表一族晶列, 而不是某一个特定的晶列。

由于晶格的对称性, 由对称性联系着的那些晶向只是方向不同, 但它们的周期却是相同的, 因而是等效的, 常用 $\langle l_1 l_2 l_3 \rangle$ 表示点阵中一组对称的晶向。

例如, 简立方晶格常见的晶列如图 1-19 所示。

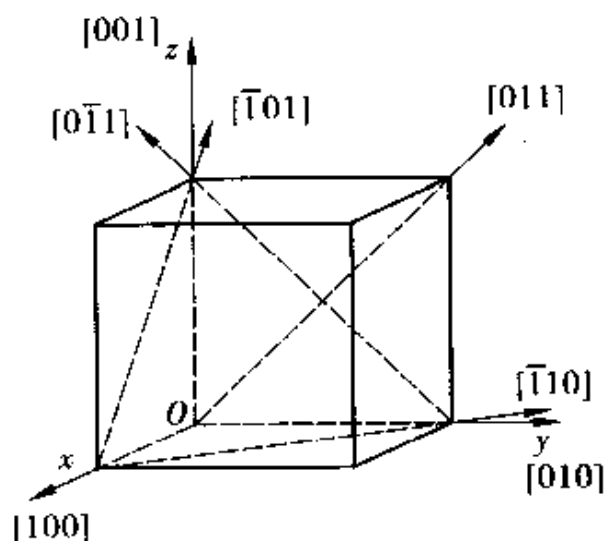


图 1-19 简立方晶格常见的晶列

其中重要的晶列如下。

(1) 简立方的轴线。

x 轴晶列为 $[100]$, $-x$ 轴晶列为 $[\bar{1}00]$;

y 轴晶列为 $[010]$, $-y$ 轴晶列为 $[0\bar{1}0]$;

z 轴晶列为 $[001]$, $-z$ 轴晶列为 $[00\bar{1}]$ 。

这 6 个方向是 6 个有对称联系的等价方向, 通常用 $\langle 100 \rangle$ 来表示。

(2) 简立方的面对角线。

Oxy 平面 $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[\bar{1}10]$, $[1\bar{1}0]$;

Oyz 平面 $[011]$, $[0\bar{1}\bar{1}]$, $[0\bar{1}1]$, $[01\bar{1}]$;

Oxz 平面 $[101]$, $[\bar{1}0\bar{1}]$, $[\bar{1}01]$, $[10\bar{1}]$ 。

这 12 个方向也是有对称联系的等价方向，通常用 $\langle 110 \rangle$ 来表示。

(3) 简立方的体对角线。

$[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[11\bar{1}]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ 。

这 8 个方向也是有对称联系的等价方向，通常用 $\langle 111 \rangle$ 来表示。

1.5.2 晶面及其表示

在晶格中同一平面上的格点构成一个晶面。由于晶格的周期性，整个晶格可以看作是由无数互相平行且等距离分布的全同的晶面构成，而晶格的所有格点将都处于这族晶面上(图 1-20)。通过晶格的任一格点可作无数取向不同的晶面，因而在晶格中存在无数取向不同的晶面族。图 1-20 的(a)和(b)就是同一晶格中两族取向不同的晶面族。显然，一个晶面族的特征有

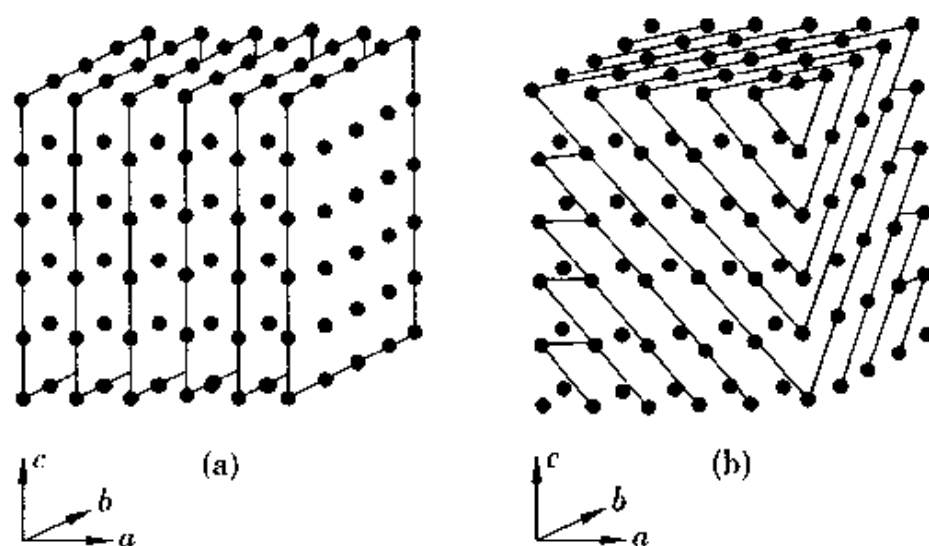


图 1-20 晶面族

二：其一，晶面的方位（每一族晶面定义了一个共同的方向）；其二，晶面的间距（晶面之间平行、等距）。

要标示一晶面族，必须说明它的空间方位。晶面的方位（法向）可以通过该面在原胞坐标系（或晶胞坐标系）3个基矢上的截距来确定。

在原胞坐标系中，设某一晶面在3个基矢 \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 方向上的截距为 r , s , t ，将其倒数 $1/r$, $1/s$, $1/t$ 约化为互质的整数 h_1 , h_2 , h_3 ，即

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h_1 : h_2 : h_3 \quad (1-11)$$

可以用 h_1 , h_2 , h_3 来表示晶面的法向，称 h_1 , h_2 , h_3 为该晶面的面指数，记为 $(h_1 h_2 h_3)$ 。最靠近原点的晶面在坐标轴上的截距为 a_1/h_1 , a_2/h_2 , a_3/h_3 。同族的其它晶面的截距为这组最小截距的整数倍。

在晶胞坐标系中，设某一晶面在3个基矢 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 方向上的截距为 r , s , t ，将其倒数 $1/r$, $1/s$, $1/t$ 约化为互质的整数 h , k , l ，即

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l \quad (1-12)$$

可以用 h , k , l 来表示晶面的法向，称 h , k , l 为该晶面的密勒指数 (Miller indices)，记为 (hkl) 。

若某一晶面在 \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} 坐标轴上的截距为 4, 1, 2，则其倒数之比为 $\frac{1}{4} : \frac{1}{1} : \frac{1}{2} = 1 : 4 : 2$ ，该晶面的密勒指数为 (142) 。

若某一截距无限大，则晶面平行于某一坐标轴，相应的指数就是零。

当截距为负数时，在指数上加一负号，如某一晶面的截距为 -2, 3, ∞ ，则密勒指数为 $(\bar{2}30)$ 。

图 1-21 给出立方晶体中一些重要晶面族的密勒指数。

立方晶体中的 6 个立方体面的密勒指数分别为 (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ 。显然，由于对称性，这

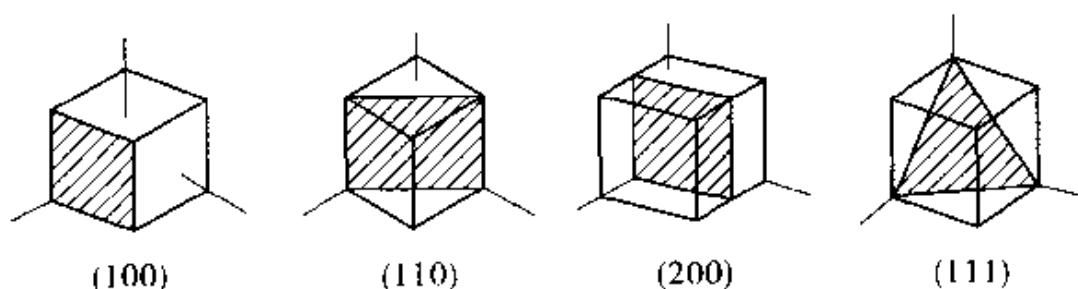


图 1-21 立方晶体中一些重要晶面

些晶面是等效的。在任何晶体中都有由对称性联系起来的等效晶面族，这些晶面族用花括号内指数表示。因此，上述立方晶体的诸等效晶面的密勒指数应为 $\{100\}$ 。

晶列指数和密勒指数相同的晶向与晶面正交。例如， $[111]$ 晶向沿着 (111) 晶面的法向，因而两者正交。一般而言，其它晶系没有这种关系。

密勒指数不仅可以用来标示晶面族，而且可以得出以下信息：其一，可以用来计算晶面族的面间距，密勒指数小的晶面族，其面间距较大，因此往往成为晶体的解理面；其二，可以用来计算不同晶面族之间的夹角。

密勒指数分别为 $(h_1 k_1 l_1)$ 与 $(h_2 k_2 l_2)$ 的晶面族的 2 个平面之间的夹角余弦为

$$\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)^{1/2} (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)^{1/2}} \quad (1-13)$$

以晶胞的基矢为参考系，给出晶向指数和晶面密勒指数的标志方法，在实际中有着重要的意义。

首先，由于基矢在晶轴方向，晶轴本身的指数就特别简单，为 $[100]$ ， $[010]$ 和 $[001]$ 。

其次，密勒指数简单的晶面也是重要的晶面，如 (100) ， (110) ， (111) 之类。这样的晶面族有较大的面间距。对于一定的品格，单位体积内格点数一定，因此，在晶面间距大的晶面上，格点(原子)的面密度必然较大，单位面积的自由能较小，因而在晶体生长过程中容易显露在表面，故这种晶面容易解理。

同时，由于原子的面密度较高，对 X 射线的散射强，密勒指

数简单的晶面族, 在 X 射线衍射中, 常被选为衍射面。在衍射照片中的浓黑斑点, 往往也与密勒指数简单的晶面族相对应。

1.6 倒易点阵

在物理学中, 一个物理问题既可以借助坐标空间来描述, 也可以借助动量空间(波矢空间)来描述。例如, 在量子力学中, 描述同一个量子态, 可以采用坐标表象, 也可以采用动量表象。根据物理问题的不同, 可酌情采用适当的表象, 使问题得以简化。

如前所述, 晶体结构的周期性, 可以用坐标空间(r 空间)的布喇菲格子进行描述。实际上, 由于在晶体中研究原子和电子的运动状态、各种微观粒子的相互作用、晶格的振动以及采用 X 射线衍射实验研究晶体结构等, 都涉及粒子(原子、分子、离子、电子等)的波动性问题, 故很有必要在晶体结构中引入波矢空间(k 空间)进行描述。

1.6.1 倒格子的定义

晶体的几何结构形成一空间点阵, 空间点阵可以由原胞的 3 个基矢 a_1, a_2, a_3 构建的坐标空间(r 空间)来描述。由这套基矢还可以定义 3 个新矢量:

$$\begin{aligned} b_1 &= 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot [a_2 \times a_3]} \\ b_2 &= 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot [a_2 \times a_3]} \\ b_3 &= 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot [a_2 \times a_3]} \end{aligned} \quad (1-14)$$

由 a_1, a_2, a_3 描述的点阵称为正点阵(或正格子, direct lattice), 其量纲为[长度], $\Omega = a_1 \cdot [a_2 \times a_3]$ 为正格子原胞的体积。正格子空间的格点(正格点)的位矢表示为: $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$, 是正格子基矢的线性组合, 称为正格矢, 式中 l_1, l_2, l_3 均

为整数。

新的基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 是不共面的, 因而定义了一个称之为倒易点阵(reciprocal lattice)(或倒格子)的新点阵。 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 称为倒易点阵的基矢。倒格子空间的格点(倒格点)的位矢表示为: $\mathbf{k}_H = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$, 是倒格子基矢的线性组合, 称为倒格矢(reciprocal lattice vectors), 式中 h_1, h_2, h_3 均为整数。

至此, 我们知道每个晶体结构有两个点阵同它联系着, 一个是正点阵, 另一个是倒点阵。

由倒格子基矢的定义, 可以得出正格子基矢与倒格子基矢之间的基本关系为

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = \begin{cases} 2\pi & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (1-15)$$

以 $\mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)$ 为基矢的格子与以 $\mathbf{b}_j (j=1, 2, 3)$ 为基矢的格子, 互为正、倒格子。每个正点阵都有一个与之相对应的倒易点阵。两组基矢正交归一的关系, 数学上体现了倒易点阵和布喇菲点阵互为傅立叶(Fourier)空间的关系。倒易点阵的量纲为 $[\text{长度}]^{-1}$, 与波矢量的量纲相同。倒格子空间实际上就是波矢(状态)空间, 用它可很方便地描述各种波的状态。

1.6.2 倒格子的性质

(1) 正格子与倒格子互为对方的倒格子。

(2) 正格矢 $\mathbf{G}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ 与倒格矢 $\mathbf{G}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 之间满足下列关系:

$$\mathbf{G}_l \cdot \mathbf{G}_h = 2\pi\mu, \mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1-16)$$

由此可得出一个重要推论: 若两矢量点积为 2π 的整数倍, 且其中一个矢量为正(倒)易点阵位矢, 则另一矢量必为倒易(正)点阵的位矢。在讨论许多问题时, 该结论十分有用。

(3) 正格子原胞体积与倒格子原胞体积之积为 $(2\pi)^3$ 。

由倒格子基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 组成的平行六面体就是倒格子原胞, 其体积为

$$\left. \begin{aligned} \Omega^* &= \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \\ \Omega \cdot \Omega^* &= (2\pi)^3 \end{aligned} \right\} \quad (1-17)$$

(4) 倒格矢 $\mathbf{G}_h = h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3$ 与正格子晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交。

如图 1-22 所示, 根据晶面指数的定义可知, ABC 是离原点最近的晶面, 矢量分析:

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

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

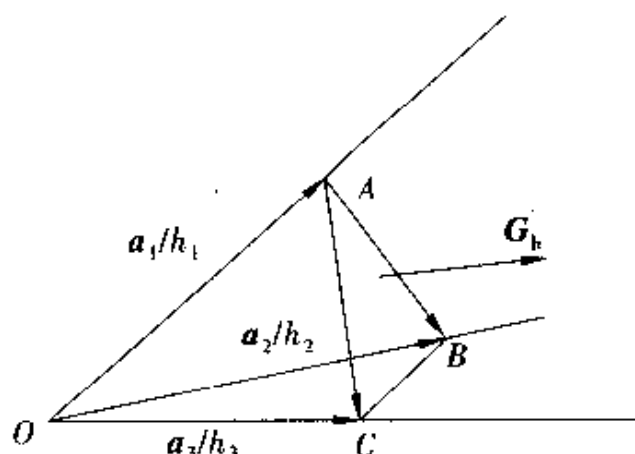


图 1-22 离原点最近的晶面

倒格矢 \mathbf{G}_h 与晶面指数为 $(h_1 h_2 h_3)$ 的晶面 ABC 正交, 也即与正格子晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 正交, 代表了晶面族的法向方向。

(5) 倒格矢的模 $|\mathbf{G}_h|$ 反比于晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 的面间距。

图 1-22 中, ABC 面是晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 中最靠近原点的晶面, 这族晶面的面间距 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 就等于原点到 ABC 面的距离。该族晶面的法向可用 \mathbf{G}_h 表示, 矢量运算, 求其面间距 (lattice plane separation distance) 如下:

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{\mathbf{a}_1}{h_1} \cdot \frac{\mathbf{G}_h}{|\mathbf{G}_h|} = \frac{\mathbf{a}_1 \cdot (h_1 \mathbf{b}_1 + h_2 \mathbf{b}_2 + h_3 \mathbf{b}_3)}{h_1 |\mathbf{G}_h|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_h|} \quad (1-18)$$

可见,知道了 G_h 就知道了晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 的法线方向和面间距,利用晶面族与倒格点的对应关系,可以给处理问题带来很多方便。

1.6.3 例题

【例4】 证明体心立方点阵的倒易点阵是面心立方点阵。反之,面心立方点阵的倒易点阵是体心立方点阵。

证明 对体心立方布喇菲点阵,其初基矢量的取法为:把原点同体心上的阵点连接起来(见图1-11)。

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z})$$

其中 a 是立方晶胞边长, \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} 是平行于立方体边的正交的单位矢量。

$$\text{初基晶胞体积 } V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

根据式(1-14)计算倒易点阵矢量

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

$$\frac{V_c}{2\pi} \mathbf{b}_1 = \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \begin{vmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{y} & \mathbf{z} \\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{2}(\mathbf{x} + \mathbf{y})$$

$$\frac{V_c}{2\pi} \mathbf{b}_2 = \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \begin{vmatrix} \mathbf{x} & \mathbf{y} & \mathbf{z} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{2}(\mathbf{y} + \mathbf{z})$$

$$\frac{V_c}{2\pi} \mathbf{b}_3 = \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \begin{vmatrix} x & y & z \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} \\ -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{vmatrix} = \frac{a^2}{2} (z + x)$$

于是有

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (x + y), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (y + z), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (z + x)$$

显然 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 正是面心立方点阵的初基矢量, 故体心立方点阵的倒易点阵是面心立方点阵, 立方晶体晶胞边长是 $\frac{4\pi}{a}$ 。

同理, 对面心立方点阵写出初基矢量

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (x + y), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (y + z), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (z + x)$$

如图 1-12 所示。

$$\text{初基晶胞体积 } V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{4} a^3$$

根据式(1-14)计算倒易点阵矢量

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (x + y - z), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (-x + y + z), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (x - y + z)$$

显然 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 正是体心立方点阵的初基矢量, 故面心立方点阵的倒易点阵是体心立方点阵, 其立方晶体晶胞边长是 $\frac{4\pi}{a}$ 。

【例 5】 一个单胞的尺寸为 $a_1 = 4\text{\AA}$, $a_2 = 6\text{\AA}$, $a_3 = 8\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 试求:

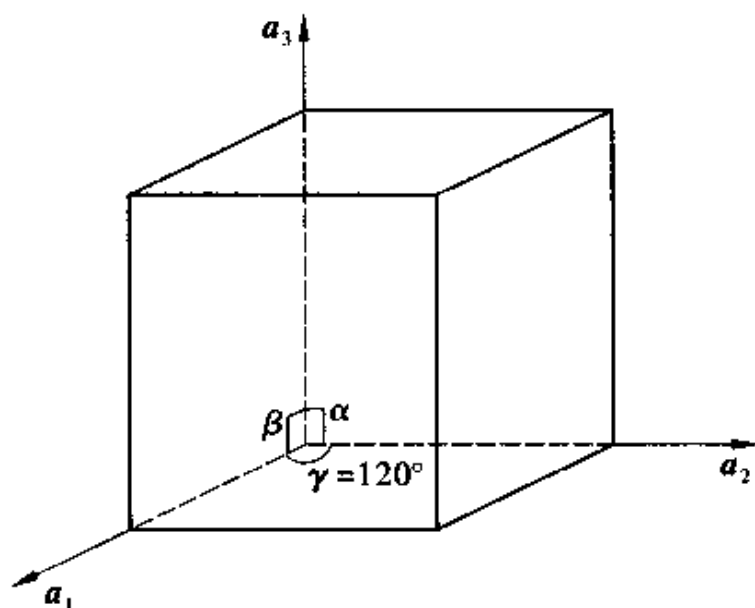
- (1) 倒易点阵单胞基矢;
- (2) 倒易点阵单胞体积;
- (3) (210) 平面的面间距。

解 (1) 画出原胞如下图所示。

写出晶体点阵原胞基矢如下:

$$\mathbf{a}_1 = 4\mathbf{x}, \quad \mathbf{a}_2 = -3\mathbf{x} + 3\sqrt{3}\mathbf{y}, \quad \mathbf{a}_3 = 8\mathbf{z}$$

晶体点阵的原胞体积为



$$V_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a_1 a_2 a_3 \sin 120^\circ = 96 \sqrt{3} (\text{\AA})^3$$

倒易点阵原胞基矢

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 = \frac{\pi}{2} \left(x + \frac{1}{\sqrt{3}} y \right)$$

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} y$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_c} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2 = \frac{\pi}{4} z$$

(2) 倒易点阵原胞体积为

$$\Omega = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{V_c} = \frac{\pi^3}{12\sqrt{3}} (\text{\AA})^{-3}$$

(3) 与晶面(hkl)垂直的最短倒易点阵矢量 $\mathbf{G}(hkl)$ 为

$$\mathbf{G}(hkl) = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 = h \left(\frac{\pi}{2} \right) x + \left(h \frac{\pi}{2\sqrt{3}} + k \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \right) y + l \left(\frac{\pi}{4} \right) z$$

$$\mathbf{G}(210) = \pi x + \left(\frac{\pi}{\sqrt{3}} + \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \right) y = \pi x + \frac{5\pi}{3\sqrt{3}} y$$

$$|\mathbf{G}(210)| = \left[\pi^2 + \left(\frac{5\pi}{3\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} = \pi \sqrt{\frac{52}{27}} (\text{\AA})^{-1}$$

$$d(210) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}(210)|} = \frac{2\pi}{\pi \sqrt{\frac{52}{27}}} = \frac{3\sqrt{3}}{\sqrt{13}} (\text{\AA})$$

1.7 晶体的宏观对称性

晶体具有自限性,一些晶体在几何外形上呈现出明显的对称分布,如立方、六角等对称。晶体的宏观对称性(macroscopic symmetry),是晶体内在结构规律性的体现,它不仅表现在晶体几何外形的规则性上,更重要的是反映在晶体的宏观物理性质上。对称性的本质是指系统中一些要素是等价的,对称性越高的系统,需要独立地表征的系统要素就越少,描述起来就越简单。对晶体对称性的研究可以定性或半定量地确定与结构有关的物理性质,且能大大简化对晶体的描述和有关计算。

如何描述和分析晶体结构的对称性?人们发现,考查图形在旋转、映射等几何变换下结构的不变性,是研究晶体对称性的一种行之有效的方法。一个晶体在经一定几何变换后,晶格在空间的分布保持不变,这一变换称为对称操作(symmetry operation)。对点阵的对称操作有三种:平移(translation)、旋转(rotation)和镜像(mirror image)。对称操作所依赖的元素叫对称元素(symmetry element),主要指晶体中的几何元素:点(对称中心、反演中心)、线(旋转轴、旋转反演轴)、面(对称面、镜面)。

为了描述晶体对称性的高低,必须寻找出它们的全部对称操作。对称操作的数目越多,晶体的对称性就越高。由于受晶格周期性的限制,与一般的几何图形不同,晶体仅具有为数不多的对称类型,且主要是由少数基本的对称操作组合而成。

在研究晶体结构时,人们视晶体为刚体,在对称操作变换中,晶体两点间的距离保持不变,在数学上称这种变换为正交变换。在研究晶体的对称性中有转动、中心反演、镜像三种正交变换。

1.7.1 三种正交变换

1.7.1.1 转动

如图 1-23 所示,使晶体绕直角坐标轴 x_1 转动 θ 角,则晶

体中的点 (x_1, x_2, x_3) 变为 (x'_1, x'_2, x'_3) 。

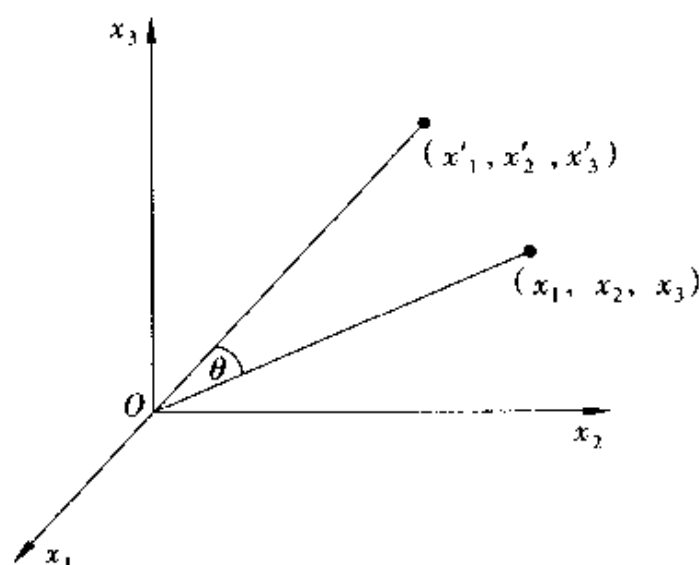


图 1-23 刚性图形的转动

变换关系用矩阵表示为

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (1-19)$$

其中, 变换矩阵 A 具体代表这一转动 (rotation about an axis) 操作。

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \quad (1-20)$$

1.7.1.2 中心反演

取中心为原点, 将任一点 (x_1, x_2, x_3) 变成 $(-x_1, -x_2, -x_3)$ 的变换称为中心反演。其矩阵表示形式为

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (1-21)$$

其中, 变换矩阵 A 具体代表这一中心反演 (inversion through a point) 操作。

$$A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1-22)$$

1.7.1.3 镜像

例如, 以 $x_1=0$ 的平面为镜面, 将任一点 (x_1, x_2, x_3) 变成 $(-x_1, x_2, x_3)$ 。这一变换称为镜像(reflection across a plane)变换, 其变换矩阵为

$$A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1-23)$$





容易验证, 以上三种变换都是正交变换。

1.7.2 晶体的基本对称操作

1.7.2.1 n 度旋转对称轴

如果晶体绕某一固定轴旋转 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 角度以后能自身重合, 则称该轴为 n 度旋转对称轴。利用晶体周期性的限制, 可以证明 n 只能取 1, 2, 3, 4, 6 共 5 个整数。就是说晶体不具有 5 度或 6 度以上的旋转对称轴。表 1-2 列出了常用的对称轴度数与对应的几何符号。几何符号一般标记在对称轴的两端。

表 1-2 对称轴度数与对应的图形符号

n (度)	2	3	4	6
符号				

1.7.2.2 中心反演

以原点 $O(0, 0, 0)$ 为中心, 将空间任一点 (x_1, x_2, x_3) 变成 $(-x_1, -x_2, -x_3)$ 的变换, 称为中心反演操作, 常用 i 来表示。中心反演的对称元素是一个点。

1.7.2.3 n 度旋转反演轴

晶体绕某一对称轴旋转 $\theta = \frac{2\pi}{n}$ 后, 再经过中心反演, 晶体能

自身重合, 则称该轴为 n 度旋转反演轴, 这是一种复合对称操作。晶体的旋转反演轴也只能取 1, 2, 3, 4, 6 共 5 个整数, 而不能有 5 度或 6 度以上的旋转反演轴。具有 n 度旋转反演轴的晶体不一定有 n 度旋转轴和中心反演的对称操作。通常用 $\bar{1}$, $\bar{2}$, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$ 表示旋转反演轴, 其中:

$\bar{1}$ 表示中心反演, 称为对称心, 常用符号 i 表示, 即有 $\bar{1} = i$;

$\bar{2}$ 对称元素是垂直于旋转轴的对称面。该种对称操作完全等价于垂直于该轴的镜像操作, 所以有 $\bar{2} = m$;

$\bar{3}$ 不是独立的基本对称操作, 它等价于 3 度旋转轴加上对称心 i , 即有 $\bar{3} = 3 + i$;

$\bar{6}$ 不是独立的基本对称操作, 它等价于 3 度旋转轴加上垂直于该轴的对称面, 即有 $\bar{6} = 3 + m$;

$\bar{4}$ 是一种独立的操作, 它不像 $\bar{3}$, $\bar{6}$ 那样可由其它的操作组合得到。

概括起来, 晶体的宏观对称操作一共有 8 种独立的基本操作: 1, 2, 3, 4, 6, i , m , $\bar{4}$ 。把这些基本对称操作组合起来, 就可以得到 32 种不包括平移的宏观对称类型。

1.7.2.4 例题分析

以立方晶系为例, 讨论其具有的对称元素。

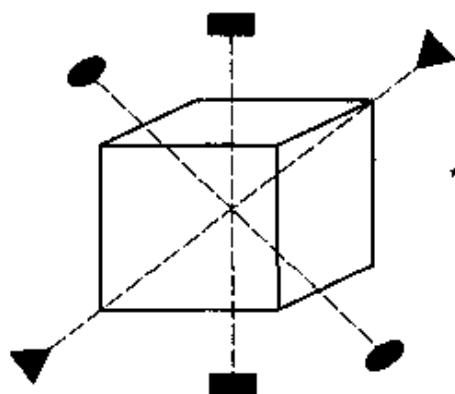


图 1-24 立方晶系的对称轴

如图 1-24 所示:

有 3 个均通过立方体的中心, 分别平行于晶轴且互相垂直的 4 度轴;

有 4 个 3 度轴，即空间对角线；

有 6 个 2 度轴，即面对角线；

有 3 个与 4 度轴垂直的对称面；

有 6 个与 2 度轴垂直的对称面；

有 1 个对称心。

还有相应的 4 度旋转反演轴、3 度旋转反演轴等，一共有 48 个对称操作。

1.8 晶体结构的分类

按照宏观对称性的不同，对晶体的空间点阵进行适当分类。晶体的空间点阵又称为布喇菲格子，可以用既反映晶格周期性、又反映晶体对称性的晶胞(布喇菲晶胞)来代表。晶胞不一定是体积最小的重复单元，一般包括几个最小重复单元，结点不仅在顶点上，而且可以在体心、面心上。晶胞的基矢都沿对称轴或沿对称面的法向方向，一般情况下，构成了晶体的斜坐标系。基矢的指向就是坐标轴的方向，坐标轴即是晶轴。晶轴上的周期就是基矢的模，称为晶格常数(lattice constant)。基矢常用 a , b , c 表示，基矢间的交角为 $\alpha = (\mathbf{b}, \mathbf{c})$, $\beta = (\mathbf{c}, \mathbf{a})$, $\gamma = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 。图 1-25 示出了基矢与基矢间的交角。

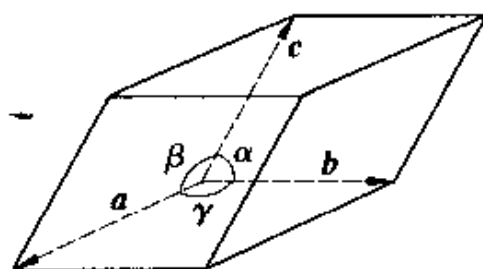


图 1-25 晶胞基矢之间的交角

根据晶胞基矢的特征，晶体可分为七大晶系，即三斜、单斜、正交、正方(四角)、立方、三角和六角晶系。按照晶胞上格点的分布特点，晶体结构又可分成 14 种布喇菲格子。表 1-3 列出了七大晶系的基本特征。图 1-26 是 14 种布喇菲格子晶胞示

意图。

表 1-3 七大晶系的基本特征

级别	晶系	晶胞特征	独有的对称性	布喇菲格子
高级	立方	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4 个 3 度轴	简单立方, 体心立方, 面心立方
中级	六角	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	1 个 6 度轴	六角
	四方	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	1 个 4 度轴	简单四方, 体心四方
	三角	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	1 个 3 度轴	三角
低级	正交	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3 个互相垂直的 2 度轴或 2 个正交的对称面	简单正交, 底心正交, 体心正交, 面心正交
	单斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \quad \beta > 90^\circ$	1 个 2 度轴或 1 个对称面	简单单斜, 底心单斜
	三斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	无对称轴, 又无对称面	简单三斜

1.9 布里渊区

布里渊区 (Brillouin zone) 是晶格振动和能带理论中常用的、十分重要的物理概念。1930 年, 布里渊 (Brillouin) 在研究能带中电子能量的时候, 发现当电子几率波的波矢 k 越过倒易格矢量的中垂面的时候, 电子能量在界面上发生不连续的变化。所以, 布里渊提出用倒易格矢量的中垂面来划分波矢空间的区域, 从而可以更清晰地分析电子的能带。

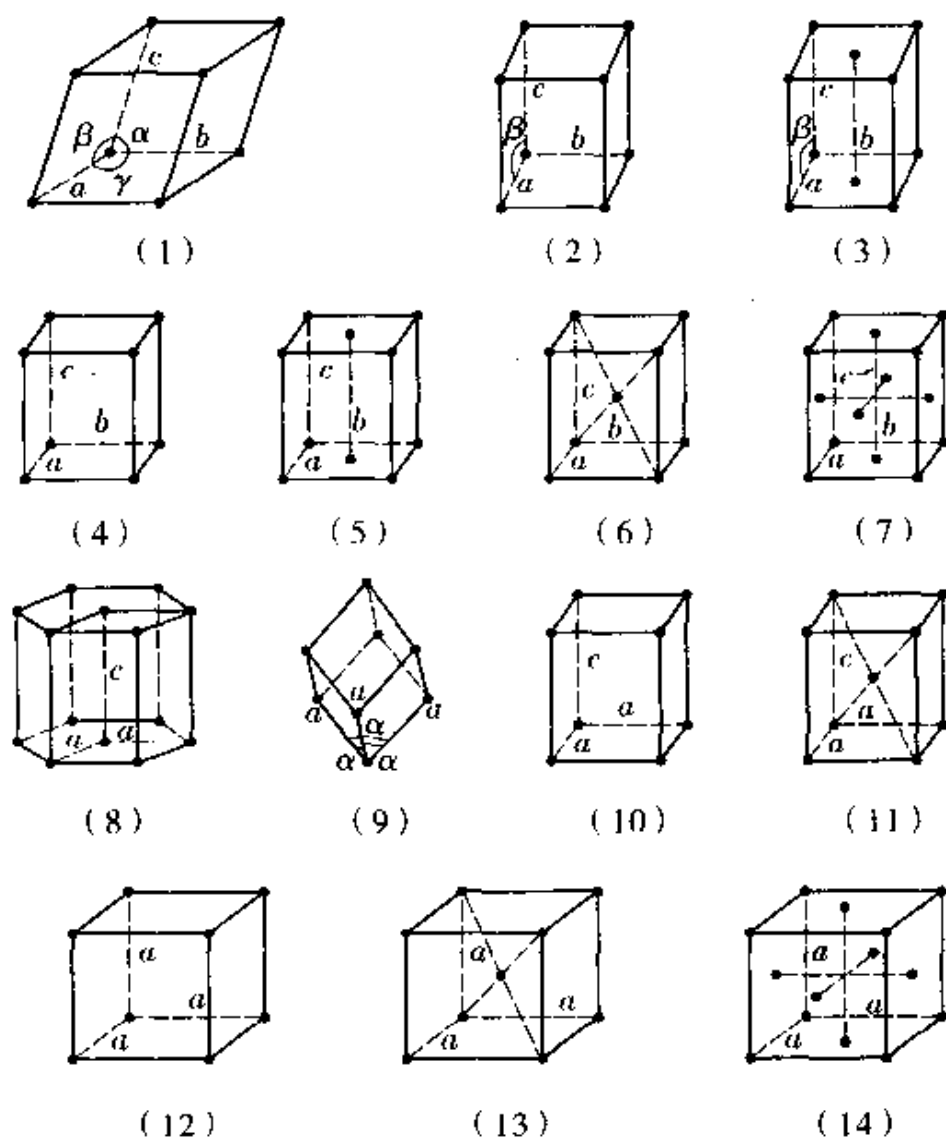


图 1-26 14 种布喇菲晶胞

1.9.1 布里渊区的概念

选取倒易点阵中任意一个格点为原点，从原点出发向周围其它格点作倒易格矢量 \mathbf{G}_{hkl} ，再作倒易格矢量的垂直平分面，这些面统称为布喇格面。布喇格面将晶格点阵的波矢空间划分为一系列的区，称为布里渊区。最靠近原点的垂直平分面所围成的区域为第一布里渊区，称为简约布里渊区 (reduced Brillouin zone, RBZ)，它就是倒易点阵的维格纳-塞茨原胞 (Wigner-Seitz primitive unit cell)。第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区

域为第二布里渊区。第一、第二布里渊区界面与再次垂直平分面围成的区域为第三布里渊区，依此类推。图 1-27 给出了二维正方晶格的布里渊区。

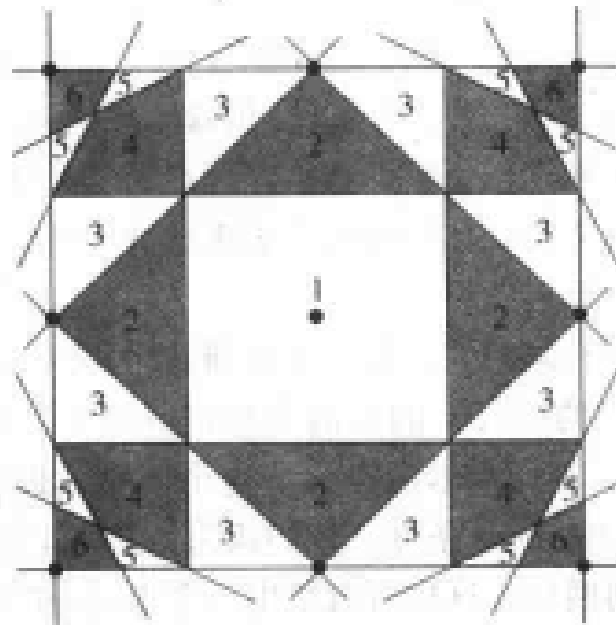


图 1-27 二维正方晶格的布里渊区

由布里渊区的构成定义可知，各个布里渊区的形状都是与原点对称的。若某布里渊区分成 n 个部分，则各部分的分布是与原点对称的。除第一布里渊区以外，其它布里渊区并不是单连通区域， n 越大，布里渊区由越多的小区域组成。任何一个布里渊区的面积(二维晶体)或体积(三维晶体)之和仍然等于倒易空间中

原胞体积 $\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ ， Ω 为正格子原胞体积。所以任何一个布

里渊区都是倒易空间中的一个原胞。简约布里渊区以外的布里渊区虽由若干块不相连的区域组成，这些区域总可以分别用适当的倒格矢平移到简约布里渊区内，而且既无空隙，也无重叠。第 n 个布里渊区必与第 $n-1$ 个布里渊区相邻，彼此有面积不为零的共同边界。由于倒格子的周期性，只需关注第一布里渊区的情况，便能得知其它布里渊区的情况。

另外，由于倒格子基矢是根据正格子基矢来定义的，所以布里渊区的形状完全取决于晶体的布喇菲格子，无论晶体是由哪种

原子组成、晶格是否相同,只要其布喇菲格子相同,其倒格子就相同,其布里渊区形状也就相同。例如,金刚石结构、NaCl 结构和闪锌矿结构的布喇菲格子都是 fcc 格子,它们的简约布里渊区的形状与 fcc 格子的相同,都是一个 14 面体。

倒易空间就是波矢空间,其中的任何一个矢量都对应于一个波矢。当入射波矢(以原点为起点)的端点落在布里渊区的每一个界面上时,必然产生反射。布里渊区在研究晶体内电子的运动时特别重要,因为当晶体中的电子表现出波动性时,它们也会在这些界面上发生反射。

如果晶体是有限大的,第一布里渊区(FBZ)还有一个重要特性,就是 FBZ 中的波矢 k 的取值个数正好等于晶体中原胞的个数。在 1912 年,玻恩和卡门研究了这个问题,提出了著名的玻恩-卡门(Born-Karman)条件。他们认为,晶格上的波 $\psi(\mathbf{r})$ 在晶体的边界具有周期性,这样可以给出一个很漂亮的波矢 k 的表达式。实际上,在 1911 年,维耳(Hermann Weyl)证明了晶体的体性质与边界条件的选定没有关系,所以后来玻恩-卡门条件在固体物理学中被广泛使用。

1.9.2 布里渊区的界面方程

从布里渊区的定义可知,布里渊区界面其实就是倒格矢 G 的垂直平分面。用 K 表示倒格空间的矢量,如果它的端点落在布里渊区界面上,它必须满足

$$K \cdot G = \frac{1}{2} |G|^2 \quad (1-24)$$

即在晶体的倒格子空间中,凡满足上式的 K 的端点的集合构成布里渊区界面,因而称上式为布里渊区的界面方程。

1.9.3 布里渊区的作法举例

1.9.3.1 一维晶格点阵的布里渊区

一维晶格点阵的基矢为 $a = ai$, 对应的倒格子基矢 $b = \frac{2\pi}{a}i$,

离原点最近的倒格矢为 b 和 $-b$ ，这些矢量的垂直平分面构成第一布里渊区，其边界为 $\pm \pi/a$ ，如图 1-28 所示。

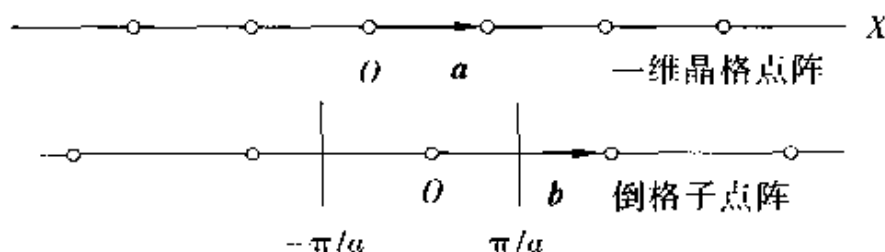


图 1-28 一维晶格点阵、倒格子点阵和第一布里渊区

1.9.3.2 二维正方结构晶格点阵的布里渊区

二维正方结构晶格点阵的基矢为 $a_1 = ai$ ， $a_2 = aj$ 。相应的倒格子基矢为： $b_1 = \frac{2\pi}{a}i$ ， $b_2 = \frac{2\pi}{a}j$ 。即倒格子点阵也是正方点阵，点阵常数为 $\frac{2\pi}{a}$ 。离原点最近的 4 个倒格点分别为 $\pm b_1$ ($h_1 = \pm 1$ ， $h_2 = 0$)， $\pm b_2$ ($h_1 = 0$ ， $h_2 = \pm 1$)。通过这 4 个矢量的中点 $\pm \frac{1}{2}b_1 = \pm \frac{\pi}{a}i$ ， $\pm \frac{1}{2}b_2 = \pm \frac{\pi}{a}j$ 分别作 4 个垂直平面，即构成第一布里渊区的边界，如图 1-27 所示。

1.9.3.3 三维简立方结构晶格点阵的布里渊区

三维简立方结构晶格点阵的基矢 $a_1 = ai$ ， $a_2 = aj$ ， $a_3 = ak$ ，原胞体积为 a^3 ，对应的倒格子基矢为： $b_1 = \frac{2\pi}{a}i$ ， $b_2 = \frac{2\pi}{a}j$ ， $b_3 = \frac{2\pi}{a}k$ 。因此，它的倒格子点阵也是简立方结构，结构常数为 $\frac{2\pi}{a}$ 。离原点最近的 6 个倒格点的倒格矢为： $\pm b_1$ ， $\pm b_2$ ， $\pm b_3$ ，它们的中点为

$$\pm \frac{1}{2}b_1 = \pm \frac{\pi}{a}i, \quad \pm \frac{1}{2}b_2 = \pm \frac{\pi}{a}j, \quad \pm \frac{1}{2}b_3 = \pm \frac{\pi}{a}k$$

过中点作垂直平分面构成第一布里渊区，这六个面围成了边长为 $\frac{2\pi}{a}$ 、体积为 $(2\pi/a)^3$ 的立方体。因此，简立方点阵的第一布里

渊区仍是简立方。

1.9.3.4 体心立方结构与面心立方结构点阵的布里渊区

按照以上原则,可以得到体心立方结构与面心立方结构的第一布里渊区,如图 1-29 所示。由图可知,体心立方结构的第一布里渊区是菱形十二面体,其体积正好是倒格子原胞的大小。面心立方结构的第一布里渊区是一个截角八面体,即是四面体,有 8 个正六边形和 6 个正方形,其体积也正好是倒格子原胞的大小。

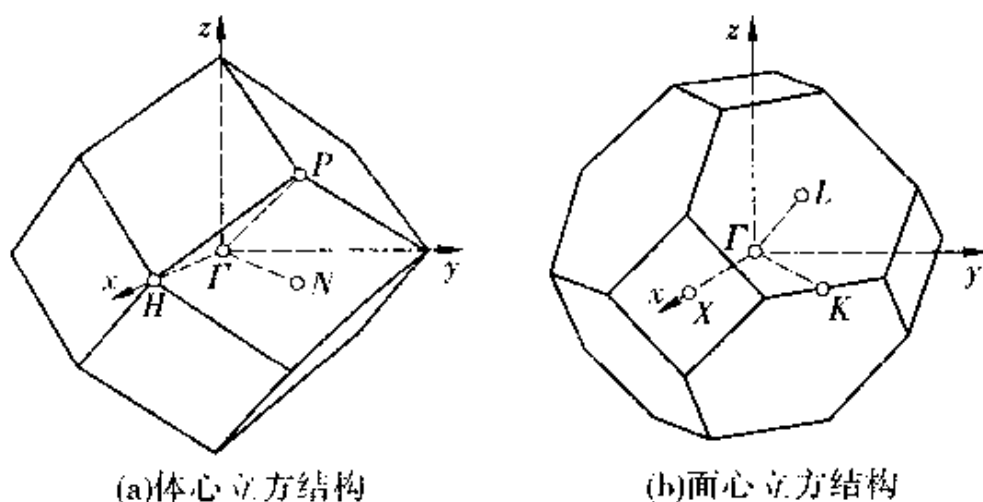


图 1-29 体心立方结构与面心立方结构的第一布里渊区

1.10 晶体的 X 射线衍射

1.10.1 晶体的 X 射线衍射研究史

1895 年,伦琴(Rontgen W C)发现 X 射线后,人们便开始考虑 X 射线的各种应用。1910 年前后,劳厄(laue M)提出:由于 X 射线的波长在 10^{-10} m 数量级,与晶体中原子间距相同,因此,可以将晶体作为 X 射线衍射(X-ray diffraction)的三维光栅。1912 年,劳厄在夫里得里希(Friedrich)和克尼平(Knipping)的协助下,终于照出了硫酸铜晶体的衍射斑,用实验验证了这一想法,并给出了正确的理论解释。劳厄因此而获得 1914 年诺贝尔物理

学奖。劳厄等发现了 X 射线通过晶体的衍射现象,同时证实了 X 射线的波动性和晶体结构的周期性,成为固体物理发展史中一个重要的里程碑。随后,布拉格父子(Bragg W H, Bragg W L)等人测定了 NaCl, KCl 的晶体结构,首次给出了晶体中原子规则排列的实验证据,从而使得 X 射线衍射方法成为表征原子三维排列状况的基本方法,从此拉开了晶体结构分析的序幕,也为固体物理学的建立奠定了坚实的实验基础。

由于 X 射线衍射是基于原子中电子的散射,当晶体中含有质量相差较大的原子时,用 X 射线衍射测定晶体结构将很困难。随后,人们又相继发展了电子衍射和中子衍射方法。由于中子衍射主要受原子核的散射,因而用中子衍射可以解决这一问题。电子衍射既受原子中电子的散射,又受到原子核的散射,散射很大,透射很弱,适用于研究薄膜和表面结构。所以电子衍射和中子衍射对于 X 射线衍射方法起着有力的补充作用。

1950 年至 20 世纪 80 年代,出现了可直接观察原子排列和晶格结构的方法,如高分辨电子显微镜、场离子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜等。

1.10.2 晶体衍射实验的三种辐射源

1.10.2.1 X 射线(X-ray)

X 射线是一种波长极短的电磁波(波长范围为 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ m),其能量 ε 与波长 λ 的关系为:

$$\varepsilon = h\nu = hc/\lambda \quad \text{或} \quad \lambda = hc/\varepsilon \quad (1-25)$$

在实验中, X 射线是由真空管阴极发射的电子被加速(在至少万伏以上的高电压下)后打在阳极的金属靶上而产生的,整个物理过程可以看成是一个逆向的光电效应——被电场加速的电子将能量传给了光子。其光子的最大能量 ε_{\max} 等于电子的能量 eV 。因而 X 射线的短波限为:

$$\lambda_{\min} = hc/\varepsilon_{\max} = hc/eV = 1.24/V(\text{nm}) \quad (1-26)$$

其中 V 以 kV 为单位。

由于 X 射线的特点是波长短、穿透力强,所以在研究物质

结构的实验中, X 射线是应用最广的一种光源。

1. 10. 2. 2 电子束 (electron beam)

根据德布洛意关系, 能量 $\varepsilon = eV$ 的电子, 其波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{(2m_e \varepsilon)^{1/2}} = \frac{h}{(2m_e \cdot eV)^{1/2}} = \frac{1.23}{V^{1/2}} (\text{nm}) \quad (1-27)$$

其中 V 以伏为单位。

在电子束的情况下, 150V 的加速电压便可产生波长为 0.1nm 的电子波。而对于 X 射线的情况, 则需 1.24kV。

由于电子波不仅受到电子的散射还要受到原子核的散射, 所以散射很强, 透射能力却很弱。因此, 电子束衍射主要用于薄膜结构的研究。

1. 10. 2. 3 中子束 (neutron beam)

根据德布洛意关系, 能量 ε 的中子, 其波长为

$$\lambda = \frac{h}{(2m_n \varepsilon)^{1/2}} = \frac{0.028}{\varepsilon^{1/2}} (\text{nm}) \quad (1-28)$$

其中 m_n 为中子质量, ε 以 eV 为单位。

可见, 对于中子束, 只需约 0.1eV 能量便可产生波长为 0.1nm 的辐射。由于中子具有磁矩, 中子与磁性晶体中的电子可以发生相互作用, 在磁性晶体结构的研究中, 中子衍射 (neutron diffraction) 是常用的方法。同时, 轻的原子, 如氢、碳等对于中子的散射也很强, 所以常用中子衍射图案来决定晶体中氢、碳的位置。

1. 10. 3 晶体的 X 射线衍射理论

1. 10. 3. 1 布拉格反射公式

当一束平行的可见光入射到光滑的固体表面时, 在满足反射角 (angle of reflection) 等于入射角 (angle of incidence) 的方向上, 可以观察到足够强的反射光。但是在 X 射线波段, 所有材料的折射率几乎都为 1, 其透射率极大而反射率极小, 因此不能期待在满足通常反射定律的条件下, 对任何入射角度都能获得足够强的反射光束。布拉格根据光的干涉理论 (interference theory) 对晶

体的 X 射线衍射提出了一个十分简单的设想。单色 X 射线从晶体中的平行于原子平面作镜面反射，虽然每个原子平面只反射很少一部分辐射，大约是人射波的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ ，但由于 X 射线有足够的穿透能力，因此有足够多的原子平面参与反射。也就是说，可以将晶体看成一组与晶体表面平行的等 Laue 间距的镜面。另一方面，由于 X 射线的波长正好与晶体中一组平行原子面的面间距相当，当来自这些原子面的反射发生相长干涉时，就能获得足够强的衍射光束，如图 1-30 所示。在衍射过程中，只要入射粒子与出射粒子的能量基本相同，就可以认为是弹性散射过程。在弹性散射下，X 射线波长在反射前后保持不变，即 $\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{2\pi}{|k'|}$ 。

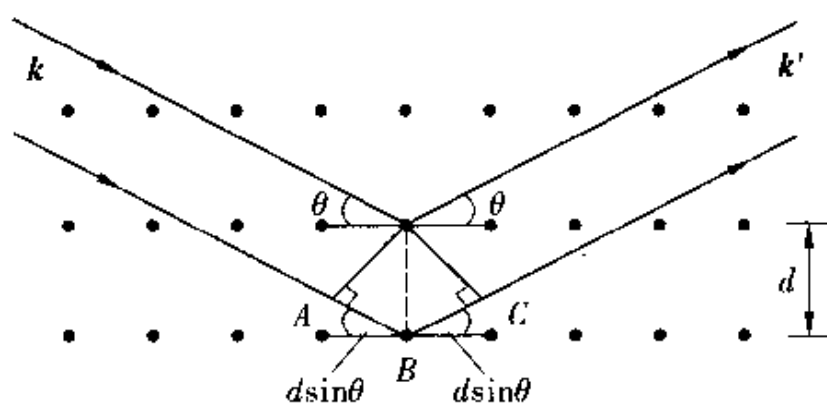


图 1-30 布拉格衍射

假设晶格点阵的平面间距为 d ，入射和反射 X 射线束均位于纸平面内。若辐射源为单色的，且和观察点以及和晶体间的距离都远大于晶体的线度，入射线和散射线都可看成是平行光线。相邻两原子平面间的反射线的光程差为 $2d\sin\theta$ ，其中 θ 是从反射平面开始度量的。当光程差是波长 λ 的整数倍时，来自两相邻平面的辐射线之间就发生相长干涉，即有

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1-29)$$

这就是著名的布拉格公式 (Bragg's equation)，其中 n 是衍射级数。它表示同一族晶面在不同入射角下的衍射。由布拉格公式可知，对波长一定的入射 X 射线，晶面族的反射是有选择性的，即

只有入射角满足式(1-29)的条件时,才能在按反射定律的方向上观察到衍射辐射。布拉格定律是点阵周期性所导致的结果。布拉格公式是一个十分简单而又十分有用的公式,但是它只能给出衍射加强的条件,而不能给出衍射强度的分布,镜面反射的物理图像也不够清楚。

1.10.3.2 劳厄方程

布拉格定律尽管简单明了,然而物理模型毕竟过于简单。在实际情况下,衍射条件不仅和面间距有关,还和晶面上原子的分布及种类有关。劳厄方程(Laue's equation)考虑了更为普遍的情况。

(1) 坐标空间的劳厄方程。如图1-31所示,设晶体为由一种原子组成的简单布喇菲格子,取格点 O 为原点,晶格中任一格点 A 的位矢为

$$\mathbf{R}_1 = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1-30)$$

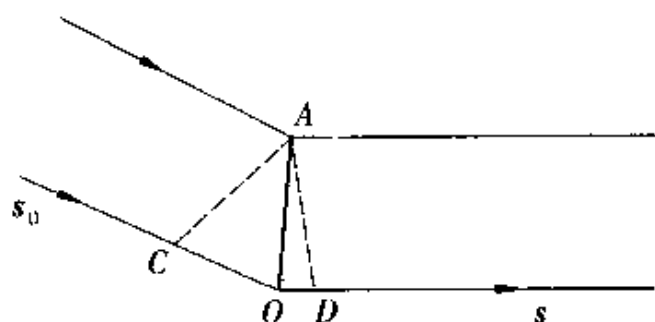


图1-31 X射线衍射的劳厄公式

设 s_0 和 s 分别为入射线和衍射线方向上的单位矢量,两者的光程差为

$$\Delta = CO + OD = -\mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{s}_0 + \mathbf{R}_1 \cdot \mathbf{s} = \mathbf{R}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) \quad (1-31)$$

如果辐射是单色的,则衍射加强的条件为:

$$\mathbf{R}_1 \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \mu \lambda \quad (\mu \text{ 为正整数}) \quad (1-32)$$

该式即为坐标空间的劳厄方程的表达式。

(2) 倒易空间的劳厄方程。倒易空间中一个阵点是和晶格中一族晶面对应的,所以在倒易空间中表示出衍射加强的条件是更有意义的。

由于

$$\mathbf{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s}_0, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{s} \quad (1-33)$$

代入上述方程, 可得

$$\mathbf{R}_1 \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) = 2\pi\mu$$

根据正点阵与倒易点阵位矢之间的关系, $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ 必为倒易空间中的位置矢量, 可令

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = n\mathbf{G}_h = n(h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3) \quad (1-34)$$

其中 n 为正整数, 称为衍射级数, $(h_1h_2h_3)$ 是晶面指数, (nh_1, nh_2, nh_3) 称为衍射面指数。该方程与坐标空间的劳厄方程是等价的, 决定了出现衍射极大方向的条件, 称作倒易空间中的劳厄方程, 或称劳厄条件。实质上它是光子在周期结构中传播时动量守恒的体现。光子将动量 $\hbar\mathbf{G}_h$ 转移给了晶体, 由于晶体质量太大, 以致观察不到晶体的平动。其意义为: 在与入射波矢相差一个或几个倒易位矢的衍射波矢方向上, 将出现衍射极大。如用感光胶片观察, 将得到一明锐的斑点。

由劳厄方程可以直接推导出布拉格反射公式, 两者是一致的。因此还可以将劳厄条件理解为: \mathbf{k} 可以认为是 \mathbf{k}_0 经过晶面 $(h_1h_2h_3)$ 反射而成。衍射极大的方向(\mathbf{k} 的方向)恰是晶面族的反射方向。这样, 衍射加强条件就转化为晶面的反射条件。由此可以得出结论: 当衍射线对于某一晶面族来说恰好为光的反射方向时, 此衍射方向就是衍射加强的方向。

1.10.4 晶体 X 射线衍射的实验方法

在用 X 射线分析晶体结构时, 如果采用单色 X 射线、固定不动单晶体, 由于在倒易空间中, \mathbf{G}_h 是一组分立的矢量, 不能连续取值, 从劳厄方程(或布拉格公式)容易看到, X 射线的入射角受到了严格的制约(即入射波矢 \mathbf{k} 被固定), 满足劳厄方程的衍射线很少, 也就很难观察到衍射峰, 往往不足以分析晶体的结构。

如果希望在实验上容易看到布拉格峰, 我们必须放松固定 \mathbf{k}

的限制,通常采取一些特别的措施,或变化 k 的大小(改变 X 射线的波长),或变化 k 的方向(X 射线对晶体的人射方向),来获得足够强的衍射条纹或衍射斑点。

引入厄瓦德球(Ewald structure, 反射球)作为辅助工具,有助于我们了解各种 X 射线衍射的实验方法,并根据观察到的衍射斑去推断晶体的结构特征。

如图 1-32 所示,在倒空间取一倒结点为原点 O ,以入射波矢 k 的始端 C 为球心、让 k 的终端落在 O 点、入射波矢的大小 $|k| = \left| \frac{2\pi}{\lambda} \right|$ 为半径画一个球。当倒点阵和入射波矢一定时,只能画出唯一的一个球,称为厄瓦德(Ewald)球。如果除了原点 O 外,还有一些其它的倒格点刚好落在球面上,将存在一些 k' ,满足劳厄方程: $k' - k = G_h$,也就是说,存在一些来源于垂直于 G_h 的点阵的布拉格反射,在 k' 的方向 CP 上可观察到衍射峰。

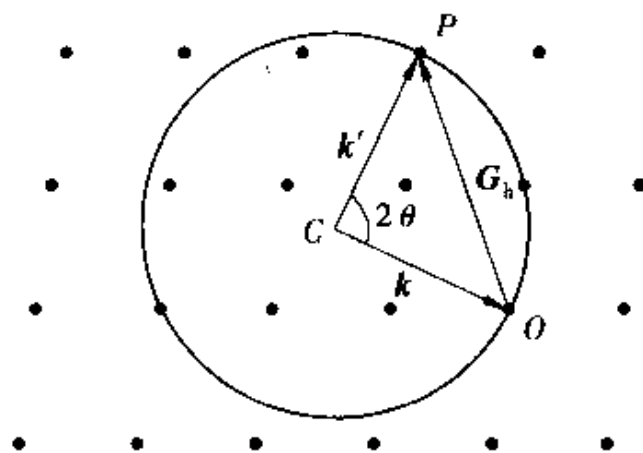


图 1-32 厄瓦德球构造示意图

分析厄瓦德(Ewald)球,还可得出如下结论:

(1) 由于点阵原点 O 总是处在厄瓦德球面上,亦即该初始的射线恒存在,它相当于倒格矢 $G_h = 0$ 的情形,即反射波矢 k' 方向与入射波矢 k 方向重合。

(2) 如果入射波矢 k 的方向与所提供的晶轴方向一致,则衍射图样将显示出晶体所具有的对称性质。在结构分析中,常常用这个结果来判定晶体的取向。

然而,一般而言,其它倒格点落在球面的机会很小,如不进行特殊处理,往往观察不到衍射峰。下面介绍三种常用的 X 射线衍射的实验方法。

1.10.4.1 劳厄法

劳厄法(Laue method)是采用非单色(连续)X 射线(波长范围在 $\lambda_0 \sim \lambda_1$ 内),投射到固定不动的单晶体样品上,其衍射图样呈现在平面底片上的一种分析晶体结构的实验方法。如图 1-33 所示,因为入射波矢 k 的大小在一定范围连续变化,可以作无数个厄瓦德球,其中,最小波长限 λ_0 对应的厄瓦德球半径最小,最大波长限 λ_1 对应的厄瓦德球半径最大,对应于 $\lambda_0 \sim \lambda_1$ 之间任一波长的厄瓦德球半径介于这两个反射半径之间,所有厄瓦德球的球心都在入射线方向上。所以在由 $k_0 = \frac{2\pi e_n}{\lambda_0}$ 和 $k_1 = \frac{2\pi e_n}{\lambda_1}$ 所构造的厄瓦德球面之间的区域内(图中阴影部分),任何一个倒格点必落在某个厄瓦德球面上,由它们决定的布拉格反射将被观察到。只要波长间隔足够宽,满足劳厄条件的晶面族就足够多,就会有足够多的衍射峰存在。

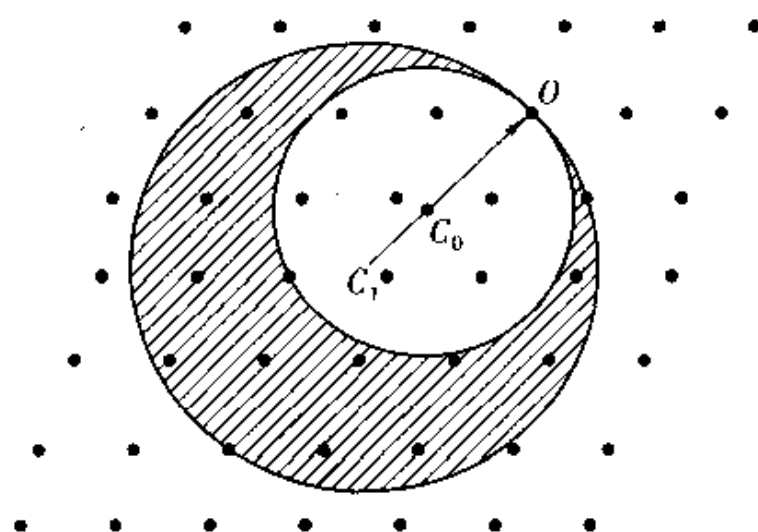


图 1-33 劳厄原理示意图

由晶体出射的衍射线束在底片上形成一系列斑点,称为劳厄斑点。所有的劳厄斑点构成了晶体 X 射线衍射图样(diffraction pattern)。劳厄斑点(Laue speckle)与倒格点一一对应,劳厄斑点

的分布反映出倒格点的分布。倒格矢是晶体相应晶面的法线方向，晶格的对称性与倒格子的对称性相对应。当 X 射线入射方向与晶体的某对称轴平行时，劳厄斑点的对称性即反映出晶格的对称性。但该方法也存在一些问题，即可能同时有许多波长对同一晶面都满足劳厄方程，在衍射图样上是同一点，造成分析上的困难。因此，劳厄法不宜用来确定晶格常数 (crystal constant)，而特别适用于确定晶体的对称性、确定晶体的取向。

1.10.4.2 旋转晶体法

旋转晶体法 (rotating crystal method) 是采用单色 X 射线 (就是固定 k 的大小)，通过旋转晶体来改变 X 射线相对于晶体的入射角 (相当于改变 k 的方向)，来分析晶体结构的一种实验方法。

如图 1-34 所示，由于实际入射波矢 k 的大小和方向不变，所以只有一个厄瓦德球，且厄瓦德球在 k 空间是固定的。当晶体绕某轴旋转时，由晶体正点阵所确定的倒点阵也绕同一对称轴旋转，每一个倒格点的轨迹是一个以旋转轴为中心、在垂直于转轴的平面上的圆。只要圆与固定的厄瓦德球相交，就意味着有倒格点落在厄瓦德球面上，布拉格反射将发生。这样便可使一系列晶面族相继满足劳厄条件而产生衍射。若将胶片卷成以转轴为轴的圆筒 (筒形衍射屏)，感光处理后再将胶片展开，胶片上将有一系列衍射斑点形成垂直于转轴且互相平行的直线，即所谓层线。照片上这些层线的间距与晶体基矢 (即晶格常数) 有着简单的比例关系。转动单晶法适用于决定晶格点阵的基矢和原胞。

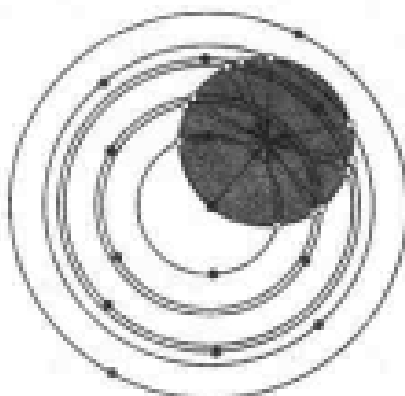


图 1-34 旋转晶体法的厄瓦德作图

1. 10. 4. 3 粉末法

粉末法 (powder method) 是采用平行单色 X 射线 (k 固定), 样品为单晶粉末或多晶样品, 来分析晶体结构的一种实验方法, 它又称为德拜法。由于样品通常采用多晶体块或单晶粉末, 所以样品中包含着数目极多的细小单晶, 晶粒存在各种可能的取向。当入射的 X 射线与样品相遇时, 对于每一组晶面族, 总有众多小单晶处于适合反射条件的位置上, 从而衍射线形成一系列以入射方向为轴的圆锥面。这些圆锥面和圆筒状底片相交, 形成一系列的弧线段, 如图 1-35 所示。

由于粉末法采用的样品是由无数细小晶粒作无规则排列而成的, 相当于一个单晶体在坐标保持不动的情况下绕各种可能的方向转动, 从而形成无数个倒格子点阵。由此可见, 粉末法与旋转晶体法非常相似。粉末法常用于确定晶格常数、确定合金的相及研究相变等。

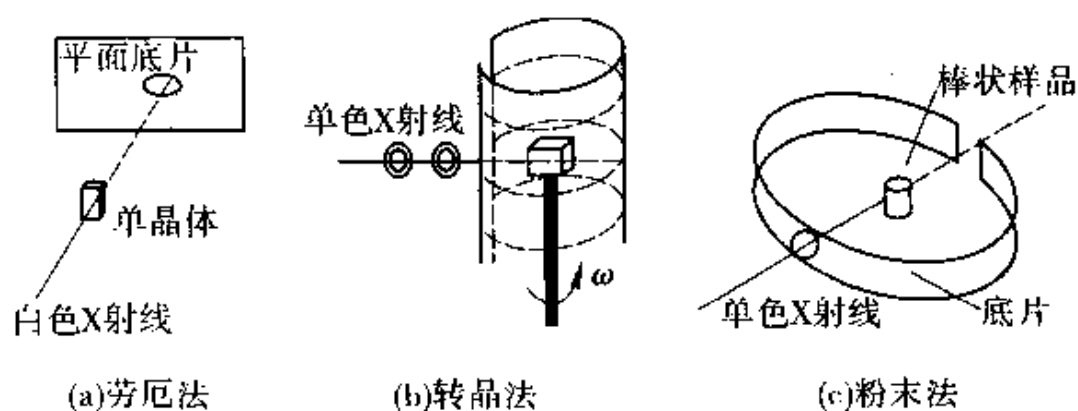


图 1-35 劳厄法、转晶法和粉末法示意图

【例题】用波长为 1.5405\AA 的 X 光对钽金属粉末做衍射分析, 测得布拉格角大小为序的 5 条衍射线, 见表 1-4。

表 1-4

序号	1	2	3	4	5
$\theta(^{\circ})$	19.611	28.136	35.156	41.156	47.769

已知钽金属为体心结构, 求:

(1) 衍射晶面族的晶面指数;

(2) 晶格常数 a 。

解 (1) 对于立方晶体, 晶面族 (hkl) 的面间距 $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, 布拉格反射公式 $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, 则 $\sin\theta = \frac{\lambda}{2a} \times \sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}$ 。

可见 $\sin\theta$ 与衍射面指数的平方和的平方根成正比。由已知条件可知

$$\sin 19.611^\circ : \sin 28.136^\circ : \sin 35.156^\circ : \sin 41.156^\circ : \sin 47.769^\circ \\ = 1 : 1.4050 : 1.7156 : 1.9608 : 2.2061$$

对于体心立方晶系, 衍射面指数的和 $n(h+k+l)$ 为偶数出现衍射极大。因此, 对衍射角由小到大排列的衍射晶面族是 (110) , (200) , (121) , (220) , (310) , 而

$$\sqrt{1^2 + 1^2 + 0} : \sqrt{2^2 + 0 + 0} : \sqrt{1^2 + 2^2 + 1^2} : \sqrt{2^2 + 2^2 + 0} : \\ \sqrt{3^2 + 1^2 + 0} = 1 : 1.414 : 1.732 : 2.00 : 2.236$$

从各衍射角的正弦之比与衍射面指数的平方和的平方根之比可以看出, 二者比值是十分接近的。存在的小小偏差, 可能是测量误差所致。因此, 对应布拉格角大小为序的 5 条衍射线的衍射晶面族是 (110) , (200) , (121) , (220) , (310) 。

(2) 将 $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$, $\theta = 19.611^\circ$, $(nh, nk, nl) = (110)$ 代入 $\sin\theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{(nh)^2 + (nk)^2 + (nl)^2}$, 得到钽金属的晶格常数 $a = 3.246 \text{ \AA}$ 。

1.11 原子散射因子、几何结构因子

劳厄方程或布拉格方程只考虑了晶格格点的周期性排列所产生的结果, 它没有涉及组成晶体的原子和原胞的具体性质, 没有涉及衍射条纹的强度问题。当晶格点阵基元中原子的种类不同时, 要考虑不同原子对 X 射线的散射能力——原子形状因子。

当晶格点阵基元中原子数大于1时，由于来自同一原胞中各个原子的散射波之间存在干涉，原胞中原子的分布不同，其散射能力也就不同，因而还必须考虑原胞中不同位置的原子对X射线的散射能力——几何结构因子。

1.11.1 原子散射因子

晶体对X射线的衍射可以归结为晶体内每个原子对X射线的散射，而原子的散射又是原子内每个电子对X射线的散射。由于X射线的波长与原子的线度具有相同的数量级，原子的电子分布在一定区域内，因此，原子内不同部位的电子云与X射线的散射波之间存在相位差。原子的总散射波的强度与各散射波的相位差有关，不同的原子，电子云的分布情况不同，原子的散射能力也就不同。在求原子的散射振幅时，应该考虑到各部分电子云的散射波之间的互相干涉。

因此，把不同原子散射特性的差异归结为各原子的散射因子(atomic scattering factor)不同。原子散射因子的定义为：原子内所有电子在某一方向引起的散射波的振幅的几何和，与某电子在该方向上引起的散射波的振幅之比。

由于电子数目和分布的情况不同，不同原子的散射因子各不一样。如果通过实验知道了散射因子，就可以反过来得出电子在原子内的分布情况了。

1.11.2 几何结构因子与消光现象

劳厄方程给出的是晶格格点的散射波相互干涉的结果。但对带基元的格子，每个格点可能不仅只是一个原子，而且可能是包含多个原子的原胞。各个格点的散射波强度，与原胞中各个原子的散射波有关。原胞中的原子数目、原子种类及原子位置分布不同，原胞的散射能力就不同。几何结构因子(geometrical structure factor)的定义是：原胞内所有原子在某一方向上引起的散射波的总幅度与一个电子在该方向上引起的散射波的幅度之比。它反映

了原胞中原子的分布及原子种类对散射强度的影响。

若满足劳厄方程, 则各原胞的散射光在 k 方向是相干加强的, 但若同时几何结构因子为零, 表示各个原胞沿该方向散射光强为零。零光强波的叠加仍然为零, 也就是说, 由劳厄方程所允许的衍射极大并不出现, 这种现象叫消光现象。

【小结】

1. 根据组成粒子在空间排列的有序度和对称性, 固体可以分为晶体、非晶体和准晶体三类。

2. 晶体的特征: 长程有序、自限性、晶面角守恒定律、有理指数定律、解理性、各向异性、最低内能性、固定的熔点、对称性、均匀性。

3. 密堆积、配位数与致密度: 晶体中粒子排列的紧密程度, 可以用粒子周围最近邻的粒子数来表征, 这个数称为配位数。最紧密的堆积称为密堆积。密堆积结构也有两种: 一种为六方密堆积, 另一种为立方密堆积。把原子看作刚球时, 致密度等于晶胞内原子所占总体积与晶胞体积的比率。

4. 空间点阵学说: 认为晶体内部微观结构可以看成是由一些相同的点子, 在三维空间作周期性无限分布所构成的系统, 其中的所有格点是等价的, 这些格点的总体称为布喇菲点阵。点阵学说借助于格点、基元、基矢、原胞等概念来描述晶体内部微观结构, 是对实际晶体结构的一个数学抽象, 反映了晶体结构的周期性, 它是晶体几何学中最重要概念之一。空间点阵与晶体结构的逻辑关系是:

$$\langle \text{点阵} \rangle + \langle \text{基元} \rangle = \langle \text{晶体结构} \rangle$$

5. 几种典型的晶体结构: 简立方结构、体心立方结构、面心立方结构、氯化钠结构、氯化铯结构、金刚石结构、闪锌矿结构、六角密积结构。

6. 晶列及其表示: 晶列的特征有两个: 其一, 每一族晶列

定义了一个共同的方向，称为晶向；其二，晶列上格点的周期都相同，可以用3个互质的整数来表示晶列的方向，称为晶列指数，记为 $[l_1 l_2 l_3]$ 。

7. 晶面及其表示：在晶格中同一平面上的格点构成一个晶面。一个晶面族的特征有两个：其一，晶面的方位；其二，晶面的间距。

在原胞坐标系中，可以用 h_1, h_2, h_3 来表示晶面的法向，称 h_1, h_2, h_3 为该晶面的面指数，记为 $(h_1 h_2 h_3)$ 。

在晶胞坐标系中，可以用互质的整数 h, k, l 来表示晶面的法向，称 h, k, l 为该晶面的密勒指数(Miller indices)，记为 (hkl) 。

8. 正格子与倒格子：每个晶体结构有两个点阵同它联系着，一个是正点阵，另一个是倒点阵。正格子基矢与倒格子基矢之间的基本关系为

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = \begin{cases} 2\pi & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

两组基矢正交归一的关系，数学上体现了倒易点阵和布喇菲点阵互为傅立叶空间的关系。倒易点阵的量纲为 $[\text{长度}]^{-1}$ ，与波矢量的量纲相同。倒格子空间实际上就是波矢(状态)空间，用它可很方便地描述各种波的状态。

9. 对称操作与对称元素：一个晶体在经一定几何变换后，晶格在空间的分布保持不变，这一变换称为对称操作。对点阵的对称操作有三种：平移、旋转和镜像。对称操作所依赖的元素叫对称元素，主要指晶体中的几何体：点(对称中心、反演中心)、线(旋转轴、旋转反演轴)、面(对称面、镜面)。

10. 晶体的基本对称操作： n 度旋转对称轴、中心反演、 n 度旋转反演轴。概括起来，晶体的宏观对称操作一共有8种独立的基本操作： $1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}$ 。把这些基本对称操作组合起来，就可以得到32种不包括平移的宏观对称类型。

11. 晶体结构的分类：基矢间的交角为 $\alpha = (\mathbf{b}, \mathbf{c}), \beta = (\mathbf{c},$

\mathbf{a}), $\gamma = (\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 。根据晶胞基矢的特征, 晶体可分为七大晶系, 即三斜、单斜、正交、正方(四角)、立方、三角和六角晶系。按照晶胞上格点的分布特点, 晶体结构又可分成 14 种布喇菲格子。

12. 布里渊区: 选取倒易点阵中任意一个格点为原点, 从原点出发向周围其它格点作倒易格矢量 \mathbf{G}_{hkl} , 再作倒易格矢量的垂直平分面, 这些面统称为布喇格面。布喇格面将晶格点阵的波矢空间划分为一系列的区, 称为布里渊区。最靠近原点的垂直平分面所围成的区域为第一布里渊区, 称为简约布里渊区, 它就是倒易点阵的维格纳-赛茨原胞。第一布里渊区界面与次远垂直平分面所围成的区域为第二布里渊区。第一、第二布里渊区界面与再次远垂直平分面围成的区域为第三布里渊区, 依此类推。

13. 布拉格反射公式: $2d\sin\theta = n\lambda$ 。由布拉格公式可知, 对波长一定的人射 X 射线, 晶面族的反射是选择性的, 即只有入射角满足式(1-29)的条件时, 才能在按反射定律的方向上观察到衍射辐射。

14. 晶体 X 射线衍射的三种常用的实验方法: 劳厄法、旋转晶体法、粉末法。

15. 原子散射因子: 当晶格点阵基元中原子的种类不同时, 要考虑不同原子对 X 射线的散射能力——原子形状因子: 原子内所有电子在某一方向引起的散射波的振幅的几何和, 与某电子在该方向上引起的散射波的振幅之比。

16. 几何结构因子: 当晶格点阵基元中原子数大于 1 时, 由于来自同一原胞中各个原子的散射波之间存在干涉, 原胞中原子的分布不同, 其散射能力也就不同, 因而还必须考虑原胞中不同位置的原子对 X 射线的散射能力——几何结构因子: 原胞内所有原子在某一方向上引起的散射波的总幅度与一个电子在该方向上引起的散射波的幅度之比。

习题

1. 解理面是面指数低的晶面还是面指数高的晶面? 为什么?

2. 在晶体衍射中,为什么不能用可见光?
3. 高指数的晶面族与低指数的晶面族相比,对于同级衍射,哪一晶面族衍射光弱?为什么?
4. 利用刚性原子球堆积模型,计算以下各结构的致密度分别为:
 - a) 简立方: $\pi/6$;
 - b) 体心立方: $\sqrt{3}\pi/8$;
 - c) 面心立方: $\sqrt{2}\pi/6$;
 - d) 六角密积: $\sqrt{2}\pi/6$;
 - e) 金刚石: $\sqrt{3}\pi/16$ 。
5. 与晶列 $[l_1 l_2 l_3]$ 垂直的倒格面的面指数是什么?
6. 一晶体原胞基矢大小 $a = 4 \times 10^{-10} \text{m}$, $b = 6 \times 10^{-10} \text{m}$, $c = 8 \times 10^{-10} \text{m}$, 基矢间夹角 $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。试求:
 - (1) 倒格子基矢的大小;
 - (2) 正、倒格子原胞的体积;
 - (3) 正格子(210)晶面族的面间距。
7. 设有一简单格子,它的基矢分别为: $\mathbf{a}_1 = 3\mathbf{i}$, $\mathbf{a}_2 = 3\mathbf{j}$, $\mathbf{a}_3 = 1.5(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$ 。试求:
 - (1) 倒格子基矢的大小;
 - (2) 正、倒格子原胞的体积;
 - (3) $[111]$ 晶列与 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 晶列之间的夹角余弦为多少?
8. 闪锌矿的密度 $\rho = 4.067 \times 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 锌的相对原子质量 $A_{\text{Zn},r} = 65.37$, 硫的相对原子质量 $A_{\text{S},r} = 32.06$, 求闪锌矿结构的点阵常数。($a = 0.357 \text{nm}$)
9. 一个二维晶体点阵的初基矢量长度为 $a_1 = 1.25 \text{\AA}$, $a_2 = 2.5 \text{\AA}$, 夹角 $\gamma = 120^\circ$, 求倒易点阵基矢和倒易点阵类型。
10. 证明在立方晶系中,晶列 $[hkl]$ 与晶面 (hkl) 正交,并求晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 与晶面 $(h_2 k_2 l_2)$ 的夹角。
11. 铁在 20°C 时,得到最小的三个衍射角分别为 $81^\circ 12'$,

$11^{\circ}38'$, $14^{\circ}18'$; 当在 1000°C 时, 最小的三个衍射角分别为 $7^{\circ}55'$, $9^{\circ}9'$, $12^{\circ}59'$ 。已知在上述温度范围, 铁金属为立方结构。

- (1) 试分析在 20°C 和 1000°C 下, 铁金属属于何种立方结构?
- (2) 在 20°C 下, 铁的密度为 7.860kg/m^3 , 求其晶格常数。

第二章 晶体的结合

晶体以固体形式存在，组成晶体的原子能够保持一种稳定的周期性排列，这是由于组成晶体的大量原子或分子在结合时原子外层电子会重新分布，而外层电子的不同分布产生不同类型的结合力。不同类型的结合力，导致了晶体结合的不同类型。也就是说，晶体中原子的聚集归根到底是原子间相互作用的结果。晶体中粒子之间的相互作用力包括两种类型，即吸引力和排斥力。当晶体受到压缩时，这种作用表现为斥力；当晶体受到拉伸时，这种作用又表现为引力。当斥力和引力平衡时，晶体保持一定的体积和外形。同一原子，在不同结合类型中有不同的电子云分布，呈现出不同的原子半径和离子半径。因此，晶体结构取决于组成晶体的原子的性质及相互作用，这些相互作用极大地影响甚至决定了晶体的微观结构乃至宏观物理性质。

确定晶体的结合形式是研究固体材料性质的重要基础。本章的主要内容就是在分析晶体结合时内能变化的一般规律和原子间相互作用力的基础上，阐述不同结合类型中原子间相互作用与晶体内能、晶体的微观结构和宏观物理性质之间的内在联系。

2.1 原子的电负性

在具体讨论离子结合机理之前，先讨论不同原子对价电子的吸引力的强弱。常用电离能(ionization energy)、亲和能及电负性(electronegativity)三个物理量来描述它们。

2.1.1 晶体的结合能

从能量的观点来看，原子能够结合成为晶体的主要原因，是它们结合起来以后，使整个系统具有了更低的能量。一块晶体处

于稳定状态时, 它的总能量 E_0 (原子的动能和相互作用势能的总和, 亦即晶体的总内能) 比组成该晶体的原子处于独立、自由状态时的总能量 E_N 低。两者之差被定义为晶体的结合能 (binding energy):

$$E_b = E_N - E_0 \quad (2-1)$$

式中: E_0 为晶体的总能量; E_N 为组成该晶体的 N 个原子在自由状态时的总能量。结合能通常以 eV/原子或 kJ/mol 为单位。

原子(离子或分子)从自由状态结合成晶体过程中释放出的能量, 或者把稳定的晶体拆散成一个个自由粒子所提供的能量, 称为晶体的结合能。显然, 结合能愈大, 形成的晶体就愈稳定。若取 N 个原子在自由状态时的总能量为零, 则晶体的结合能为:

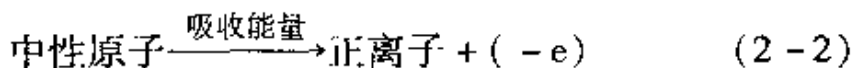
$$E_b = -E_0$$

原子的动能加上原子间相互作用的势能之和的绝对值应等于结合能。在绝对零度时, 原子只有零点振动能, 原子的动能与相互作用势能相比小得多, 所以, 当热力学温度为 0K 时, 晶体的结合能可近似等于原子相互作用的势能的绝对值。有些教科书里干脆将原子间的相互作用势能称为晶体的结合能。

2.1.2 原子的电离能

原子间的相互作用主要取决于外壳层电子, 也称为价电子 (valence electrons)。对于大部分元素来说, 内壳层电子 (core electrons) 已经闭合, 几乎不起作用, 而更深壳层电子则完全可以忽略。为了定量地表征各种原子的化学性质, 引入电离能和电子亲和能来分别衡量原子失去和得到一个电子的能力。这种能力在一定程度上决定了原子在结合为晶体时所采用的结合类型。

基态的原子失去最外层的一个电子(价电子)所必需的能量称为原子的电离能, 或称为第一电离势, 是用来表征原子对价电子束缚的强弱程度的。可用下面的关系表示:



从 +1 价离子中再移去一个电子所需要的能量为第二电离

能, 不难推知, 第二电离能一定大于第一电离能。电离能的大小可以用来表征原子对价电子的束缚强弱。它显然取决于原子的结构, 诸如核电荷数、原子半径及电子的壳层结构。因为一个价电子除受到带正电荷的原子核的库仑吸引外, 还受到 $Z-1$ 个电子对它的平均作用, 实际上 $Z-1$ 个电子云起屏蔽原子核的作用。这种屏蔽总是部分的, 因此作用在价电子上的有效电荷在 $+e \rightarrow +Ze$ 之间。

原子电离能的大小与它在元素周期表 (periodic table of the elements) 中的位置密切相关。电离能随原子序数变化关系如图 2-1 所示。可以看到, 同一元素周期里, 电离能随原子序数 (atomic number) 不断增大。惰性元素的电离能都很大, 表示原子很难被激发, 而碱金属元素的电离能都很小, 所以很容易失去价电子。总的趋势是, 沿周期表的左下角至右上角, 电离能逐渐增大。但是对于具有复杂电子壳层的原子, 例如过渡元素 (d 壳层不满) 和稀土元素 (f 壳层不满) 等, 电离能将表现出复杂性。氢原子核外只有一个电子, 电离能就是它的基态能量, 约 13.6eV 。

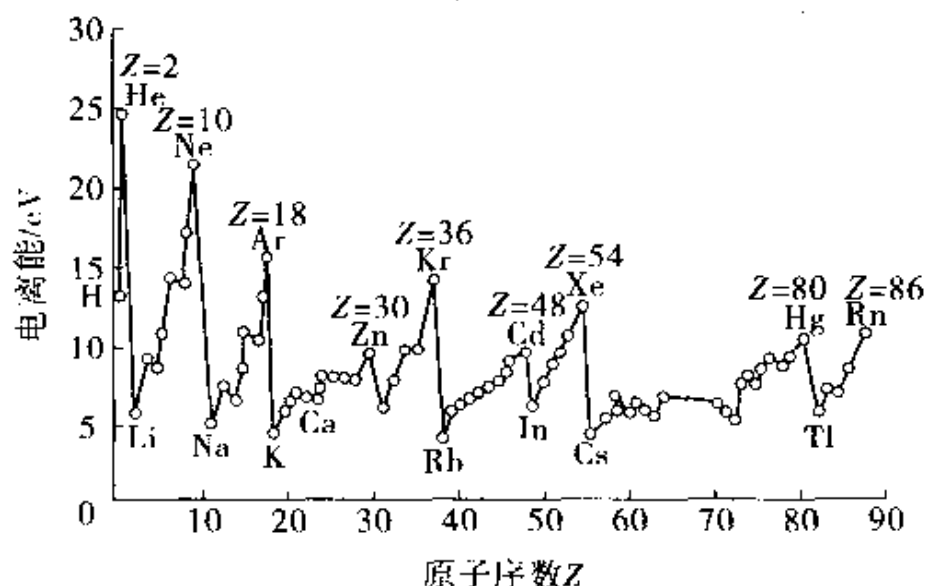
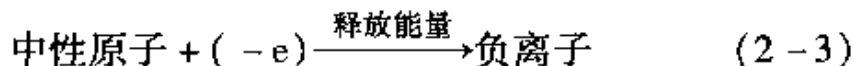


图 2-1 元素的电离能

2.1.3 电子亲和能

一个基态中性原子获得一个电子成为负离子所释放出的能量

称为电子亲和能，可用来表征原子俘获外来电子的能力大小。可用下面的关系表示：



应注意的是，亲和过程不能看成是电离过程的逆过程。第一次电离过程是中性原子失去一个电子变成 +1 价离子所需的能量，其逆过程是 +1 价离子获得一个电子成为中性原子。

各种原子的电子亲和能如图 2-2 所示，可以看到，卤素原子具有大的电子亲和能，说明它更易于得到一个电子。在周期表中，无论在同一族或同一周期中，亲和能一般随原子半径减小而增大。可以这样理解：因为原子半径小，核电荷对电子的吸引力较强，对应较大的相互作用势(负值)，所以，当原子获得一个电子时，相应释放出较大的能量。

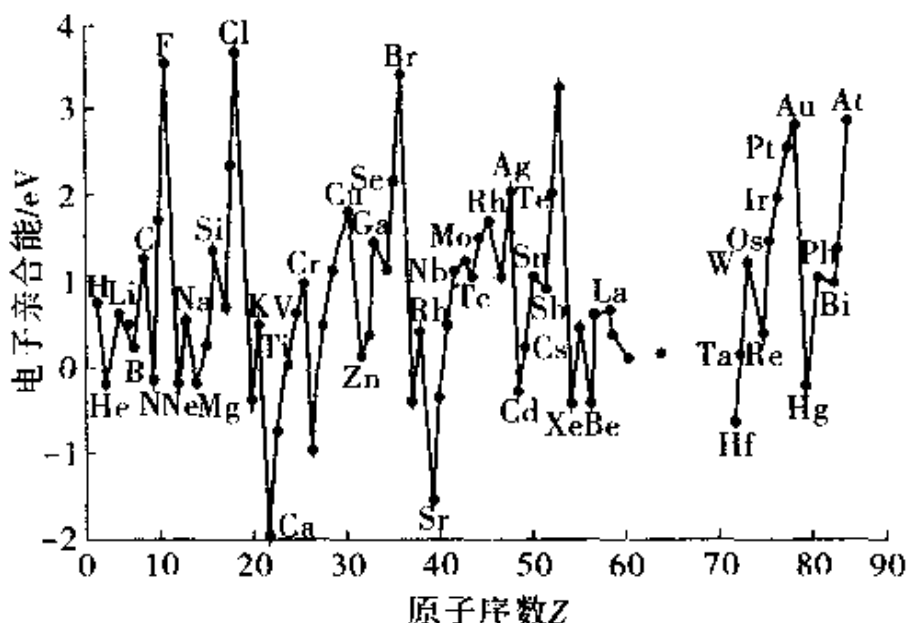


图 2-2 元素的电子亲和能

2.1.4 原子的电负性

从上面的讨论中可以看到，电离能和亲和能从不同的角度表征了原子对价电子的束缚能力。原子对价电子的束缚能力愈强，则该原子的电离能和亲和能就愈大。为了统一地衡量不同元素的原子得失电子的难易程度，马力肯(Mulliken)综合原子的电离能

和亲和能，引入原子电负性的概念，用它来作为一种元素的原子对外层电子吸引能力的衡量尺度。其定义为

$$\text{原子电负性} = 0.18 (\text{电离能} + \text{电子亲和能}) \quad (2-4)$$

由电负性定义可以看出，电负性是取原子电离势和电子亲和势的平均值来量度的，这里的系数 0.18 只是为了使 Li 的电负性为 1 而选取的，并没有特别的意义。某种元素的原子电负性愈大，表示其吸引电子的能力愈强。

表 2-1 给出了各种元素的原子电负性的大小。从表中可以看到，各元素的电负性在周期表中呈有规则的变化。电负性的变化趋势是：

- ① 同一周期元素自左至右电负性逐渐增大；
- ② 同一族元素自上而下电负性逐渐减小；
- ③ 重元素的电负性差别较小。

表 2-1 一些元素的电负性

H 2.1																	He ...
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne ...
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar ...
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr ...
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe ...
Cs 0.7	Ba 0.9	La~Lu 1.1~1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn ...
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac~Lr 1.1															

这种变化趋势可以这样理解：对于具有 N 个价电子的原子，其中每个价电子不仅受带正电的原子实的库仑吸引作用，而且还受其它 $(N-1)$ 个电子对原子实电荷的屏蔽作用。由于这种屏蔽不完全，作用在价电子上有效电荷在 $+e$ 到 Ne 之间。随着 N 增大，有效电荷将加强，因而在同一周期元素中自左至右的电负性增大。对于同一族元素，自上而下，价电子距原子核愈来愈远，库仑作用减弱，电负性逐步减小。

通常把元素易于失去电子的倾向称为元素的金属性,把元素易于获得电子的倾向称为元素的非金属性。一般地,电负性小的(一般在2.0以下)是金属性元素,电负性大的(一般在2.0以上)是非金属元素,即电负性可以综合衡量各种元素的金属性和非金属性。

需要注意的是,原子的电负性有不同的定义方式,除了马利肯的定义以外,还有鲍林(Pauling)、菲利普(Phillips)等定义的方式。不同定义所得到的电负性数值是不相同的,但具有基本相同的变化趋势。

原子的电负性是描述化合物分子中组成原子吸引电子倾向强弱的物理量,它当然与原子的电离能、亲和能及价态有关。原子的电负性也可以大致描述原子结合成晶体时,其外层价电子重新分布的规律,也是构成形式多样的晶体结合类型和晶体结构的原因之一。电负性的概念可用来定性判断形成晶体所采取的结合类型。具体体现在:

(1)当2个成键原子的电负性差值较大时,晶体结合往往是离子键,由周期表的最左端与最右端的元素结合成晶体,如NaCl, LiF等主要是离子键。

(2)同种原子之间的成键,主要是共价键或金属键,因为原子的电负性一样大,如Ge, Si等为共价键, Cu, Ag, Au等为金属键。

(3)电负性差值小的原子之间成键主要是共价键,如周期表中相近邻元素之间形成的键主要是共价键,但也有一定的离子键成分,价电子不仅为2个原子共享,而且还偏向于电负性较大的原子一边。

2.2 晶体的相互作用势

2.2.1 两原子之间的相互作用势

对于不同类型的晶体,组成晶体的粒子之间的相互作用的本

质不同,但在任何晶体中,两个原子之间的相互作用力或相互作用势能随原子间距的变化趋势却是相同的。当两个粒子距离无穷远时,是不存在相互作用的;它们相互靠近时,便产生相互作用。粒子之间的相互作用可分为吸引作用和排斥作用两大类。当粒子间距离较远时,吸引起主要作用;当粒子间距离较近时,排斥起主要作用;在某适当距离上,两种作用相互抵消,使晶体处于稳定状态。其中,吸引作用起源于异性电荷之间的库仑(Coulomb)引力,它是一种长程作用;而排斥作用则来源于两个方面:其一为同性电荷之间的库仑斥力;其二是当原子间距离很小时,近邻离子实的满壳层电子云交叠,由泡利原理(Pauli's exclusion principle)所引起的强烈排斥效应,它是一种短程作用。在一般情况下,泡利斥力是主要的。

原子的相互作用势能 $u(r)$ 如图 2-3a 所示。根据相互作用势能与相互作用力之间的函数关系,两原子的相互作用力可表示成

$$f(r) = -\frac{du}{dr} \quad (2-5)$$

从而可以得到相互作用力关系曲线(见图 2-3b)。可以看出,实际晶体中各个原子之间总是同时存在吸引力(forces of attraction) $f_{\text{吸引}}$ 和排斥力(forces of repulsion) $f_{\text{排斥}}$ 。原子之间的吸引力和排斥力都是原子间距 r 的函数。但 $f_{\text{吸引}}$ 比 $f_{\text{排斥}}$ 衰减得慢些,是长程作用力,仅当 r 很小时, $f_{\text{排斥}}$ 才发生作用,是一种短程力。

当两原子间距比较远时,引力随间距的减小而迅速增大,排斥力则很小,总的作用力 $f(r) < 0$, 主要表现为引力,从而将原子聚集起来;

当两原子间距很近时,斥力随间距的减小比引力的增大更快,总的作用力 $f(r) > 0$, 主要表现为斥力,以阻止原子间的简并。

当两原子的距离为 r_0 时,引力和斥力相等,方向相反,此时,原子处于平衡状态,原子间合力为零 $f(r_0) = 0$, 即

$$\left(\frac{du}{dr}\right)_{r_0} = 0 \quad (2-6)$$

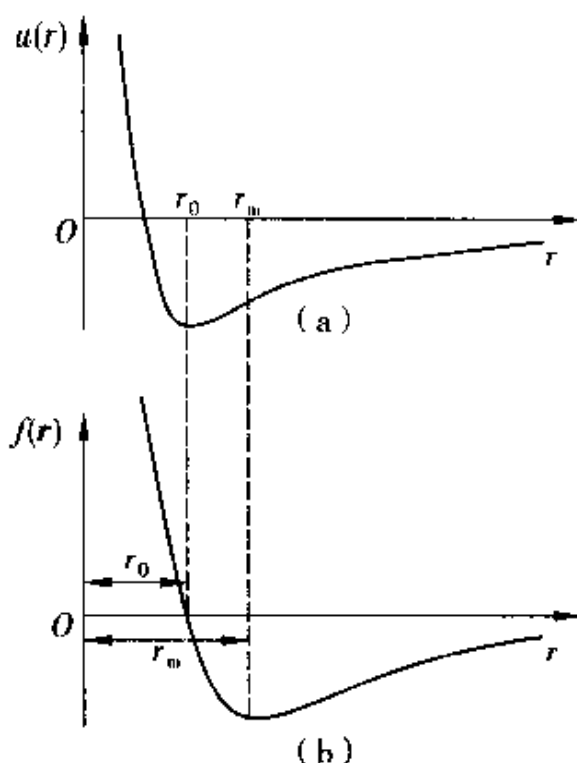


图 2-3 两原子的相互作用

由此式可确定原子间的平衡距离 r_0 。

当两原子间距离为 r_m 时，吸引力最大，这时有

$$\left(\frac{df}{dr}\right)_{r_m} = -\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r_m} = 0 \quad (2-7)$$

这一距离 r_m 处于势能曲线的转折点。当两原子间距离再缩小时，排斥力起主导作用；当 $r > r_m$ 时，两原子间的吸引作用随距离的增大而迅速减小，因而可以认为 r_m 是两原子组成的分子开始解体的临界距离。

两个原子间的相互作用势能随原子间距变化的一般规律可用适当的经验公式描述，其中较为简单的是幂指数表示形式：

$$u = u_{\text{吸引}}(r) + u_{\text{排斥}}(r) \quad (2-8)$$

$$u_{\text{吸引}}(r) = -\frac{a}{r^m}, \quad u_{\text{排斥}}(r) = \frac{b}{r^n} \quad (2-9)$$

可以看出，晶体中两个原子间的相互作用能 u 是原子间距 r 的函数，其中， $u_{\text{吸引}}(r)$ 和 $u_{\text{排斥}}(r)$ 分别是吸引势和排斥势。式中的 m , n , a , b 都是大于零且与晶体有关的常数，这些常数可借

助于理论分析或用实验方法来确定。能量的零点取在 $r \rightarrow \infty$ 处, 即将晶体被分为各个孤立的原子时的能量。

另一种是认为在晶体中一对粒子之间的排斥势取指数衰减形式, 即 $\lambda e^{-\frac{r}{\rho}}$, 则两粒子间的相互作用能为

$$u(r) = -\frac{a}{r^m} + \lambda e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (2-10)$$

λ 与 ρ 为两个与粒子性质有关的常数。

2.2.2 晶体的总相互作用势

如果组成晶体的原(离)子具有封闭的电子壳层, 电子云分布近似于球对称, 那么, 晶体中总的相互作用势能可以视为原(离)子对间的相互作用势能之和。我们可以通过先计算两个原子之间的相互作用势能, 然后再把晶体结构的因素考虑进去, 综合起来就可以求得晶体的总相互作用势能。

设晶体中 i, j 两个原子的间距为 r_{ij} , 相互作用势能为 $u(r_{ij})$, 则由 N 个原子组成的晶体的总相互作用势能为

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (2-11)$$

由于 $u(r_{ij})$ 和 $u(r_{ji})$ 本是同—对原(离)子间的相互作用势能, 以第 i 个原子和第 j 个原子作参考点, 各自计算相互作用势能时被计算了两次, 故需引入因子 $1/2$ 。

一个原子与周围原子的相互作用势, 因距离而异, 但相互作用势能的主要部分是与最近邻原子的相互作用势, 相距几个原子间距的两个原子间的相互作用已变得很小, 因此, 可以近似认为晶体内部的任何一个原子与所有其它原子相互作用势能之和都是相等的。另外, 因为晶体内部的原子比表面的原子有更多相互作用的近邻原子, 所以两种原子对晶体结合能的贡献有差别, 由于晶体表面层原子的数目只占晶体总原子数目的极小部分, 如果忽略表面层原子和内部原子对势能贡献的差别, 而认为所有的原子都是相同的, 不会对讨论结果的精度产生影响。因此式(2-11)可以进一步简化为

$$U(r) = \frac{N}{2} \sum_j^N u(r_{ij}) \quad (j \neq 1, j = 2, 3, \dots, N) \quad (2-12)$$

即总相互作用势能等于一个原子与其它所有原子相互作用势能的 $N/2$ 。

2.2.3 晶体的宏观可测量

由式(2-12)可知, 原子相互作用势能的大小由两个因素决定: 一是原子数目, 二是原子的间距。这两个因素合并成一个因素便是: 原子相互作用势能是晶体体积的函数。如果已知晶体的总相互作用能的具体形式, 可以利用该势能求出与体积有关的常数。最常用的是晶格常数、体积模量、抗张强度等晶体宏观可测量。

2.2.3.1 晶格常数(crystal constant)

当粒子结合成稳定的晶体时, 即当 $r = r_0$, 其内能 $U(r)$ 为最小值, 即有

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_{r_0} = 0 \quad (2-13)$$

由此式可确定原子间的平衡距离 r_0 。结合具体的晶体结构, 便可确定晶格常数 a 。

2.2.3.2 体积模量

设在三维晶格中, 体积 V 内有 N 个原胞, 每个原胞的体积为 V' , 应该与原子平衡距离 r_0^3 成正比; 又令 U 代表 N 个原胞总的结合能, 而 $u(V')$ 代表晶格中每个原胞的平均势能, 则

$$U = Nu(V') \quad (2-14)$$

$$V = NV' = N\beta r_0^3 \quad (2-15)$$

其中, β 是与晶体的几何结构有关的参数(例如, 简立方格子 $\beta = 1$, 面心立方格子 $\beta = \sqrt{2}/2$, 体心立方格子 $\beta = 4\sqrt{3}/9$)。

根据热力学知识, 晶体的体积模量 K 的定义为

$$K = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2-16)$$

式中: V 为晶体的体积; p 为压力; T 为温度。压力 p 与晶体的

内能 U 有下面的关系

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} = -\frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial V} \quad (2-17)$$

所以, 晶体的体积模量可以表示为

$$K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial V} \right)^2 \quad (2-18)$$

由式(2-15)和式(2-18), 可得平衡状态时的晶体的体积模量为

$$K = \frac{1}{9N\beta r_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} \quad (2-19)$$

体积模量的倒数又定义为晶体的压缩系数。

2.2.3.3 抗张强度

晶体所能负荷的最大张力叫抗张强度。负荷超过抗张强度时, 晶体就会断裂。显然, 两原子间的最大抗张力就是原子间的最大引力。若此时原子间的距离是 r_m , 如图 2-3 所示, 此时有

$$\left(\frac{df}{dr} \right)_{r_m} = - \left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)_{r_m} = 0 \quad (2-20)$$

由上式可求出 r_m 及原子间的最大张力 $f(r_m)$ 。

设与 r_m 对应的体积为 V_m , 由 $\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{V_m} = 0$ 可求出 V_m ;

代入式(2-17), 即可求出抗张强度

$$\sigma = -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_m} = \frac{1}{3\beta N r_m^2} \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r_m} \quad (2-21)$$

2.2.4 例题

【例 1】 固体呈现宏观弹性的微观本质是什么?

解 固体受到外力作用时发生形变, 外力撤销后形变消失的性质称为固体的弹性。设无外力时相邻原子间的距离为 r_0 , 当相邻原子间距离 $r > r_0$ 时, 吸引力起主导作用; 当相邻原子间距离 $r < r_0$ 时, 排斥力起主导作用。

当固体受挤压时, $r < r_0$, 原子间的排斥力抗拒着这一形变。

当固体受拉伸时, $r > r_0$, 原子间的吸引力抗拒着这一形变。

因此, 固体呈现宏观弹性的微观本质是原子间存在着相互作用力, 这种作用力既包含着吸引力, 又包含着排斥力。

【例2】 已知某晶体中相邻两原子间的相互作用势能可表示成

$$u(r) = -\alpha/r^m + \beta/r^n$$

(1) 求出平衡时, 两原子间的距离。

(2) 平衡时的结合能。

(3) 若取 $n=2$, $m=10$, 两原子间的平衡距离为 0.3nm , 原子的离解能为 4eV , 计算 α , β 的值。

(4) 如果平衡时晶体的体积为 V_0 , 结合能为 E_0 , 求出晶体的体积模量。

(5) 晶体在平衡时, 原子之间具有量值相等、方向相反的吸引力和排斥力, 请求出平衡时原子间的吸引力(排斥力)的值。

解

(1) 平衡时, 要求相互作用势能取极小值, 所以

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = \frac{m\alpha}{r_0^{n+1}} - \frac{n\beta}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (1)$$

由上式可求得平衡时两原子间的距离

$$r_0 = \left(\frac{n\beta}{m\alpha} \right)^{\frac{1}{n-m}} \quad (2)$$

(2) 平衡时的结合能即为

$$u(r_0) = -\alpha/r_0^m + \beta/r_0^n \quad (3)$$

把式(2)代入上式, 即得

$$u(r_0) = -\frac{\alpha}{r_0^m} \left[1 - \frac{m}{n} \right] \quad (4)$$

(3) 已知 $n=2$, $m=10$, $r_0=0.3\text{nm}$, $u(r_0)=-8\text{eV}$ 。离解能就是晶体全部离解成各个原子状态所需要的能量, 因此按照式(1), 离解能实际上即是该晶体的结合能 E_0 。根据式(2), 如果只计及最近邻原子间的相互作用势能, 则

$$E_b \approx \frac{N}{2} u(r_0) \quad (5)$$

已知每个原子的离解能 $E_b/N = 4\text{eV}$

因此
$$u(r_0) \approx 2 \frac{E_b}{N} = -8\text{eV} \quad (6)$$

把上述数值分别代入式(2)及式(4), 可解得

$$\alpha = 9.0 \times 10^{-19} (\text{eV} \cdot \text{m}^2) \quad (7)$$

把 α 的数值代入式(2), 即得

$$\beta = 1.18 \times 10^{-95} (\text{eV} \cdot \text{m}^{-10}) \quad (8)$$

(4) 晶体的体积模量: $K = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}$

如果只计及最近邻的原子间的相互作用势能, 则有

$$u(r) = \frac{N}{2} u(r) = \frac{N}{2} [-\alpha/r^m + \beta/r^n] \quad (9)$$

因为相邻原子间的距离为 r , 所以简立方晶体的体积: $V = Nr^3$

经过计算, 可以得到

$$K = -\frac{m\alpha N}{6r_0^{m+1}}(m-n) \quad (10)$$

(5) 在相互作用势能表达式: $u(r) = -\alpha/r^m + \beta/r^n$ 中, 第一项相应于吸引势, 第二项相应于排斥势, 即

$$u_T(r) = -\alpha/r^m \quad (11)$$

$$u_R(r) = \beta/r^n$$

因此吸引力及排斥力应为

$$f_T(r) = -\frac{\partial u_T(r)}{\partial r} = -\frac{m\alpha}{r^{m+1}} \quad (12)$$

$$f_R(r) = \frac{\partial u_R(r)}{\partial r} = \frac{n\beta}{r^{n+1}}$$

在平衡时它们的值分别为

$$f_T(r_0) = -f_R(r_0) = -\frac{m\alpha}{r_0^{m+1}} = \frac{mn}{n-m} \frac{u(r_0)}{r_0} \quad (13)$$

【例3】 已知, 由 N 个惰性气体原子结合成的具有面心立方结构的晶体, 其相互作用能可表示为

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

式中: ε, σ 为参数; r' 为原子最近邻间距。试求:

- (1) 平衡时的晶体体积;
- (2) 体积模量;
- (3) 抗张强度。

解

(1) 为了求出平衡时晶体的体积 V_0 , 我们将 $U(r')$ 变换成 $U(V)$ 。

已知晶体具有面心结构, 设晶格常数为 a 由 N 个原子构成的晶体的体积可写成

$$V = N(a^3/4) \quad (1)$$

因为面心立方晶胞中含有 4 个原子, $a^3/4$ 是一个原子所占的体积。

若以 $r' = a/\sqrt{2}$ 表示最近邻原子间的距离, 上式又可表示为

$$V = N(r'^3/\sqrt{2}) \quad (2)$$

则晶体原子互相作用能可改写为

$$U(V) = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2} \quad (3)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} b_{12} &= \frac{1}{2}(12.13)N^5\varepsilon\sigma^{12} \\ b_6 &= (14.45)N^3\varepsilon\sigma^6 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

利用平衡条件: $\left(\frac{\partial U(V)}{\partial V}\right)_{V_0} = 0$, 可求得平衡时的体积:

$$V_0 = \left(\frac{2b_{12}}{b_6}\right)^{1/2} \quad (5)$$

(2) 体积模量

$$K = \left[V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right) \right]_{V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \left(\frac{2b_6^5}{b_{12}^3} \right)^{1/2} \quad (6)$$

(3) 设 V_m 是对应于晶格中原胞间最大(有效)引力时的晶体体积, 由引力的极大值条件:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{V_m} = \frac{20b_{12}}{V_m^6} - \frac{6b_6}{V_m^4} = 0,$$

得

$$V_m = \left(\frac{20b_{12}}{6b_6}\right)^{1/2} \quad (7)$$

因此, 其最大抗张强度为

$$\sigma_m = -p_m = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{V_m} = 0.13 \left(\frac{b_6^5}{b_{12}^3}\right)^{1/2} \quad (8)$$

2.3 晶体的结合类型

按照晶体原子间相互作用的形成机制, 晶体可大致分为 5 种基本类型: 离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。晶体中原子间的相互作用称作键。5 种基本晶体对应 5 种基本的键: 离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键和氢键。实际晶体可以是这 5 种基本类型中的一种, 有些晶体可能同时具有几种相互作用形式(称为混合键), 有些晶体或是介于某两种类型之间的过渡。实际晶体可以用这 5 种结合类型进行分析。

2.3.1 离子结合与离子晶体

2.3.1.1 离子键

当两个负电性相差很大的元素, 例如 IA 族的碱金属元素 Li, Na, K, Rb, Cs 和 VIIA 族的卤族元素 F, Cl, Br, I 结合时, 成键电子全部或大部分从一种原子迁移到另一种原子上, 形成正、负离子。这种依靠正负离子间主要通过库仑吸引的结合, 称为离子键(ionic bond)。

由于正、负离子具有稳定的闭合壳层, 可以认为正、负离子之间的吸引是经典的库仑吸引。当满壳层的离子相互接近电子云明显渗入的情况时, 由于泡利不相容原理(Pauli's exclusion principle)产生排斥, 这显然是量子效应。吸引和排斥的竞争决定了平衡时离子间距。与共价键的结构相比, 离子键没有饱和性, 也没有方向性。为了使库仑能量低, 离子晶体(ionic crystal)要求

正、负离子相间排列，多采用 NaCl 或 CsCl 结构。

由于组成离子晶体的离子具有闭合的电子壳层，电荷分布近似于球对称，这样的离子键是没有方向性的，取离子键结合的离子晶体要求正负离子相间排列，使库仑作用的总效果是吸引作用。这种离子键是相当强的，其结合能的数量级约为 800kJ/mol ，离子间的吸引能其数量级约为几 eV。

2.3.1.2 离子晶体的结构与特征

靠离子键结合而成的晶体称为离子晶体。最典型的离子晶体就是碱金属元素(I族)和卤族元素(VII族)之间形成的化合物，如 NaCl, CsCl 等。II族和VI族元素组成的化合物也可视为离子晶体，如 ZnS。

离子晶体具有相当高的强度、硬度和很高的熔点，但导电性差、膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的，在远红外区有一特征吸收峰。

离子晶体中，维持晶体稳定存在的吸引力来源于正、负离子间的库仑作用力，而排斥力则来源于基于泡利不相容原理的排斥作用。例如，NaCl 晶体的结合就是靠 Na^+ 和 Cl^- 离子之间的库仑吸引作用。虽然具有相同电性的离子之间存在着排斥作用，但由于在离子晶体的典型晶格(如 NaCl 晶格、CsCl 晶格)中，正负离子相间排列，使每一种离子都以异号的离子为近邻，因此，库仑作用的总效果是吸引性的。典型离子晶体中的正、负离子都具有满壳层的结构。当两个满壳层的离子相互靠近到它们的外层电子云发生显著重叠时，就会产生强烈的排斥作用。因此离子对的形成是稳定的。

如果大量离子结合在一起形成离子晶体，这要求每个离子的最近邻都是异号离子，相互间存在吸引力。当大量的正负离子组成离子晶体时，应遵循以下原则：

- ① 每个离子的最近邻都应异号离子；
- ② 在满足条件①的前提下，配位数越大越好。

对于 MX(M 为阳离子，X 为阴离子)型的离子晶体，其典型的晶体结构有三种：氯化铯型结构、氯化钠型结构和闪锌矿型结

构。在氯化铯型结构中,阳、阴离子的配位数都是 8; 在氯化钠型结构中,阳、阴离子的配位数都是 6; 在闪锌矿型结构中,阳、阴离子的配位数都是 4。离子结合时究竟组成何种晶体,主要由阳、阴离子半径的相对大小来决定。

研究表明,如以 r_c 代表阳离子半径, r_A 代表阴离子半径,则

- ① $0.414 > r_c/r_A > 0.225$ 时,为闪锌矿型结构;
- ② $0.732 > r_c/r_A > 0.414$ 时,为氯化钠型结构;
- ③ $r_c/r_A > 0.732$ 时,为氯化铯型结构。

表 2-2 列出了部分离子晶体的离子半径比以及它们的晶体结构。当然,由于实际情况比较复杂,离子晶体的结构不仅与离子半径有关,还与其它的因素也有关。表中的 RbF, ZnS 及 CuCl_2 等就是很好的例子。

表 2-2 部分离子晶体的离子半径比及晶体结构类型

离子晶体	阳离子与阴离子的半径比 r_c/r_A	晶体结构
CsCl	0.9091	氯化铯型结构
CsBr	0.833	
NaCl	0.526	氯化钠型结构
NaBr	0.5	
KCl	0.714	
RbF	1.111	
ZnS	0.435	闪锌矿型结构
BeS	0.196	
CuCl_2	0.526	

2.3.1.3 离子晶体的结合能

(1) 处理方法。碱金属和卤族元素组成的晶体是典型的离子晶体。离子晶体主要依靠较强的静电库仑引力而结合,结合能约在 800kJ/mol 数量级,其结构十分稳固。离子晶体结合能的经典理论是由玻恩、马德隆(Madlung)等人建立的。他们根据离子满

壳层结构的特点, 近似地把组成离子晶体的正、负离子看作是球形对称的, 从而把它们当作点电荷来处理。离子晶体中任意两离子之间的相互作用势可以表示为

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \quad (2-22)$$

取离子 1 为参考离子, 将上式代入式(2-12), 则晶体总的结合能为

$$U = -\frac{N}{2} \sum_j' \left(\mp \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} \right) + \frac{N}{2} \sum_j' \frac{b}{r_{1j}^n} \quad (j \neq 1) \quad (2-23)$$

式中, 正、负号分别对应于同种离子和异种离子间的相互作用。 ϵ_0 为真空介电常数; e 为电子电荷; r_{1j} 为参考离子 1 与其它各离子之间的距离; N 为晶胞数, n 和 b 为常数。

(2) 晶体总的库仑吸引能。设晶体中最近邻离子间的距离为 r' , 则 r_{1j} 可表示为

$$r_{1j} = a_{1j} r' \quad (2-24)$$

于是, 晶体总的库仑吸引能为

$$U_e = -\frac{N}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r'} \sum_j' \left(\mp \frac{1}{a_{1j}} \right) \quad (2-25)$$

(3) 马德隆常数。引入马德隆常数

$$M = \sum_j' \mp \frac{1}{a_{1j}} \quad (2-26)$$

则晶体总的库仑吸引能可表示为

$$U_e(r') = -\frac{N}{2} \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r'} \quad (2-27)$$

显然, 马德隆常数 M 是一个仅与晶体的几何结构有关的、表征晶体静电相互作用能的无量纲的纯常数。对于 NaCl 结构, M 取值为

$$M = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots = 1.748 \quad (2-28)$$

由于库仑力的长程性, 马德隆常数 M 的求和式子(2-26)收敛很慢。为此, 马德隆发展了专门的数学方法来计算 M 。表 2-3 给出了几种常见离子晶体结构的马德隆常数 M 。

表 2-3 几种离子晶体结构的 M 值

晶体结构类型	举例	M
氯化钠型结构 (NaCl)	AgBr, EuS	1.748
氯化铯型结构 (CsCl)	CsBr, TiBr	1.763
闪锌矿 (ZnS 立方系)	CuCl, GaAs	1.638
纤锌矿 (ZnS 六方系)	ZnO, GaN	1.641
萤石 (CaF ₂)	LaH ₂ , UO ₂	5.039
金红石 (TiO ₂)	CrO ₂ , MnF ₂	4.816

(4) 离子晶体的排斥势。通常, 离子晶体的排斥势采用 br^{-n} 形式的势能函数, 表示为

$$U_r = \frac{N}{2} \sum_j \frac{b}{r_{ij}^n} = \frac{N}{2} \frac{1}{r'^n} \sum_j \frac{b}{a_{ij}^n} = \frac{N}{2} \frac{B}{r'^n} \quad (2-29)$$

$$B = \sum_j \frac{b}{a_{ij}^n}$$

式中, B 和 n 为与晶体有关的参量, 一般不能由理论来计算, 但可由实验确定。

NaCl 型晶体的内能函数为:

$$U = U_e(r') + U_r(r') = -\frac{N}{2} \left(\frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 r'} - \frac{B}{r'^n} \right) \quad (2-30)$$

(5) 离子晶体在平衡时的结合能。根据式(2-6)及(2-19)可得 NaCl 型离子晶体的最近邻离子间距 r'_0 及体积模量 K :

$$r'_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 n B}{Me^2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (2-31)$$

$$K = \frac{Me^2(n-1)}{72\pi\epsilon_0 r_0'^4}$$

由于 r'_0 可由 X 射线衍射实验确定, 体积模量 K 可由力学实验测定, 因此, 通常利用(2-30)式来决定 B 和 n , 即

$$\left. \begin{aligned} B &= \frac{Me^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0'^{n-1}, \\ n &= 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0'^4}{Me^2} K \end{aligned} \right\} \quad (2-32)$$

表 2-4 给出了几种离子晶体的 r'_0 、 K 和 n 的数值。

表 2-4 几种离子晶体的 r'_0 、 K 和 n 的数值

离子晶体	$r'_0/\text{\AA}$	$K/10^{10}\text{Pa}$	n	离子晶体	$r'_0/\text{\AA}$	$K/10^{10}\text{Pa}$	n
NaCl	2.82	2.40	7.77	NaBr	2.99	1.99	8.09
KCl	3.15	1.75	8.69	KBr	3.30	1.48	8.85
RbCl	3.29	1.58	9.13	RbBr	3.43	1.30	9.00

将式(2-32)代入式(2-30)，可以求出离子晶体在平衡时的结合能为

$$E_b = -U(r'_0) = \frac{NMe^2}{8\pi\epsilon_0 r'_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2-33)$$

式中第一项表示库仑吸引势对结合能的贡献，第二项代表排斥势的贡献。由表 2-4 可见，常见离子晶体的 n 值的数量远大于 1，所以离子晶体平衡时其能量主要为库仑吸引能。

【例题】试证明由正负离子相间排列的一维离子链的马德隆常数 $M = 2\ln 2$

证明 设想一个由正负两种离子相间排列的无限长的离子链，如图 2-4 所示。任意选定一个负离子作为参考离子，这样，在求和对正离子取正号，对负离子取负号。用 r 表示相邻离子间的距离，于是有

$$\frac{M}{r} = \sum_j \frac{(\pm 1)}{r_j} = 2 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{2r} + \frac{1}{3r} - \frac{1}{4r} + \cdots \right] \quad (1)$$

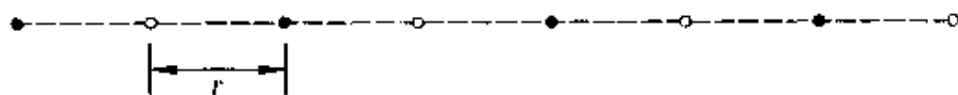


图 2-4 正负离子相间排列离子链示意图

前面的因子 2 是因为存在着两个相等距离 r_j 的离子，一个在参考离子左面，一个在其右面，故对一边求和后需要乘 2。马德隆常数为

$$M = 2 \left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots \right] \quad (2)$$

利用下面的展开式

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \cdots \quad (3)$$

计算这个级数之和。令 $x=1$ ，则有

$$1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots = \ln(1+1) = \ln 2 \quad (4)$$

于是一维离子链的马德隆常数为

$$M = 2\ln 2 \quad (5)$$

2.3.2 共价结合与共价晶体

2.3.2.1 共价键定义

在共价晶体中，相邻原子各出一个价电子形成自旋相反的共用电子对，这样的原子键合，称为共价键(covalent bond)。负电性较强的元素，例如周期表中ⅣA族到ⅦA族元素，结合成晶体时，多采用共价结合(covalent binding)。氢分子是最典型的共价键结合的例子，C、Si、Ge等ⅣA族元素所形成的晶体及许多半导体材料，如GaAs等都是共价晶体(covalent crystal)。

当同种原子间组成共价键时，由于两个原子的电负性相同，它们对电子的吸引力相同，因此形成共价键后配对电子对在两个原子之间出现的概率相同，原子之间不会出现偶极矩。这种键称为非极性键。

当两种不同元素的原子间组成共价键时，由于两种原子的电负性不同，它们对电子的吸引力不同，因此形成共价键后配对电子对在两个原子之间出现的概率不同，配对电子在电负性较大的原子附近出现的概率较大，原子之间会出现偶极矩，这种键称为极性键。例如C与4个H原子共价结合形成甲烷，由于碳的电负性较大，电子对将靠近C原子一侧，构成极性共价键。

由极性键结合的晶体称为极性晶体。极性键可以看成由部分共价键与部分离子键结合的混合键。离子键则可以看成是极性最强的极性键。

共价键的特点是电子不断地在两个相邻原子之间运动，为两

个原子所“共有”。这些电子在一个原子附近呆的时间与在另一个原子附近呆的时间相等，因此，无法肯定这些电子究竟属于哪个特定的原子，只能说是为两个原子所“共有”。在各个原子核周围都形成充满电子的闭合壳层。

2.3.2.2 共价键的特点

由于电子配对是共价键的基本特征，因此，一般地说，一个原子形成共价键的数目取决于这个原子壳层未填满的价电子数，称为共价键的饱和性。

另一方面，共价键的强弱取决于形成共价键的两个电子轨道相互交叠的程度，电子云交叠越厉害，共价键结合就越稳固。因此两个原子在以共价键结合时，必定选取电子云交叠密度最大的方位，这就是共价键具有方向性的原因。

原子晶体在形成的时候，原子之间以共价键的形式作用在一起。共价键有两个特点：

(1) 饱和性。一个原子只能形成一定数目的共价键，因此，只能与一定数目的原子相键合；一个原子能形成多少个共价键，存在这样一个经验规律：当一个原子的价电子壳层不到半满时，所有价电子均未配对，因此共价键数目与价电子数目相等。当一个原子的价电子壳层未半满但超过半满时，遵守 $8 - N$ 定则，其中 N 是价电子数目。因为此时未配对的价电子数实际上取决于未填充的量子态数，共价键的数目与未被填充的量子态数目相等。按照这一规律，氯形成 1 个共价键，硫形成 2 个共价键，磷形成 3 个共价键。但 4 价的碳不满足 $8 - N$ 规律。因为在碳的电子组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 中，只有 2 个 p 态电子未配对，人们将会预期碳原子仅能形成 2 个共价键，而实际上碳可以形成 4 个共价键。碳怎能获得 4 个未配对的电子？人们用“杂化”轨道的概念来解释：由于 $2s$ 和 $2p$ 态的能量差甚小，因此，一个 $2s$ 态中的电子易于激发到 $2p$ 态中去取得 $1s^2 2s^1 2p^1 2p^1 2p^1$ 的电子结构，4 个未配对电子处于一个 s 态和 3 个 p 态重新线性组合的状态中，每个新的状态都含有 $1/4s$ 和 $3/4p$ 成分，叫做 sp^3 杂化轨道(hybrid orbital)。

(2) 方向性。通常在价电子电荷密度最大的方向上形成共价

键，如在 p 态的价电子云在对称轴方向上具有哑铃般的形状，因此，共价键是沿对称轴方向。又如碳的四杂化轨道的电子云最大的方向指向正四面体的 4 个角，如图 2-5 所示。

2.3.2.3 sp^3 杂化

金刚石是碳原子依靠共价键结合的晶体。碳原子的基态电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，主量子数 $n=2$ 的价电子壳层有 4 个电子，其中 s 次壳层的两个电子自旋反平行，已饱和；p 壳层可容纳 6 个电子，因此尚缺 4 个电子。实际情况是，金刚石中的每个碳原子与 4 个近邻以共价键结合。这表明金刚石中共价键不是以上述碳原子基态为基础的。1931 年泡利 (Pauling) 和斯莱特 (Slater) 提出 sp^3 杂化轨道的思想。由于碳的 2s 和 2p 轨道能量很接近，一个 2s 电子会被激发到 2p 态，这样就有 4 个未配对的电子： φ_{2s} ， φ_{2p_x} ， φ_{2p_y} ， φ_{2p_z} 。然后，由这 4 个波函数重新组成 4 个归一化的波函数：

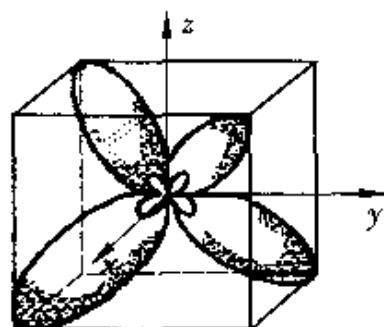


图 2-5 sp^3 杂化轨道的分布

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} + \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}) \\ \Psi_3 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} + \varphi_{2p_y} - \varphi_{2p_z}) \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}(\varphi_{2s} - \varphi_{2p_x} - \varphi_{2p_y} + \varphi_{2p_z}) \end{aligned} \right\} \quad (2-34)$$

这样将原来 φ_{2s} ， φ_{2p_x} ， φ_{2p_y} ， φ_{2p_z} 轨道上的 4 个电子分别放在沿四面体顶角方向的 4 个状态 Ψ_1 ， Ψ_2 ， Ψ_3 ， Ψ_4 上，都是未配对的，可形成 4 个共价键，键角约为 $109^\circ 28'$ ，如图 2-5 所示。碳原子由 sp^3 杂化轨道共价结合构成金刚石结构。当然， sp^3 杂化是激发态，能量比碳原子的基态高约 4eV，也就是轨道杂化需要一定的能量，但是形成共价键时，能量将降低约 7.6eV，足以补偿轨道杂化的能量。

2.3.2.4 共价晶体的结构与特征

依靠共价键形成的晶体，成为原子晶体或共价晶体。元素周期表中第Ⅳ族元素 C(金刚石), Si, Ge, Sn(灰锡)的晶体就是这类晶体的典型代表。共价键的特点是结合力大、具有空间方向性、低配位数、硬度大、脆性大、熔点高。多数陶瓷、半导体、聚合物材料等均为共价键结合。

共价键的饱和性和方向性对共价键的结构有严格的要求，如 C, Si 均为金刚石结构。与共价键相联系的原子间束缚是非常强的，如金刚石的结合能为 711 kJ/mol，键能为 1 ~ 5 eV。因此，共价晶体一般很硬，熔点也很高，但导电性差。

共价键的饱和性和方向性，决定了共价晶体的空间结构。最典型的例子是Ⅳ族元素 C, Si, Ge 所形成的共价晶体的结构。它们都有 4 个价电子，因此可以形成 4 个共价键，即配位数为 4。而根据方向性，这 4 个未配对电子通常会发生 sp^3 杂化，形成四面体键。由四面体键形成的共价晶体为金刚石结构，如图 1-15 所示。除了由碳形成金刚石，锗、硅晶体也具有金刚石结构，锡在 13℃ 以下稳定的相也具有金刚石结构，称为灰锡。金刚石结构直接反映了共价结合的特点。

前面曾提到 C 原子还有一种 sp^2 杂化，3 个成键轨道在同一平面上。理论上认为依靠这种杂化轨道只能形成二维的原子层而不是三维晶体。这种特点恰好就存在于石墨(graphite)的结构中。常温下稳定的石墨是层状结构， sp^2 杂化构成平面六角网络。s 电子和 2 个 p 电子组合成夹角为 120° 的 3 个键，另一个 p 电子轨道与此平面垂直，也形成 C—C 之间弱的共价键。而碳原子层之间通过范德瓦尔斯作

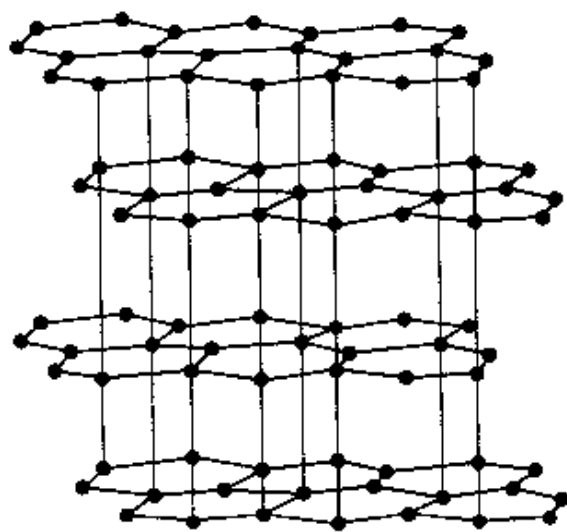


图 2-6 石墨的结构

用结合在一起,如图2-6所示。石墨体是多种结合形式构成晶体的典型例子之一。

2.3.3 金属结合与金属晶体

2.3.3.1 金属键的定义

金属晶体中,所有原子都把各自的价电子全部贡献出来,归所有原子所共有,而成为共有化电子,这些价电子可以在整个晶体中自由运动,成为“自由电子气”(free electron gas)。去掉价电子后的正离子(称之为原子实)“浸”在共有化电子形成的电子云中。由于原子实和电子云之间的静电库仑力是一种吸引作用,使系统能量降低,这就使金属原子倾向于相互接近形成晶体。这种不属于哪个原子实的共有化电子与“浸”在其中的离子实之间的库仑作用称为金属键(metallic bond)。

一般来说,电负性很小的元素结合成晶体时,价电子倾向于公有化,使之在整个晶体中游荡。第Ⅰ族、第Ⅱ族元素及过渡元素结合为固体时都是典型的金属晶体(metallic crystal),其最基本的共同特点是原子的最外层只有1或2个束缚很弱的价电子。

2.3.3.2 金属键的特点

金属性结合中的吸引力来自于正离子实与负电子气之间的库仑相互作用。这种吸引作用在本质上与共价键是类似的。只不过共价键中的电子是为成键原子所共有,而金属晶体的价电子为整个晶体所共有。

金属性结合的排斥作用有两个来源:当体积缩小,共有化电子密度增加的同时,它们的动能将增加,根据托马斯-费米统计方法,动能与电子云密度的 $2/3$ 成正比;另外,当原子实相互接近到它们电子云发生显著重叠时,将产生泡利不相容原理所预言的强烈的排斥作用。

金属键与共价键、离子键相比较,可看出金属键更接近于共价键。共价键是在两个原子间共有未配对电子而形成的,有一定的方向性和饱和性,而金属键的价电子则不定域于两个原子实之间,而是在整个晶体中巡游,处于非定域状态,为所有原子实所

“共有”。因此,可以说,金属键本质上是一种未饱和的共价键。

金属键可看作是离子键的极限情况,不过这时负离子就是电子。它们的关键差别在于电子质量非常小,这意味着电子的零点运动能很大,以致不能被局限在格点位置上。因而,金属的结构是以正离子的堆积方式确定的,电子恰似一种带负电的胶体。

金属键的特点是结合力大,具有非方向性、高配位数、高密度。

2.3.3.3 金属晶体的结构与特征

因为金属结合主要依靠带负电的电子云与带正电荷的正离子之间的库仑引力,而这种引力是没有方向性的,因此,金属键没有方向性和饱和性。对晶体结构,即对带正电的原子实的排列没有具体的要求,只要求排列最紧密,晶体的体积越小、势能最低,结合最稳定。因此,大多数金属具有面心立方结构(如 Cu, Ag, Au, Al 等)和六角密积结构(如 Be, Mg, Zn, Cd 等),配位数均为 12。少数金属具有体心立方结构(如 Li, Na, Rb, Cs, Mo, W 等),配位数为 8。而已知的简立方结构的金属只有元素钋(Po)。

不同金属的结合能差别较大,碱金属的结合能一般较小,如 Na 的晶体结合能为 107kJ/mol 。而某些过渡金属晶体(metallic crystal)的结合能却很大,如 W 的晶体结合能为 840kJ/mol 。一般认为这是由于过渡族元素原子的内层电子参与了成键造成的。

金属性的结合方式导致了金属的共同特性,例如导电性、导热性、大的塑性、大的延展性(范性)、金属光泽等,这些都是和共有化电子可以在整个晶体内部自由运动相联系的。

(1) 由于在金属晶体内存在有大量自由电子,因而金属晶体具有良好的导电和导热性。

(2) 由于金属性结合对晶体结构没有特殊的限制,原子(正离子)的排列比较“自由”,因此在外力作用下较容易发生永久的形变(范性形变),这是金属具有良好延展性的原因。

(3) 由于金属性结合没有方向性要求,因而金属具有很大的塑性,可以经受相当大的塑性形变。

(4) 由于自由电子的存在,使可见光无法进入晶体而在表

面被反射, 因此金属常有光泽的表面。

(5) 不同金属元素之间很容易依靠金属性结合形成合金固熔体, 它们和一般化合物不同, 所包含不同元素的比例不是严格限定的, 而是有一定的变化范围, 甚至可以按任意比例形成合金。

2.3.4 分子结合与分子晶体

2.3.4.1 范德瓦尔斯键

金属键、共价键和离子键都是很强的键, 它们的结合能大致相当于平均每个原子几个电子伏量级。当具有满壳层电子结构的惰性气体原子或价电子已用于成键的中性分子结合成晶体时, 电子结构基本保持不变。原子和分子之间存在着一些十分弱的相互作用。范德瓦尔斯很早就认为中性分子之间存在着“分子力”, 这种力是造成实际气体偏离理想气体行为的原因, 所以称为范德瓦尔斯(Van der Waals)力。进一步的研究表明极性和非极性分子间的分子力有不同的来源。范德瓦尔斯力涉及三方面作用机理, 下面依次作简单介绍。

(1) 伦敦力或色散力。由于电子在核外不停地绕核运动, 在某一瞬间电子的分布不均匀, 多少会产生某种“瞬间”的电偶极矩, 即出现“瞬间”的正负电荷中心不重合。两个这种原子或分子间产生一种吸引力, 这便是伦敦(London)力或色散力。

(2) 葛生力。如果组成固体的粒子是具有固有偶极矩的有极分子, 则分子间的相互作用力除了上述色散力之外, 还可以存在固有偶极矩间的相互作用。有极分子的固有偶极矩间的相互作用力称为葛生(Keeson)力, 又称取向力。

(3) 德拜力。因为有极分子存在固有偶极矩, 无极分子可以被有极分子的电场极化而产生诱导偶极矩, 故有极分子与无极分子之间也存在相互作用, 这种相互作用力称为德拜(Debye)力, 又称感应力。

(4) 范德瓦尔斯力。伦敦力、葛生力和德拜力统称为范德瓦尔斯力(Van der Waals force)。一般情况下, 对于非极性分子,

或惰性元素的单原子分子来说,只存在色散力;而对于极性分子来说,则上述三种力都存在。但是不管哪一种力,均有与 r^7 成反比的函数关系。不过葛生力和德拜力比色散力一般要小,色散力在范德瓦尔斯力中起主要作用。

值得指出的是,范德瓦尔斯力在其它晶体中也存在,但是与使晶体结合的离子键、共价键和金属键相比,范德瓦尔斯力太弱,可以忽略不计。

2.3.4.2 分子晶体的结构与特征

范德瓦尔斯力使得中性分子可以凝聚为晶体,通常称为分子晶体(molecular crystal)。常温下是气态的物质如 H_2 , O_2 , Cl_2 , SO_2 , HCl 以及惰性气体如 He , Ne , Ar , Kr , Xe 等,在低温下依靠范德瓦尔斯键结合成分子晶体。大部分有机化合物晶体也属于分子晶体。

范德瓦尔斯键是由于相邻原子或分子中的瞬时电偶极矩借助于静电场而相互关联的,这种关联产生一个平均的净吸引力。这个力类似于金属键,既没有方向性,也没有饱和性。所以惰性原子晶体的结构类似于金属,多采用密堆积方式,在自然界中排列最密集的晶体结构为面心立方或六方密堆积结构。由惰性气体原子构成的分子晶体都具有面心立方结构。同时由于范德瓦尔斯键是一种弱键,通常只有在极低的温度下,才能得到全部由范德瓦尔斯键键合的晶体。

应该注意,这些作用力只存在于分子之间,这与分子中的共价键和离子键截然不同。从结合能角度来看,范德瓦尔斯键远远弱于共价键和离子键。因此,分子晶体的特点是:软,压缩系数大,沸点、熔点低,如 Ar 的晶体结合能只有 $7.7 kJ/mol$ 。

2.3.5 氢键结合与氢键晶体

2.3.5.1 氢原子结构的特殊性

(1) 氢原子属于 IA 族元素,原子核外只有一个电子,它的电离能特别大,为 $13.6 eV$,而 Na 原子的电离能仅为 $5.14 eV$,所以氢原子不能像碱金属那样失去电子成为离子,难以形成离子

键。

(2) 氢原子的价电子电离能大(13.6 eV)，价电子也不能共有化形成金属。

(3) 氢原子只有1个价电子，只能形成1个共价键，不能形成典型的共价晶体。

(4) 由于氢原子的特殊结构，只由1个质子及1个电子构成。当它与电负性较大的原子如O、F等相结合形成共价键时，配对的电子常偏向于电负性较大的原子一方，使氢键原子的质子裸露在外面。由于配对电子出现概率偏向于电负性大的原子，电负性大的原子便成为部分负离子，而氢原子则成为部分正离子(这里“部分”的意思是指其所带电荷小于一个电子电荷)。这样通过正负电荷间的库仑作用，氢原子又可以与另一个电负性大的原子相结合。由于氢原子的特殊结构，实际可以同时与两个电负性大的原子(如F、O、N等)相结合，其中一个键属共价键，而另一个通过库仑作用相结合的就称为氢键(hydrogen bond)。

2.3.5.2 氢键的实例分析

以水或冰为例，每个O原子可以与两个H原子形成共价键。由于O与H的电负性之差，形成共价键的配对电子常偏向于O原子一方，使O原子成为带有部分负电荷 $-\delta$ 的负离子，而H原子成为带有部分正电荷 $+\delta$ 正离子。通过正负电荷的库仑作用，H原子又可与邻近水分子 H_2O 的O原子以氢键相结合。图2-7示出H和O原子的键合情况。图中用实线表示共价键，而以点

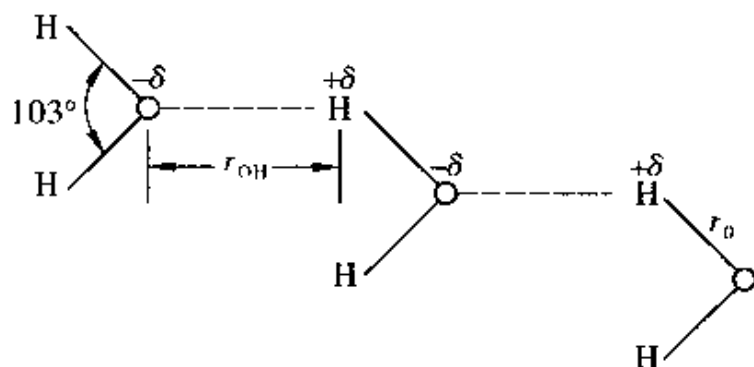


图2-7 水分子之间的氢键结合

线表示氢键，由于共价键结合很强，键长短，而氢键是一个弱键，键长较长。图中的 r_{OH} 即表示氢键的键长。从图中可以看到通过氢键可以把各个水的分子 H_2O 相互连接起来。通过氢键而结合成的晶体就称为氢键晶体。氢键广泛地存在于含氢的无机物和有机物中。在蛋白质分子中，氢键使这种分子保持其正常的几何构型。

2.3.5.3 氢键的特点

在氢键中，氢原子唯一的一个电子与别的原子形成共价键后，氢的电子云被拉向一侧，暴露在外的氢核(质子)再通过库仑力的作用与电负性较大的原子结合，形成另外一个键——氢键。因为氢键是由裸露的质子和其它原子构成，质子(即氢核)尺寸很小，因此，只能容许两个近邻原子从两边靠拢、成键，当第三个原子要与它结合时，就会受到由于电子云重叠而产生的排斥作用。故氢键既有方向性，又有饱和性。

氢键是一种较弱的键，其结合能约 50kJ/mol 。各种键的结合能如表 2-5 所示。

表 2-5 各种化学键的结合能

键合类型	结合能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
离子键	628 ~ 1548
共价键	523 ~ 1255
金属键	105 ~ 837
氢键	21 ~ 63
范德瓦尔斯键	<21

2.3.5.4 氢键晶体

通过氢键而结合形成的晶体就称为氢键晶体(hydrogen bonded crystal)。氢键广泛存在于无机物和有机物中，如水、冰、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、钾酸、脱氧核糖核酸(DNA)等是典型的氢键晶体。

尽管氢键的键能比共价键要小一个数量级,在大多数传统的固体材料中也较少出现,但在诸如冰和很多有机分子材料中起重要作用。用氢键的概念可很好地解释水和冰的特异性质以及生物、化学分子的结构。例如:冰是典型的氢键晶体,在冰晶体中,水分子 H_2O 是晶体的单元,各个水分子依靠氢键而相互连接起来。DNA 的双螺旋结构,也是靠一系列的氢键联结起来的。某些有机化合物例如醇、羧酸、酰胺的结合过程中,氢键也起决定作用。铁电晶体磷酸二氢钾中亦具有氢键结合。氢键会导致液体中分子之间的缔合。水的某些性能异常(如沸点高达 373K,熔点以上的密度异常)都与氢键有关。

【例题】 为什么说所有晶体的结合类型都与库仑力有关?

解 共价结合中,电子虽然不能脱离电负性大的原子,但靠近的两个电负性大的原子可以各出一个电子,形成电子共享的形式,即这一对电子的主要活动范围处于两个原子之间,通过库仑力,把两个原子连接起来。

离子晶体中,正离子与负离子的吸引力就是库仑力。

金属结合中,原子实依靠原子实与电子云间的库仑力紧紧地吸引着。

分子结合中,是电偶极矩把原本分离的原子结合成了晶体,电偶极矩的作用力就是库仑力。

氢键结合中,氢先与电负性大的原子形成共价结合后,氢核与负电中心不再重合,迫使它通过库仑力再与另一个电负性大的原子结合。

可见,所有晶体的结合类型都与库仑力有关。

2.4 原子和离子半径

2.4.1 原子半径

在晶体生长、半导体材料制备和陶瓷材料的改性中经常掺杂些替代原子。掺杂替代原子不仅要考虑原子的价数,还必须考虑

原子的尺寸,即原子的半径(atomic radius)。

原子核很小,原子的尺寸主要由核外电子云来决定。当原子构成晶体时,原子的电子云已不同于孤立原子的电子云。同一种原子在不同的结构中有不同的电子云分布。因此,人们不可能给出一个精确不变的原子和离子半径,原子或离子半径因结构不同而不同。对于金属结构,原子的半径称为金属半径;对于共价结合,原子的半径称为共价半径;对于分子晶体,原子的半径称为范德瓦尔斯半径。

对于金属晶格,可以看成是金属正离子这种等直径圆球的密堆积,原子半径定义为两个金属原子核间距的一半。例如金属钠,最近邻间距为 0.372nm ,其原子半径为 0.186nm 。

对于元素共价晶体,原子的共价半径定义为两个成键原子核平衡间距的一半。例如,在金刚石中, $\text{C}-\text{C}$ 键长为 0.154nm , C 原子共价半径为 0.077nm 。在硅单晶中, $\text{Si}-\text{Si}$ 键长为 0.234nm , Si 原子的共价半径为 0.117nm 。设想 Si 和 C 形成 SiC 晶体,共价键键长应为 $0.117\text{nm} + 0.077\text{nm} = 0.194\text{nm}$,这与实验测量 SiC 晶体中 $\text{C}-\text{Si}$ 键长 0.189nm 较吻合。

对于分子晶体,范德瓦尔斯半径定义为分子晶体中相邻分子间两个邻近的非成键原子之间核间距的一半。

2.4.2 离子半径

对于离子晶体,正负离子半径一般不会相等,那又如何来确定离子半径呢?人们注意到, NaF 最近两离子的核间距为 0.231nm , KF 的核间距为 0.266nm ,相差为 0.035nm ; NaCl 和 KCl 相差 0.033nm ; NaBr 和 KBr 相差 0.032nm 。这些差值都很接近,可以近似地看作是一个常数,它应是钠和钾离子的半径之差。由此,提出了离子半径的概念。

组成晶体的离子,可以看成是具有固定半径的刚性球体,该半径称为离子半径(ionic radius),它描写原子核到其最外层电子的平均距离。一般地,当原子失去电子而成为正离子后,对外层电子的引力增大,因此正离子半径 R_+ 比较小;反之,当原子获

得电子而成为负离子后, 负离子半径 R_- 较大, 即 $R_- > R_+$ 。所以, 离子晶体结构可以看成是不等径球的堆积。有一些计算离子半径的半经验方法, 如高希米特(Goldschmidt)半径、泡林(Pauling)半径和察卡里逊(Zachariasen)半径等。其中常采用的是泡林半径和高希米特半径。

2.4.3 泡林半径(Pauling radius)

泡林认为, 离子半径的大小主要取决于最外层电子的分布, 对于等电子离子来说, 离子半径与作用其上的有效电荷 $Z - \sigma$ 成反比, 即

$$R = \frac{C}{Z - \sigma} \quad (2-35)$$

式中: R 为单价离子半径; C 是由外层电子主量子数决定的常数; Z 为原子序数; σ 为屏蔽常数, 可由实验求得。屏蔽常数的引入是基于这样的考虑: 核外的一个电子除受核电荷的吸引外, 还受核外其它电子的排斥作用。一个电子受到的合力相当于 $Z - \sigma$ 个核电荷的吸引作用。 σ 已有一些经验值。对于等电子离子, 其屏蔽常数相等。

用 X 射线衍射法测出最近两个离子的核间距 r_0 , 利用以下联立方程组:

$$\begin{cases} R_+ = \frac{C}{Z_+ - \sigma} \\ R_- = \frac{C}{Z_- - \sigma} \\ R_+ + R_- = r_0 \end{cases} \quad (2-36)$$

即可测定出等电子离子晶体中正负离子的半径 R_+ 和 R_- 。

【例题】已知由 X 射线衍射实验测得 NaF 的离子间距为 0.231nm, Na^+ 和 F^- 属于 Ne 的等电子离子, 其屏蔽常数 $\sigma = 4.52$, 试求出 Na^+ 和 F^- 的离子半径。

解 根据泡林半径, 可列出方程组如下:

$$\begin{cases} R_{\text{Na}^+} = \frac{C}{11 - 4.52} = \frac{C}{6.48} \\ R_{\text{F}^-} = \frac{C}{9 - 4.52} = \frac{C}{4.48} \\ R_{\text{Na}^+} + R_{\text{F}^-} = 0.231 \text{ nm} \end{cases}$$

解方程组可得 $\begin{cases} R_{\text{Na}^+} = 0.095 \text{ nm} \\ R_{\text{F}^-} = 0.136 \text{ nm} \\ C = 0.62 \text{ nm} \end{cases}$

2.4.4 离子球半径之比与配位数的关系

在大多数情况下，可以认为最近邻的正负离子中心之间的距离 d_{xy} 为正负离子半径 r_x 与 r_y 之和，通常称为相加性原则，即 $d_{xy} = r_x + r_y$ 。正负离子的半径比，对结构的形成有很大关系。一个较大的正离子可以有許多负离子与之相接触，同时负离子之间仍保持适当的距离。当正离子的半径小到一定程度时，与之相接触的负离子数便减少，也就是说，由一种配位数的结构变到另一种配位数的结构，每种结构都有一个离子的半径比的极限值，低于这个值便不能形成这种结构。几类离子晶体的半径比的极限值如表 2-6 所示。

表 2-6 几类离子晶体的半径比的极限值

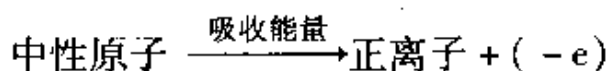
配位数	晶体结构	r_x/r_y 的极限值
8	CsCl	0.732 以上
6	NaCl	0.414 ~ 0.732
4	ZnS	0.225 ~ 0.414

【小结】

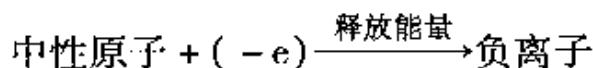
1. 晶体的结合能：原子(离子或分子)从自由状态结合成晶体过程中释放出的能量，或者把稳定的晶体拆散成一个个自由粒

子所提供的能量,称为晶体的结合能。晶体状态时的总能量(E_0)与自由状态时的总能量(E_N)之差被定义为晶体的结合能,即 $E_b = E_N - E_0$ 。显然,结合能愈大,形成的晶体就愈稳定。

2. 原子的电离能:基态的原子失去最外层的一个电子(价电子)所必需的能量称为原子的电离能,或称为第一电离势,可用来表征原子对价电子束缚的强弱程度。可用下面的关系表示:



3. 电子亲和能:一个基态中性原子获得一个电子成为负离子所释放出的能量称为电子亲和能,是表征原子俘获外来电子的能力大小的量。可用下面的关系表示:



4. 原子的电负性:电离能和亲和能从不同的角度表征了原子对价电子的束缚能力。为了统一地衡量不同元素的原子得失电子的难易程度,马利肯综合原子的电离能和亲和能,引入原子电负性的概念,用它来作为一种元素的原子对外层电子吸引能力的衡量尺度。其定义为:

$$\text{原子电负性} = 0.18 (\text{电离能} + \text{电子亲和能})$$

5. 两原子之间的相互作用势:其随原子间距变化的较为简单的幂指数经验公式为

$$u = u_{\text{吸引}}(r) + u_{\text{排斥}}(r)$$

$$u_{\text{吸引}}(r) = -\frac{a}{r^m}, \quad u_{\text{排斥}}(r) = \frac{b}{r^n}$$

6. 晶体的总相互作用势:设晶体中 i, j 两个原子的间距为 r_{ij} , 相互作用势能为 $u(r_{ij})$, 则由 N 个原子组成的晶体的总相互作用势能为:

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

7. 晶体的结合类型:按照晶体原子间相互作用的形成机制,晶体可大致分为 5 种基本类型:离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。晶体中原子间的相互作用称作键。5

种基本晶体对应 5 种基本的键：离子键、共价键、金属键、范德瓦尔斯键和氢键。

8. 离子键：当两个电负性相差很大的元素结合时，成键电子全部或大部分从一种原子迁移到另一种原子上，形成正、负离子。这种依靠正负离子间主要通过库仑力吸引的结合，称为离子键。

9. 离子晶体：靠离子键结合而成的晶体称为离子晶体。最典型的离子晶体就是碱金属元素（Ⅰ族）和卤族元素（Ⅶ族）之间形成的化合物，如 NaCl, CsCl 等。Ⅱ族和Ⅵ族元素组成的化合物也可视为离子晶体，如 ZnS。离子晶体有相当高的强度、硬度和很高的熔点，但导电性差、膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的，在远红外区有一特征吸收峰。

10. 共价键：在晶体中，两个相邻电负性较强的元素的原子各出一个价电子形成自旋相反的共用电子对，这样的原子键合，称为共价键。共价键具有饱和性和方向性两个特点。

11. 共价晶体：依靠共价键形成的晶体，称为原子晶体或共价晶体。元素周期表中第Ⅳ族元素 C（金刚石），Si, Ge, Sn（灰锡）的晶体就是这类晶体的典型代表。共价键的特点是结合力大，具有空间方向性、低配位数，硬度大，脆性大，熔点高。多数陶瓷、半导体、聚合物材料等均为共价键结合。

12. 金属键：金属晶体中，不属于哪个原子实的共有化电子与“浸”在其中的离子实之间的库仑作用称为金属键。金属键的特点是结合力大，具有非方向性、高配位数，高密度。

13. 金属晶体：依靠金属键结合而成的晶体称为金属晶体。大多数金属具有面心立方结构和六角密积结构，配位数均为 12。少数金属具有体心立方结构，配位数为 8。金属性的结合方式导致了金属的共同特性。例如导电性、导热性、大的塑性、大的延展性（范性）、金属光泽都是和共有化电子可以在整个晶体内自由运动相联系的。

14. 范德瓦尔斯力：当具有满壳层电子结构的惰性气体原子或价电子已用于成键的中性分子结合成晶体时，电子结构基本保

持不变,中性原子和分子之间存在着一些十分弱的相互作用力(主要包括伦敦力、葛生力和德拜力等弱的相互作用力),统称为范德瓦尔斯力。

15. 分子晶体: 范德瓦尔斯力使得中性分子可以凝聚为晶体,通常称为分子晶体。常温下是气态的物质,如 H_2 , O_2 , Cl_2 , SO_2 , HCl , 以及惰性气体,如 He , Ne , Ar , Kr , Xe 等,在低温下依靠范德瓦尔斯键结合成分子晶体。大部分有机化合物晶体也属于分子晶体。分子晶体的特点是软,压缩系数大,沸点低、熔点低。

16. 氢键: 由于氢原子只由一个质子及一个电子构成的特殊结构,实际可以同时与两个电负性大的原子相结合,其中一个键属共价键,而另一个通过库仑力作用相结合的就称为氢键。氢键是一种较弱的键,既有方向性,又有饱和性。

17. 氢键晶体: 通过氢键而结合形成的晶体就称为氢键晶体。氢键广泛存在于无机物和有机物中,如水、冰、磷酸二氢钾(KH_2PO_4)、钾酸、脱氧核糖核酸(DNA)等是典型的氢键晶体。

18. 泡林半径: 泡林认为,离子半径的大小主要取决于最外层电子的分布,对于等电子离子来说,离子半径与作用其上的有效电荷 $Z - \sigma$ 成反比,即

$$R = \frac{C}{Z - \sigma}$$

式中: R 为单价离子半径; C 是由外层电子主量子数决定的常数; Z 为原子序数; σ 为屏蔽常数,可由实验求得。

习题

1. 晶体的结合能、晶体的内能、原子间的相互作用势能有何区别?

2. 原子间相互作用势能可写成 $u(r) = -\alpha/r^m + \beta/r^n$, 从概念上阐明, m , n 两个系数中哪个较大?

3. 两原子共价结合时,电子云交叠产生吸引;而原子靠近时,电子云交叠会产生巨大的排斥力。为什么?

4. 在 NaCl 晶体中, 设想离子的电荷加大一倍, 试问这对其晶格常数和结合能有何影响?

5. 设两原子间相互作用能量可由 $u(r) = -\alpha/r^m + \beta/r^n$ 得到。 $n = 2$, $m = 10$, 且两原子形成一稳定分子, 其核间距为 0.3nm , 离解能为 4eV 。求 α , β 。

6. 有一晶体, 在平衡时体积为 V_0 , 原子间的总相互作用能为 U_0 , 如果原子间的相互作用能的形式为

$$u(r) = -\alpha/r^m + \beta/r^n$$

试证明晶体的体积模量为

$$K = |U_0| \left(\frac{mn}{9V_0} \right)$$

7. 设一维原子链中, 原子间的相互作用能表示为: $u(x) = u_0 \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$, 式中 x 为原子间距, 试求:

- (1) 平衡时的原子间距和相互作用能;
- (2) 原子链的体积模量。

第三章 晶格振动

在前面章节的讨论中，我们一直是把组成晶体的原子看成是固定在平衡位置上不动的。实际晶体中的粒子的情形并非如此，而是和气态、液态系统中不停作热运动的粒子一样，表现为在平衡位置附近做微小的振动。由于原子的平衡位置就是晶格的格点，所以晶体中原子的热运动称为晶格振动(lattice vibration)。

由于晶体内原子间存在着相互作用，各个原子的振动不是孤立的，而是相互联系着的，在晶体中形成各种模式的波。这种晶格原子集体热运动形成的波称之为格波(lattice wave)。在简谐近似下，格波可看成是由互相独立的各种简正振动(normal vibration)模式所构成。简正振动可用谐振子来描述，谐振子的能量量子称为声子(phonon)。若原子间的非简谐相互作用不可忽略但可看作微扰项，则声子间发生能量交换，在相互作用过程中，将会产生某种频率的声子和湮灭另外一些频率的声子。晶体可视为一个互相耦合的振动系统，这个系统的运动——晶格振动，可用声子系统来加以描述。

晶格振动作为一种热运动，不仅对晶体的比热容、热膨胀、热传导等热学性质有重要影响，而且与晶体的电学性质、光学性质和介电性质等也有密切的关系。因而晶格动力学成为固体物理最基础、最重要的内容之一。

本章将介绍晶格动力学的基本概念和方法，以及它在研究晶体热学性质中的应用。

3.1 晶格振动的经典理论

为了全面了解晶格格点的运动情况，需在经典力学体系中建

立晶格原子的运动方程，并从这些方程中导出其色散关系 (dispersion relation)。

3.1.1 连续媒质中的弹性波

晶体中的格波与连续媒质中的弹性波 (elastic wave) 有本质上的差别，连续媒质弹性波可以看作是晶格动力学微观理论的极限情况。弹性波的研究方法和表征物理量同样可以用于格波，且弹性波的特性可以作为研究格波特性时的对比与参考。

3.1.1.1 弹性波的色散关系

假设连续媒质 (continuous media) 是各向同性的，密度为 ρ 、体积模量 (elastic modulus) 为 K 。媒质中邻近的质点之间是以弹性力相互联系着的。如果媒质中有一质点 A 受外界扰动而离开平衡位置，其周围的质点将对 A 施加弹性力，试图使它拉回到平衡位置。在弹性恢复力的作用下，质点 A 将在平衡位置附近作振动， A 点的振动又会牵动附近的质点离开平衡位置并振动起来，邻近质点的振动又牵动较远质点的振动，……这样，振动就会以一定的速度由近及远向各个方向传播开来，从而在连续媒质中形成弹性波 (elastic wave)。

如果以 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 表示时刻 t 在位置 \mathbf{r} 处质点相对于平衡位置的位移，则连续媒质中弹性波的波动方程为

$$\rho \frac{d^2 \psi(\mathbf{r}, t)}{dt^2} = K \Delta \psi(\mathbf{r}, t) \quad (3-1)$$

式中： Δ 为拉普拉斯算符， $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ，在直角坐标系中， $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ， \mathbf{i} ， \mathbf{j} ， \mathbf{k} 分别为 x ， y ， z 方向的单位矢量。波动方程有如下行波形式的试探解：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = A e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (3-2)$$

式中： ω 为波的角频率 (angular frequency) 或圆频率； \mathbf{q} 为波矢量，方向为波的传播方向。

将试探解式 (3-2) 代入波动方程 (3-1) 中，则可解得

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\rho}} q^* \quad (3-3)$$

该式反映了角频率 ω 和波矢量 q 之间的函数关系, 常称为色散关系。由于密度 ρ 、体积模量 K 为常量, 故连续媒质弹性波的色散关系是线性的。对波动系统来说, 系统的许多特征是由色散关系决定的。

3.1.1.2 相速度与群速度

(1) 相速度。在波动理论中, 等相面(波阵面)沿波的传播方向传播的速度称为相速度(phase velocity), 记为 v_p 。对于弹性波, 等相面满足下列条件:

$$qr - \omega t = \text{常数} \quad (3-4)$$

求上式微分, 可得:

$$qdr - \omega dt = 0 \quad (3-5)$$

因此

$$v_p = \frac{dr}{dt} = \frac{\omega}{q} \quad (3-6)$$

对于连续媒质的弹性波, 利用色散关系式(3-3), 可得

$$v_p = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3-7)$$

由于连续媒质中的弹性波的色散关系是线性的, 故弹性波的相速度为一常数。

(2) 群速度。在波动理论中, 波振幅传播的速度(或能量传播的速度)称为群速度(group velocity), 记为 v_g 。群速度的表达式为

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} \quad (3-8)$$

对于连续媒质的弹性波, 由于 $\omega = v_p q$, v_p 与 q 无关, 所以

$$v_g = \frac{d}{dq}(v_p q) = v_p \quad (3-9)$$

即弹性波的群速度等于其相速度。

* 注: 在公式的运算中, 若取矢量的模, 则用矢量的白体代替, 全书下同。

以后的学习我们将会看到, 对于在晶体中传播的格波, 色散关系 $\omega = \omega(\mathbf{q})$ 不是简单的线性关系, 群速度和相速度也不再相等。当 v_p 不是常数时, v_g 应由下式给出:

$$v_g = \frac{d}{dq}(v_p q) = v_p + q \frac{dv_p}{dq} \quad (3-10)$$

3.1.1.3 弹性波的状态密度

波的状态是用角频率 ω (模式) 来表征的。单位频率间隔内的状态数目称为状态密度(density of states), 记为 $\rho(\omega)$ 。其表达式为

$$\rho(\omega) = \frac{dz}{d\omega} \quad (3-11)$$

由于频率 ω 往往是波矢量 \mathbf{q} 的函数(色散关系), 所以, 式(3-11)又可作如下变换:

$$\rho(\omega) = \frac{dz dq}{dq d\omega} \quad (3-12)$$

对于弹性波, 一个波矢对应一个状态, 式中 $\frac{dz}{dq}$ 表示单位波矢间隔内的状态数, 具体推算如下:

(1) 已知 \mathbf{q} 空间中一个分立的波矢量占据的体积为: $\Delta \mathbf{q} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$, V_c 为媒质的总体积。

(2) 在 \mathbf{q} 空间中, 波矢大小为 q 的球体积为: $V_q = \frac{4}{3}\pi q^3$ 。

(3) 在 \mathbf{q} 空间中, 波矢大小为 q 的球体内的分立波矢数为:

$$Z = \frac{V_q}{\Delta q} = \frac{V_c}{8\pi^3} \frac{4}{3}\pi q^3 = \frac{V_c}{6\pi^2} q^3$$

(4) 对于连续媒质中的弹性波, $\omega = v_p q$, $\frac{d\omega}{dq} = v_p$

(5) 可得连续媒质弹性波的状态密度为: $\rho(\omega) = \frac{V_c}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3}$,

如图 3-1 所示。



图 3-1 弹性波的状态密度曲线

3.1.2 晶格振动的近似处理方法

3.1.2.1 绝热近似

晶体是由大量的原子组成的, 每个原子又可分成离子实和价电子两部分。离子与离子、离子与电子、电子与电子之间都存在相互作用。显然, 晶格振动是一个复杂的多体问题, 要在理论上解决它, 必须作一些简化近似处理。

在晶体中, 离子的振动会引起电子云畸变(distortion), 而电子运动也会影响离子的振动状态, 所以, 在研究离子的振动问题时必须考虑电子的运动。但由于离子实(atomic core)比电子重 $10^3 \sim 10^5$ 倍, 因此, 离子实的振动速度比电子慢得多。在能带论中我们考虑电子运动时, 作近似处理, 认为离子是静止不动的。而在这里我们主要考虑离子振动时, 可近似认为电子能很快地适应离子的位置变化, 在离子振动的任何一个瞬时, 电子都处于基态。这样, 电子对离子振动的影响, 就可以通过引入在空间均匀分布的负电荷所产生的稳定势场来替代, 从而把电子运动和离子振动分开, 这种处理方法称为绝热近似(adiabatic approximation)。

在绝热近似下, 我们就可以单独处理离子振动问题。由于电子可以很快地适应离子位置的变化, 离子的振动可以看成是中性原子的振动, 没有必要在术语上区别是离子振动还是原子振动, 但习惯采用原子振动这一术语。

3.1.2.2 简谐近似

设在平衡位置时, 晶体中两相邻原子之间的间距为 r_0 , 原子作微小振动时, 原子间距的变化量为 δ 。两个原子的相互作用能与两个原子之间的间距有关。原子间相互作用能 $U(r_0 + \delta)$ 可以在平衡位置附近用泰勒级数(Taylor's series)展开:

$$U(r_0 + \delta) = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} \delta^2 + \cdots \quad (3-13)$$

式中: 首项为常数, 可取为能量零点; 由于在平衡时势能取极小值, $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} = 0$, 故第二项为零; 当振动很微小时, δ 很小, 可以

忽略高阶项，势能展开式中只保留到 δ^2 项。则原子间相互作用力可表示为

$$f = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_{r_0} \delta = -\beta \delta \quad (3-14)$$

上式说明，对于温度较低情况下晶格的微小振动，原子间的相互作用可以视为与位移成正比的弹性恢复力，原子在其平衡位置附近作简谐振动，所以，称这个近似为简谐近似(harmonic approximation)。

对于一个具体的物理问题是否可以采用简谐近似，要看在简谐近似下得到的理论结果是否与实验相一致。对于有些问题，例如晶体的热膨胀、热传导现象，就需要考虑高阶项的效应，称为非简谐效应(anharmonic effect)。

3.1.2.3 玻恩-卡曼边界条件

对于无边界的无限大晶体，“无穷长”链上的每个原子所处的位置都是等价的，因而都有一样形式的动力学方程、相同形式的行波解。但是，实际晶体是有限的、有边界的，处在边界(表面)上的原子所受的作用显然与内部不同，具有不同于内部原子形式的动力学方程。虽然只有少数方程不同，但每个原子的方程不是独立的而是互相关联的，因此，我们要求解的是一个方程组。有限晶体边界原子运动方程的独特性使方程组变得更复杂。为了解决这个问题，必须作进一步的近似处理，使方程组简化。

晶体表面原子的独特受力、运动问题实际上是一个边界问题。为此，玻恩-卡曼(Born-Karman)提出了一个假想的边界条件，即所谓的周期性边界条件(Periodic boundary condition)。该边界条件可作以下两种理解：

(1) 环状原子链模型。设想一个包含 N 个原胞的原子链，将它首尾相连，构成一个环，如图 3-2 所示。如果 N 足够大，一个沿着半径极大的环传播的波，等价于一个在无限长原子链中传播的波。这一假设克服了有限与无限的矛盾，而所忽略的仅仅是原子链两端少数原子与内部原子振动的差别。

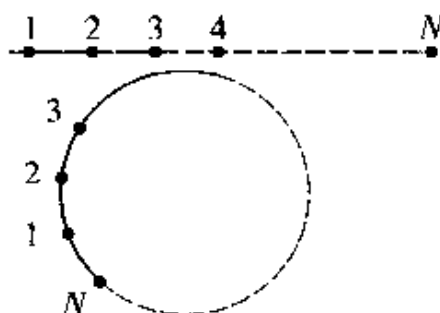


图 3-2 玻恩 - 卡曼边界条件示意图

考虑到圆的循环性, 必须强加一定条件, 即原子标数 n 增加 N 时, 振动必须复原, 此即玻恩 - 卡曼提出的周期性边界条件:

$$\psi((n+N)a, t) = \psi(na, t) \quad (3-15)$$

即

$$Ae^{i(qna - \omega t)} = Ae^{i[q(n+N)a - \omega t]} \quad (3-16)$$

得到

$$e^{iqNa} = 1, \quad qNa = 2\pi h \quad (h=0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3-17)$$

上式表明, 描述有限晶格振动状态的波矢 q 不能取连续值而只能取分立的值, 即只能取 $\frac{2\pi}{Na}$ 的整数倍。

容易看出, 波矢 q 在第一布里渊区中均匀分布, 且只能取 N 个值。

$$q = \frac{2\pi h}{Na} \quad \left(-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}, \quad -\frac{N}{2} < h \leq \frac{N}{2} \right) \quad (3-18)$$

如果定义单位 q 空间的波矢数为波矢密度, 有下面的重要结论:

① 独立波矢数 = N (原胞数);

② 波矢密度 = $\frac{N}{\Omega^*} = \frac{Na}{2\pi}$ 。

(2) 块状堆砌体模型。设想在有限晶体之外还有无穷多个完全相同的晶体, 互相平行的堆积充满整个空间, 在各个相同的晶体块内相应原子的运动情况应当相同。这样, 晶体中所有原子的运动又都有一样形式的动力学方程、相同形式的行波(traveling

wave) 解。

如图 3-3 所示, 假设有限晶体边长分别为 L_x 、 L_y 、 L_z 。周期性边界条件可表示为

$$\psi(r + L_x i) = \psi(r) \quad (3-19)$$

这就要求

$$e^{iq_x L_x} = 1 \quad (3-20)$$

即

$$q_x L_x = 2\pi n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad q_x = n_x \frac{2\pi}{L_x} \quad (3-21)$$

上式表明, 描述有限品格振动状态的波矢 q_x 不能取连续值而只能取分立的值, 即只能取 $\frac{2\pi}{L_x}$ 的整数倍。同理, q_y , q_z 也只能取一些分立的值:

$$\left. \begin{aligned} \Delta q_x &= \frac{2\pi}{L_x} \\ \Delta q_y &= \frac{2\pi}{L_y} \\ \Delta q_z &= \frac{2\pi}{L_z} \end{aligned} \right\} \quad (3-22)$$

在 q 空间中一个分立的波矢量占据的体积为

$$\Delta q = \Delta q_x \Delta q_y \Delta q_z = \frac{(2\pi)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

式中: Δq 不是表示波矢量的增量, 而是表示 q 空间的一个体积元, 是标量; $V_c = L_x L_y L_z$ 为有限晶体的体积。

如果把媒质划分成原胞, 在 x , y , z 方向上的基矢长度分别为 a , b , c , 原胞数分别为 N_1 , N_2 , N_3 , 那么有

$$\left. \begin{aligned} L_x &= N_1 a, \\ L_y &= N_2 b, \\ L_z &= N_3 c \end{aligned} \right\} \quad (3-23)$$

则晶体的体积为

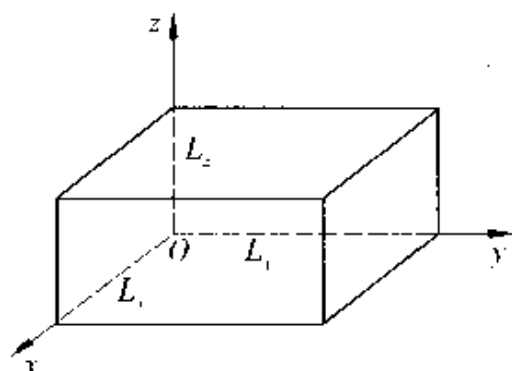


图 3-3 晶体的周期性边界条件

$$V_c = (N_1 N_2 N_3) \Omega = N \Omega \quad (3-24)$$

式中： $N = N_1 N_2 N_3$ 为晶体中原胞的总数； Ω 为每个原胞的体积。所以

$$\Delta q = \frac{(2\pi)^3}{N \Omega} = \frac{\Omega^*}{N} \quad (3-25)$$

式中 Ω^* 为倒格子原胞的体积。

由于倒格子原胞的体积与第一布里渊区的体积相等，故第一布里渊区内分立波矢量的数目为

$$Z_B = \frac{\Omega^*}{\Delta q} = N \quad (3-26)$$

由此可得出重要结论：第一布里渊区内分立波矢量的数目等于晶体中原胞的数目。值得指出的是，这个结论虽然是在直角坐标系中推出的，但它是普遍成立的。

在实际晶体的原子链两端接上了全同的原子链，由于原子间的相互作用主要取决于近邻，所以除两端少数原子的受力与实际情况不符外，其它绝大多数的原子的运动并不受假想原子链的影响，也就是说，玻恩-卡曼提出的虚拟的边界条件是合理的、可以接受的。玻恩-卡曼边界条件是固体物理学中极重要的条件，许多重要理论，如能带理论等，其前提条件就是晶格的周期性边界条件。

3.1.3 一维单原子链的振动

实际晶格的振动是一个非常复杂的多体问题。为了探讨晶格振动的基本特征，在不影响物理本质的前提下，我们以简单的一维原子链作为典型例子进行讨论，由此得出了一些主要结论和处理方法，再推广到二维和三维晶格振动的情况。

3.1.3.1 动力学方程

考虑由一系列质量为 m 的原子构成的一维单原子链的振动情况，如图 3-4 所示。设平衡时原子间距为 a 。由于热运动，原子离开各自的平衡位置，在近邻原子相互作用力充当恢复力的作用下，各原子具有返回平衡位置的趋势，从而在平衡位置附近作

微小振动。第 n 个原子离开平衡位置的位移用 x_n 来表示, 第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的相对位移为 $\delta = x_{n+1} - x_n$ 。

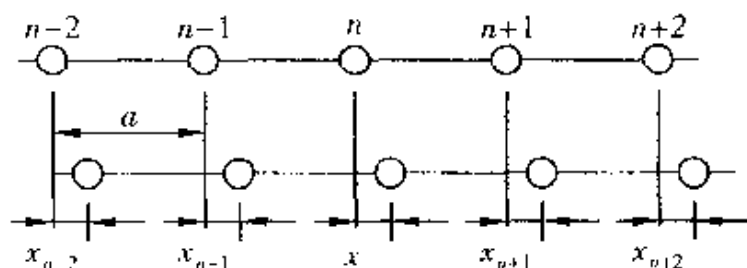


图 3-4 一维单原子链的振动

设在平衡位置 $r = a$ 处, 两个原子间的相互作用势能是 $u(r)$, 产生相对位移后, 相互作用势能变成 $u(r + \delta)$ 。根据简谐近似, 此时两原子间相互作用力(即原子振动的恢复力)为

$$f = -\frac{du}{dr} = -\left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_a \delta = -\beta \delta \quad (3-27)$$

式中 β 为弹性恢复力系数:

$$\beta = \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_a \quad (3-28)$$

为了使问题进一步简化, 假设只有最近邻的原子间存在相互作用, 即所谓最近邻近似, 则第 n 个原子所受到的总作用力为

$$f = f_1 = f_2 = \beta(x_{n+1} - x_n) + \beta(x_{n-1} - x_n) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3-29)$$

在简谐近似、最近邻近似下, 第 n 个原子的动力学方程就可写为

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (3-30)$$

对于 $n = 1, 2, \dots, N$ 的每个原子, 都有一个类似的动力学方程, 方程数目和原子数目 N 相等, 即可得到由 N 个微分方程组成的动力学方程组。

3.1.3.2 格波的色散关系

设方程组式(3-30)有下列形式的试探解:

$$x_n = A e^{i(\omega t - q r_n)} = A e^{i(\omega t - q n a)} \quad (3-31)$$

式中： A 为振幅； ω 为角频率； qna 是第 n 个原子在 $t=0$ 时刻的振动相位因子。

当晶格中第 n' 个原子和第 n 个原子具有下列关系时：

(1) 两原子之间的相位因子之差($qn'a - qna$)为 2π 的整数倍数；

(2) 或 $n'q - nq = \frac{2\pi}{a}s$ (s 为整数)，即一维倒格子原胞或布里渊区大小的整数倍数；

(3) 或两原子之间的距离($n'a - na$)为 $\frac{2\pi}{q}$ 的整数倍数。

事实上，以上三个关系完全等价。

则晶格中两个相隔一定距离的原子振动时离开平衡位置的位移相等：

$$x_{n'} = Ae^{i(\omega t - qn'a)} = Ae^{i(\omega t - qna)} e^{-i2\pi s} = x_n \quad (3-32)$$

然而，当晶格中第 n' 个原子和第 n 个原子的有关量具有 $(2s+1)\pi$ (s 为整数) 关系时，则晶格中两原子振动离开平衡位置的位移相反：

$$x_{n'} = -x_n \quad (3-33)$$

这说明，在任一时刻，原子的振动位移有一定的周期性分布，晶格中的原子振动是以角频率为 ω 的平面波形式在晶格中传播、存在的，这种波称之为格波。它是晶体中原子的一种集体振动形式。格波的波长 $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ 。式(3-31)就是代表一种简正模式(即一个 ω 和一个 q 值)的格波，它是一种简谐格波，是晶体中最基本、最简单的集体振动形式。如图 3-5 所示。

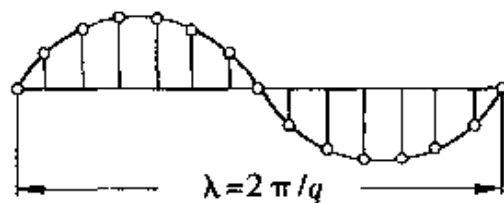


图 3-5 格波

将试探解(3-29)式代入动力学方程式(3-30)中, 可得

$$m\omega^2(q) = 2\beta(1 - \cos qa) = 4\beta \sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \quad (3-34)$$

求解上式, 可得到一维单原子格子的色散关系:

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| = \omega_m \left| \sin \frac{qa}{2} \right| \quad (3-35)$$

式中 $\omega_m = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$, 称为截止频率。可以看出, 一维单原子格子的格波具有非线性的色散关系, 其频率不再等于无相互耦合时原子固有的振动频率(natural vibration frequency) $\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 。

3.1.3.3 色散关系的讨论

一维单原子链的色散关系(频谱)有两个显著的特点:

(1) ω 是 q 的周期函数, 周期为 $2\pi/a$ 。

由于一维晶格的倒格矢 $|G_l| = l \frac{2\pi}{a}$ (l 为整数), 所以有

$$\omega(q + |G_l|) = \omega(q) \quad (3-36)$$

即当 q 变成 $q + G_l$ 时, 虽然波长不一样, 但它们描述格位上原子的振动情况是完全相同的, 即原子的振动频率不变。相邻原子的相位差由 aq 变为 $aq + l \times 2\pi$, 相位差实际上也未改变。就是说, q 与 $q + G_l$ 实际上表示的是同一格波的波矢。因此, 可以将 q 的取值限制在第一布里渊区内:

$$-\frac{\pi}{a} \leq q < \frac{\pi}{a} \quad (3-37)$$

上式说明, 要描述一个晶格常数为 a 的原子链的振动, 只要考虑波长大于 $2a$ 的那些波。这样, 其色散关系曲线如图 3-6 所示。

(2) ω 是 q 的偶函数。由色散关系式(3-35)与色散关系曲线图 3-6 都可以看出, $\omega(q)$ 具有反演对称性, 即 ω 是 q 的偶函数:

$$\omega(q) = \omega(-q) \quad (3-38)$$

若 q 为正, 则表示向右方向前进的格波; 若 q 为负, 则表示向

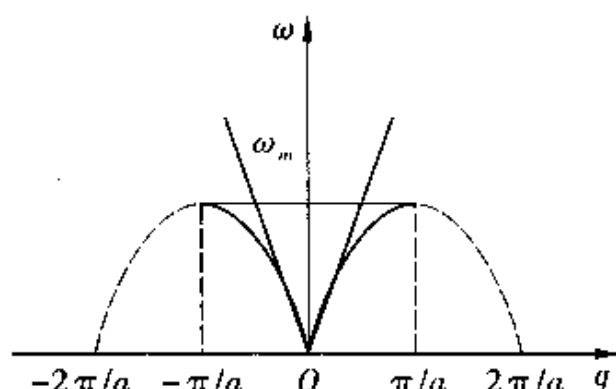


图 3-6 一维单原子链的色散关系

左方向传播的格波。由于晶格在这两个方向是等价的，这必然对应形式相同的两个波，它们相应的频率必然相同。

色散关系的上述两个性质对更为复杂的晶格振动也是适用的。它们实际上与晶格振动系统的对称性有关，前者与晶格的周期结构有关，后者涉及时间反演对称性。

3.1.3.4 相速度、群速度与长波、短波近似

(1) 相速度、群速度。在波动理论中，相速度是指特定频率为 ω 、波矢为 q 的纯波的传播速度；群速度则描述平均频率为 ω 、平均波矢为 q 的波包的速度，它表征能量和动量的传输速度。由于格波的传播往往涉及能量和动量的传输，所以群速度在物理上更有意义。

根据一维单原子格子的色散关系式(3-35)，格波的相速度和群速度可分别表示为

相速度：

$$v_p = \frac{\omega}{q} = 2 \sqrt{\frac{\beta}{m}} \frac{\left| \sin \frac{qa}{2} \right|}{q} \quad (3-39)$$

群速度：

$$v_g = \frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{\beta}{m}} \cos \frac{qa}{2} \quad (3-40)$$

可以看出，格波的相速度、群速度都是 q 的函数，表明格波具有色散性质，而弹性波的波速只与介质性质有关而与波矢无关。

(2) 长波、短波近似。

① 长波极限($q \rightarrow 0$)情况。当 q 取值很小, 即在布里渊区附近时($q \rightarrow 0$), $\sin(\frac{qa}{2}) \approx \frac{qa}{2}$, 一维单原子格子的色散关系式(3-35)变成线性关系:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{\beta}{m}} qa \quad (3-41)$$

这与我们熟知的弹性波(声波)的色散关系形式相同, 如图3-6所示。此时, 格波的相速度、群速度相等, 均为与波矢无关的常数:

$$v_p = v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a \quad (3-42)$$

已知格波 $\lambda = \frac{2\pi}{q}$, q 取值很小($q \rightarrow 0$)时, 则 $\lambda > a$, 故 q 取小值属于长波振动模, 上述线性色散关系为长波近似时的结果。

下面再比较一下长波近似下, 格波与弹性波的相速度、群速度。

已知连续媒质弹性波的相速度、群速度为

$$v_p = \frac{\omega}{q} = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = v_g \quad (3-43)$$

对于一维单原子晶格格波

$$\rho = \frac{m}{a}; \quad K = \beta a。$$

将它们代入式(3-43), 可得格波的相、群速度为

$$v_p = v_g = \sqrt{\frac{\beta}{m}} a = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3-44)$$

比较(3-42)与式(3-44)可以看出, 一维单原子晶格格波的相、群速度与弹性波的相同。这个结果是容易理解的, 因为格波的波长很大时, 晶格常数 a 相比起来显得很小, 所以晶格可以被看成是一个连续介质。也可这样来理解: 当波长很长时, 一个波长范围含有若干个原子, 相邻原子的位相差很小, 原子的不连续效应很小, 故格波接近于连续媒质中的弹性波。

在连续介质中传播的波为弹性波, 其波速为声速, 它是与波矢无关的常数, 故单原子链中传播的长格波叫又称为声学波

(acoustic wave)。

② 短波极限($|q| \rightarrow \frac{\pi}{a}$)情况。在短波近似($|q| \rightarrow \frac{\pi}{a}$)时, 色散关系(频谱)是非线性的。相速度、群速度与波矢有关。

在短波极限, 即 $|q| = \pm \frac{\pi}{a}$ 时,

$$\omega(\pm \frac{\pi}{a}) = \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \quad (3-45)$$

这也可以从色散曲线图 3-6 中看出来。随着 q 的增大, 色散曲线开始偏离直线向下弯曲。当 $|q| \rightarrow \frac{\pi}{a}$ 时, 色散曲线变得平坦, 在 $|q| = \frac{\pi}{a}$ 时(布里渊区边界), 格波对应着最大的频率 ω_{\max} 。

在短波极限, 即 $|q| = \pm \frac{\pi}{a}$ 时(布里渊区边界), 相速度 $v_p = \frac{\omega}{q} = \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\beta}{m}}$, 群速度 $v_g = \frac{d\omega}{dq} = 0$ 。这表明波矢位于第一布里渊区边界上的格波不能在晶体中传播, 实际上它是一种驻波。因为此时相邻原子的振动位相相反, 即

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} = e^{iqa} = e^{\pm i\pi} = -1 \quad (3-46)$$

3.1.3.5 例题

【例 1】 设原子质量为 $m = 8.35 \times 10^{-24} \text{g}$, 恢复力常数 $\beta = 1.5 \times 10^{-1} \text{N/cm}$ 。一维单原子链中原子的振动位移写成如下形式: $x_n(t) = A \cos(\omega t - 2\pi n a q)$, 试求:

(1) 格波的色散关系;

(2) 求出由 5 个原子组成的一维原子晶格的振动的频率。

解 (1) 在单原子晶格中, 若只计及相邻原子的相互作用, 第 n 个原子的运动方程可写成:

$$m x_n = \beta(x_{n+1} - x_n) + \beta(x_{n-1} - x_n) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (1)$$

式中: $x_n (n=1, 2, 3, \dots)$ 为原子位移; β 为恢复力常数。根据已知条件, 原子的振动位移可表示为

$$\begin{cases} x_n(t) = A \cos(\omega t - 2\pi n a q) \\ x_{n+1}(t) = A \cos[\omega t - 2\pi(n+1)aq] \\ x_{n-1}(t) = A \cos[\omega t - 2\pi(n-1)aq] \end{cases} \quad (2)$$

将式(2)代入式(1), 并化简得: $-m\omega^2 \ddot{x}_n = -4\beta x_n \sin^2(\pi a q)$, 故得格波的色散关系为

$$\omega^2 = 4 \frac{\beta}{m} \sin^2(\pi a q) \quad (3)$$

(2) 利用周期性边界条件 $x_1 = x_{N+1}$, 若取 $N=5$, 即得

$$A e^{i(\omega t - 2\pi a q)} = A e^{i[\omega t - 2\pi(5+1)aq]} = A e^{i(\omega t - 2\pi a q)} e^{-i2\pi(5a)q} \quad (4)$$

满足上式的条件是

$$e^{-i2\pi(5a)q} = 1 \quad (5)$$

即 $5aq = s$ (整数)

注意格波波矢的取值范围为

$$-\frac{1}{2a} < q \leq \frac{1}{2a} \quad (6)$$

于是有

$$-\frac{5}{2} < s \leq \frac{5}{2} \quad (7)$$

即 s 只能取 $-2, -1, 0, 1, 2$ 等 5 个值, 波矢 q 相应也只能取下面 5 个值: $-\frac{2}{5a}, -\frac{1}{5a}, 0, \frac{1}{5a}, \frac{2}{5a}$ 。

将 $m = 8.35 \times 10^{-24} \text{g}$, $\beta = 1.5 \times 10^{-1} \text{N/cm}$ 和各个 q 值代入色散关系式(3), 得到对应的各个角频率如下 (rad/s): 8.06×10^{13} , 4.99×10^{13} , 0 , 4.99×10^{13} , 8.06×10^{13} 。

【例 2】原子质量为 m , 间距为 a , 恢复力常数为 β 的一维简单晶格, 频率为 ω 的格波 $u_n = A \cos(\omega t - qna)$, 求:

- (1) 该格波的总能量;
- (2) 每个原子的时间平均总能量。

解 (1) 格波的总能量为各原子能量的总和。其中第 n 个原子的动能为

$$\frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_n}{\partial t} \right)^2 \quad (1)$$

而该原子与第 $n+1$ 个原子之间的势能为

$$\frac{1}{2}\beta(u_n - u_{n+1})^2 \quad (2)$$

若只考虑最近邻相互作用, 则格波的总能量为

$$E = \sum_n \frac{1}{2}m\left(\frac{\partial u_n}{\partial t}\right)^2 + \sum_n \frac{1}{2}\beta(u_n - u_{n+1})^2 \quad (3)$$

将 $u_n = A\cos(\omega t - qna)$ 代入上式, 得

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sum_n \sin^2(\omega t - qna) + \frac{1}{2}\beta A^2 \sum_n 4\sin^2\left[\omega t - \frac{1}{2}(2n+1)qa\right] \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (4)$$

设 T 为原子振动的周期, 利用 $\frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\omega t - \varphi) dt = \frac{1}{2}$ 可得

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sum_n \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2(\omega t - qna) dt + \\ &\quad \frac{1}{2}\beta A^2 \sum_n 4 \frac{1}{T} \int_0^T \sin^2\left[\omega t - \frac{1}{2}(2n+1)qa\right] \cdot \sin^2 \frac{qa}{2} dt \\ &= \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 N + \beta A^2 N \sin^2 \frac{qa}{2} \end{aligned} \quad (5)$$

式中 N 为原子总数。

(2) 每个原子的时间平均总能量为

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{4}m\omega^2 A^2 + \beta A^2 \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (6)$$

再利用色散关系

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 - \cos qa) = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{qa}{2} \quad (7)$$

便得到每个原子的时间平均能量

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \quad (8)$$

3.1.4 一维双原子链的振动

除少数元素晶体, 大多数晶体的原胞中都含有不止一个原子。一维双原子链是最简单的一维复式格子, 其振动问题除了简

单可解、具有单原子晶格的性质外，还能较全面地表现格波的特点，便于得到更具普遍意义的结论，并向实际的三维晶格振动问题过渡。

3.1.4.1 动力学方程

考虑由两种不同原子构成的一维双原子链的振动情况，如图 3-7 所示。设系统有 N 个原胞，每个原胞含有 2 个不同的原子。平衡时相邻原子间的距离为 a ，相邻同种原子（即等效点）之间的距离为 $2a$ ，因此，一维双原子链的晶格常数为 $2a$ 。质量为 m 的小原子用奇数序号标记，质量为 M 的大原子用偶数序号标记（设 $M > m$ ），原子间的恢复力常数均为 β 。类似于一维单原子链的式 (3-30)，我们得到如下动力学方程：

$$\begin{cases} m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} = \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{cases} \quad (3-47)$$

若晶体有 N 个原胞，则方程数目和原子数目 $2N$ 相等，即可得到由 $2N$ 个微分方程组成的动力学方程组。

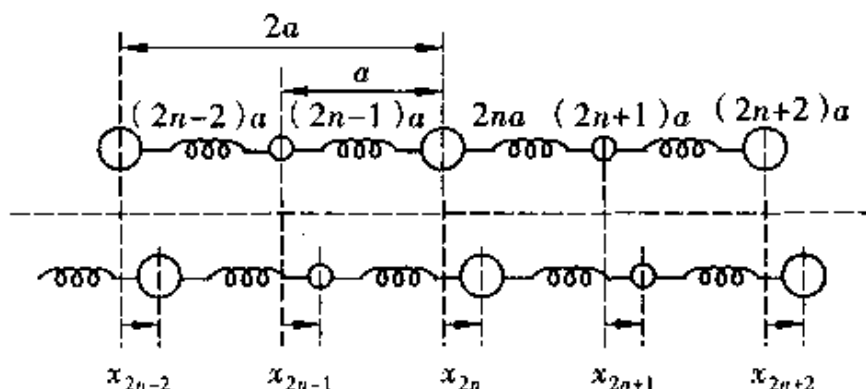


图 3-7 一维双原子链

3.1.4.2 色散关系

对于方程组 (3-47)，其试探解仍然采用类似式 (3-31) 的简谐振动的形式：

$$\begin{cases} x_{2n+1} = A e^{i[\omega t - q(2n+1)a]} \\ x_{2n+2} = B e^{i[\omega t - q(2n+2)a]} \end{cases} \quad (3-48)$$

式中 A, B 分别表示两种不同原子的振幅。将式(3-48)代入方程(3-47), 得到

$$\begin{cases} -m\omega^2 A = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B = \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})A - 2\beta B \end{cases} \quad (3-49)$$

化简并移项, 可得 A, B 为未知数的线性齐次方程:

$$\begin{cases} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta\cos qa)B = 0 \\ -(2\beta\cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B = 0 \end{cases} \quad (3-50)$$

A, B 有非零的解的条件是其系数行列式应为零, 即

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta\cos qa \\ -2\beta\cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (3-51)$$

由此解得两个 ω^2 的值:

$$\begin{cases} \omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM\cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\} \\ \omega_2^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) + [m^2 + M^2 + 2mM\cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \right\} \end{cases} \quad (3-52)$$

由上式可见, 一维双原子链出现了不同于一维单原子链色散关系的新特点, 即 ω 与 q 之间存在两种不同的色散关系(即两支独立的格波)。其中取值较低的频率 ω_1 称为声学模(acoustic mode), 其对应的格波称为声学支(acoustic branch)格波, 它很像单原子链中的声学波; 取值较高的频率 ω_2 称为光学模(optical mode), 由于其对应的格波可以用光来激发, 故称为光学支(optical branch)格波。如图 3-8 所示, 两者都具有非线性的频谱或色散关系。

3.1.4.3 光学波与声学波

(1) 基本特征。与一维单原子链一样, 一维双原子链的两支色散关系也都是偶函数和周期函数。一维双原子链的晶格常数为 $2a$, 以布里渊区大小为周期, 此处即为 π/a 。如前所述, 这些性质是由晶格振动系统的对称性决定的, 因此也适用于更为复杂的晶格振动情况, 如原胞内有更多的原子以及二维和三维晶格的情况。

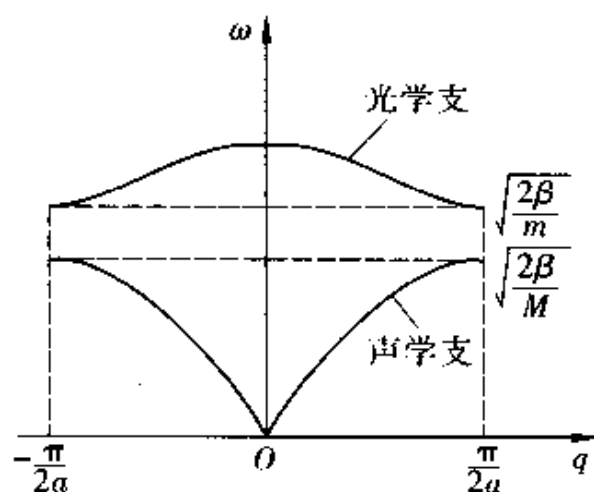


图 3-8 双原子链的色散关系

利用色散关系式(3-52)可计算出两支格波的一些特征点,如布里渊区中心($q=0$)和边界($q=\pm\pi/2a$)上的频率值,并标记在图3-8中。两支格波的最大频率、最小频率及相应的波矢分别为

$$\left\{ \begin{array}{ll} \omega_{+\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}, & (q=0) \\ \omega_{+\min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}, & (q=\frac{\pi}{2a}) \\ \omega_{-\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}, & (q=\frac{\pi}{2a}) \\ \omega_{-\min} = 0, & (q=0) \end{array} \right. \quad (3-53)$$

式中, $\mu = \frac{mM}{m+M}$ 称为约化质量(reduced mass)或称为折合质量。

由于 $M > m$, 光学支的最小频率比声学支的最大频率还要高, 这两支格波的频率范围相互没有重叠, 出现了“频率的禁带区”或曰“频率隙”, 即频率在 $\sqrt{2\beta/M}$ 和 $\sqrt{2\beta/m}$ 之间的格波是不能在晶体中传播的。后面将会学习到, 由于 $\hbar\omega$ 表示晶格振动能量量子——声子的能量, 故频率隙对应于声子能量的禁带。禁带区的宽度取决于恢复力系数 β 以及原子的质量 m, M , 当 $M = m$ 时, 频率禁带消失, 这时双原子链的色散关系会回到单原子链的情况。因此, 又可以把一维双原子晶格称为“带通滤波器”(band-

pass filter)。这与一维单原子晶格的振动明显不同。

(2) 周期性边界条件。设一维双原子链中含有 N 个原胞，将玻恩-卡曼周期边界条件应用于双原子链，则有

$$x_{2n+1} = 2x_{2(n+N)+1} \quad (3-54)$$

进而可得

$$e^{i2qNa} = 1 \quad (q = \frac{\pi}{Na}l, l \text{ 为整数}) \quad (3-55)$$

由于 q 限制在简约布里渊区内，即 $-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}$ ，可得

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (3-56)$$

由上面的讨论可知，一维双原子链加上周期边界条件，可得到类似于—维单原子链时的两个结论：

- ①描写晶格振动的波矢 q 只能取一些分立的值；
- ②在简约布里渊区范围内， q 的取值数等于晶格的原胞数。

波矢相同、频率不同，或频率相同、波矢不同的振动属于不同的振动模式。由于一维双原子链振动存在两支格波，亦即格波的支数等于原胞内的原子数，在波矢空间中，每个波矢 q 就会对应两个不同的频率值（在每支格波上对应一个频率），所以其格波模式总数为 $2N$ 。我们进而还可得出两个结论：

- ①晶体中的格波的支数等于原胞内的自由度数（一维情况下，一个原子只有一个自由度）；
- ②晶格振动的模式数（频率数）等于晶体的总自由度数。

(3) 短波近似。在短波极限下，即在布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a}$ 处，由于 $\cos qa = 0$ ，由色散关系式(3-52)得到：

$$\text{对于声学波 } \omega_1, \omega_{1\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}, \left(\frac{A}{B}\right)_1 = \frac{2\beta(\cos qa)}{2\beta - m\omega_1^2} = 0, \text{ 小原子}$$

的振幅 $A = 0$ ，说明这是波节在小原子处的驻波。

$$\text{对于光学波 } \omega_2, \omega_{2\min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}, \left(\frac{A}{B}\right)_2 = \frac{2\beta - M\omega_2^2}{2\beta\cos qa} \approx \infty, \text{ 大原子}$$

的振幅 $B = 0$ ，说明这是波节在大原子处的驻波。

从以上讨论可以看出, 在短波极限下, 一维双原子链振动的光学波和声学波都是驻波。

(4) 长波近似。

① 长声学波。在长波近似, 即 $q \rightarrow 0$ 时, $\sin qa \approx qa$, 根据声学支 ω_1 的色散关系式(3-52), 可得

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}}aq \quad (3-57)$$

这与连续媒质弹性波情况下

$$\omega = vq \quad (3-58)$$

形式相类似。比较上面两式, 可知长声学波的波速为

$$v = a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} \quad (3-59)$$

由前面章节的学习可知, 对于连续媒质, 弹性波的波速为

$$v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3-60)$$

对于一维双原子链晶格, 体积模量 $K = \beta a$, 介质线密度 $\rho = (m + M)/2a$, 因此

$$v = \sqrt{\frac{\beta a}{(m+M)/2a}} = a \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} \quad (3-61)$$

式(3-59)和式(3-61)完全一样, 可见长声学波就是连续介质的弹性波, 声学波因此而得名。

为了理解声学波的物理本质, 我们再来分析原胞中两个不同原子的振动位相关系。对声学波 ω_1 , 由式(3-50)可以得到相邻原子的振幅之比为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_1 = \frac{2\beta(\cos qa)}{2\beta - m\omega_1^2} \quad (3-62)$$

从图3-8可知, $\omega_1^2 < \frac{2\beta}{M} < \frac{2\beta}{m}$, 波矢被限定在简约布里渊区内, $\cos qa > 0$, 所以

$$\left(\frac{A}{B}\right)_1 > 0 \quad (3-63)$$

在长波极限, 即 $q = 0$ 时, 有

$$\left(\frac{A}{B}\right)_1 = 1, \text{ 或 } A = B \text{ (声学支)} \quad (3-64)$$

由以上讨论可知, 在长波近似下, 对于声学波, 晶格中两相邻原子的振动位相相同、位移相同, 原胞内的不同原子以相同的振幅和位相作整体运动, 如图 3-9 所示, 这说明长声学波描述的是原胞的刚性运动, 或者说它代表了原胞的质心振动。

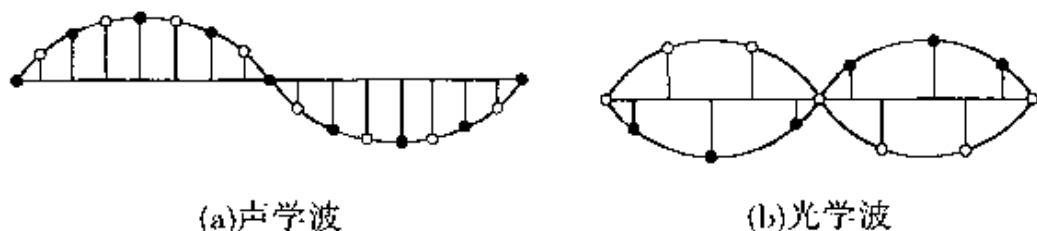


图 3-9 光学波与声学波示意图

② 长光学波。同样, 对于光学波振动 ω_2 , 由式 (3-50) 可以得到相邻原子的振幅之比为

$$\left(\frac{A}{B}\right)_2 = \frac{2\beta - M\omega_2^2}{2\beta \cos qa} \quad (3-65)$$

从图 3-8 可知, $\omega_2^2 > \frac{2\beta}{M}$, 而 $\cos qa > 0$, 故得

$$\left(\frac{A}{B}\right)_2 < 0 \quad (3-66)$$

在长波近似下 ($q \rightarrow 0$), $\cos qa \approx 1$, $\omega_2^2 \approx \frac{2\beta(M+m)}{Mm}$, 所以

$$\left(\frac{A}{B}\right)_2 \sim \left(-\frac{M}{m}\right) \quad \text{或质心坐标 } Z = \frac{MA + mB}{M+m} = 0 \quad (3-67)$$

由以上讨论可知, 在长波近似下, 对于光学波, 晶格中两相邻原子以相反的位相、不同的振幅振动, 质量大的振幅小, 质量小的振幅大, 即原胞的质心保持不动, 如图 3-9 所示。这说明长光学波描述的是同一原胞中两个原子的相对振动。对于离子晶体, 正负离子交替排列, 原胞内相邻两离子带有不同电荷, 不同的振动方向会导致极化和电偶极矩变化, 所以光学波可用光波的电场来激发, 这就是光学波的命名原因。

3.1.4.4 例题

【例1】 一维双原子链格波的色散关系为

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) \pm [m^2 + M^2 + 2mM \cos(4\pi qa)]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

式中： M 、 m 分别为组成晶链的两种原子的质量； α 、 β 分别为近邻原子间距、恢复力常数； q 为格波波矢模数。试根据上式分别讨论下列三种极限情况下色散关系的特点：

- (1) $M \gg m$;
- (2) M 原子不动;
- (3) $M = m$ 。

解 (1) 当 $M \gg m$ 时, $\eta = m/M \ll 1$ 。把已知色散关系式对 η 展开, 并只取到 1 次项, 所对应的两支格波分别为

$$\begin{aligned} \omega_+^2 &= \frac{\beta}{mM} [M(1+\eta) + M(1+\eta^2 + 2\eta \cos 4\pi qa)^{1/2}] \\ &\approx \frac{2\beta}{m} [1 + \eta \cos^2(2\pi qa)] \end{aligned} \quad (1)$$

该式代表光学支格波, 因为 $\eta \ll 1$, ω_+ 近似地等于常数 $\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{1/2}$, 在 $\omega-q$ 图上, 它几乎是一条平行于 q 轴而与 ω 轴的截距等于 $\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{1/2}$ 的平滑曲线。

同理可得

$$\begin{aligned} \omega_-^2 &= \frac{\beta}{mM} [M(1+\eta) - M(1+\eta^2 + 2\eta \cos 4\pi qa)^{1/2}] \\ &\approx \frac{4(\beta/2)}{M} \sin^2 \pi(2a)q \end{aligned} \quad (2)$$

该式代表声学支格波, 对比一维单原子晶格的色散关系公式, 它相当于由质量等于 M , 原子间隔等于 $2a$ 而恢复力常数等于 $\beta/2$ 的一维单原子晶格格波的色散关系。

(2) 由于 $M \gg m$, 在极限情况下可视质量为 M 的原子不动。这时, 若只考虑最近邻原子间的相互作用, 则质量为 m 的原子的运动方程可写成

$$m\ddot{x}_n = -\beta(2x_n) \quad (3)$$

令 $x_n = Ae^{i(\omega t - 2\pi naq)}$ ，代入上式，易得此时的色散关系为

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} \quad (4)$$

对比式(1)，这正好是令 $\eta = m/M \rightarrow 0$ 时所得的结果。因为它描述原胞内原子间的相对振动，这是光学波。由此可见，在一维双原子链中，若把重质量原子视为不动，将没有声学波出现。

(3) 当 $M = m$ 时，意味着原子链由相同的原子组成，由已知色散关系可得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 \pm \cos 2\pi aq) \quad (5)$$

于是

$$\begin{cases} \omega_+^2 = \frac{4\beta}{m} \cos^2 \pi aq \\ \omega_-^2 = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \pi aq \end{cases} \quad (6)$$

上式所代表的正是一维原子晶格的色散关系。

【例2】 对于 NaCl 晶体，已知其恢复力常数 $\beta = 1.5 \times 10^{-11}$ N/cm。试求 NaCl 晶体中格波光学支的最高频率 $(\omega_+)_{\max}$ 和最低频率 $(\omega_+)_{\min}$ ；声学支的最高频率 $(\omega_-)_{\max}$ 。已知 Cl 和 Na 的相对原子质量分别为 35.5，23.0。

解 因一维双原子晶体的色散关系为

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM} \left\{ (m+M) \pm \left[m^2 + M^2 + 2mM \cos(4\pi qa) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (1)$$

在本题中， M 、 m 分别代表组成晶链的两种原子 Cl，Na 的质量；当括号内取“+”号时代表光学支 ω_+ ，取“-”号时代表声学支 ω_- 。

光学支的最大频率对应于 $q = 0$ ：

$$(\omega_+)_{\max} = \left[2\beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \approx 3.60 \times 10^{13} \text{ (rad/s)} \quad (2)$$

光学支的最小频率对应于 $q = \pm \frac{1}{4a}$ ：

$$(\omega_+)_\text{min} = \left(\frac{2\beta}{m} \right)^{1/2} \approx 2.80 \times 10^{13} \text{ (rad/s)} \quad (3)$$

声学支的最大频率对应于 $q = \pm \frac{1}{4a}$:

$$(\omega_-)_\text{max} = \left(\frac{2\beta}{M} \right)^{1/2} \approx 2.26 \times 10^{13} \text{ (rad/s)} \quad (4)$$

【例3】对于 NaCl 晶体, 测知其密度 $\rho = 2.18 \text{ g/cm}^3$, 正负离子的平衡距离 $a = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, 光学支格波的最高频率为 $(\omega_+)_\text{max} = 3.60 \times 10^{13} \text{ rad/s}$ 。已知 Cl 和 Na 的原子量分别为 35.5, 23.0。试以一维双原子晶链模型计算:

- (1) NaCl 的恢复力常数 β ;
- (2) 长声学波的波速;
- (3) NaCl 的体积模量。

解 (1) 对一维双原子链, 格波光学支的最高频率为 $(\omega_+)_\text{max} = \left[2\beta \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \right]^{1/2}$, 代入已知条件可得 NaCl 的恢复力常数为

$$\beta = -\frac{1}{2}(\omega_+)_\text{max}^2 \frac{mM}{m+M} \approx 1.5 \times 10^{-1} \text{ (N/cm)} \quad (1)$$

- (2) 长声学波的波速为

$$v = a \left(\frac{2\beta}{m+M} \right)^{1/2} \approx 4.94 \times 10^3 \text{ (m/s)} \quad (2)$$

- (3) NaCl 的弹性波的波速为

$$v = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (3)$$

式中, K, ρ 分别为介质的体积模量和介质密度。

代入已知数据, 可得 NaCl 的弹性模量为

$$K = \rho v^2 = 5.2 \times 10^6 \text{ (N/cm}^2\text{)} \quad (4)$$

3.1.5 三维晶格的振动

设晶体系统含有 N 个原胞, 每个原胞内有 n 个不同的原子, 每个原子均可作三维运动。三维晶格的振动问题极其复杂, 难以

得到晶格振动的近似解，但其物理思想与一维情况的相类似。在这里不作详细的推演，只把一维的一些结论简单地推广到三维的情况。

(1) 由于三维时有 3 个互相正交的振动方向，所以每个原子有 3 个自由度，晶体总共有 $3nN$ 个自由度；

(2) 晶体中的格波的支数等于原胞内的自由度数，则三维晶体中应该存在 $3n$ 支格波。

(3) 在简约布里渊区范围内，晶格中振动波矢 q 数等于晶格的原胞数，则三维晶体中应该存在 N 个波矢；

(4) 晶格振动的模式数(频率数、格波数、振动状态数)等于晶体的总自由度数，则三维晶体中晶格振动的模式数等于 $3nN$ 。

这 $3nN$ 个独立的格波又可分成 $3n$ 支，每支含有 N 个格波或曰 N 个独立的振动模式。其中声学波 3 支，1 支纵声学波(Longitudinal Acoustic branch)，用 LA 表示，其原子振动方向与格波的传播方向相同；2 支横声学波(Transverse Acoustic branch)，用 TA 表示，其振动方向与格波的传播方向垂直。声学波描述原胞质心的振动。其余的 $3(n-1)$ 支是光学波，也含有纵光学波(Longitudinal Optic branch)和横光学波(Transverse Optic branch)，分别用 LO 和 TO 表示，光学波描述原胞内原子之间的相对振动。

例如金刚石晶体，是复式格子，每个原胞中含有 2 个原子，即 $n=2$ ，共有 6 支格波，其中 3 支声学波，3 支光学波。

3.2 晶格振动的量子理论

前面我们利用晶格振动的经典理论，在绝热近似、简谐近似和最近邻作用近似下，研究了一维晶格振动的动力学问题。结论为：晶格振动是一种集体运动形式，其表现为不同模式的格波，晶格中每一个原子的振动是这些不同振动模式的叠加。

声子是讨论晶体热力学性质所需要的重要概念。我们以一维

单原子晶格振动的量子化为例,引出声子概念,然后可以推广到三维晶格的情况。

3.2.1 简正振动(normal vibration)

3.2.1.1 晶格振动的哈密顿量

考虑一维单原子链晶格的振动,在简谐近似和最近邻近近似下,原子链的哈密顿量(Hamilton)可写为

$$H = T + U = \sum_n \frac{1}{2} m \dot{x}_n^2 + \sum_n \frac{1}{2} \beta (x_{n+1} - x_n)^2 \quad (3-68)$$

式中, $x_n(t) = \sum_q A_q(t) e^{-iqna}$ 为第 n 个原子在 t 时刻的位移。

直接用原子的位移来描述晶格振动,这类坐标称为原子坐标。在晶格振动的经典理论中,我们就是利用它成功地研究了晶格振动的动力学问题。上式原子体系的哈密顿量中出现 x_{n+1} , x_n 交叉项,这就是原子坐标的局限性,即是说,原子坐标描写的运动是互相耦合的,这给量子化处理带来了困难。

3.2.1.2 简正变换

如前所述,在简谐近似下,忽略格波之间的相互作用,晶格振动的格波就是一些独立存在的振动模式或振动态。由于玻恩-卡曼边界条件的限制,使得这些独立的模式是分立的。因此我们可以用独立简谐振子的振动来表达格波的诸独立模式。为此,我们只需用独立简谐振子的坐标(描述原子集体运动、相互独立的运动)代替晶格原子的位置坐标(描述个别原子运动、相互耦合的运动),即通过坐标变换或曰表象变换,去除能量表达式中出现的交叉项,晶体振动的总能量便表述为独立简谐振子的能量之和,系统的哈密顿量就可以被对角化变为平方和的形式了。

为此,引进简正坐标(Normal coordinates) $Q_q(t)$,对原子坐标 $x_n(t)$ 进行坐标变换(简正变换),可得

$$\begin{aligned} x_n(t) &= \sum_q A_q(t) e^{-iqna} \\ x_n(t) &= \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_q Q_q(t) e^{-iqna} \end{aligned} \quad (3-69)$$

将此式代入式(3-68)并经过适当运算,可以得到

$$H = T + U = \sum_q \frac{1}{2} (|\dot{Q}_q|^2 + \omega_q^2 |Q_q|^2) \quad (3-70)$$

式中, ω_q 是格波可能具有的频率; 令正则动量 $P_q = \dot{Q}_q$, 则

$$H = \sum_q H_q = \frac{1}{2} \sum_q (|P_q|^2 + \omega_q^2 |Q_q|^2) \quad (3-71)$$

式中, H_q 表示一个简谐振子 (simple harmonic oscillator) 的哈密顿量。由于周期性边界条件的限制, q 只能取 N 个分立值, 故上式可写为 N 个独立简谐振子哈密顿量之和的形式。

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (|P_i|^2 + \omega_i^2 |Q_i|^2) \quad (3-72)$$

上式说明, 晶格振动等价于 N 个谐振子的振动, 谐振子的振动频率就是晶格的振动频率。

$Q_q(t)$ 具有坐标的意义。由(3-69)可以看出, 它实际上是原子位移 $x_n(t)$ 在新坐标系中的坐标。由式(3-69)引入的简正变换, 可与量子力学中的表象变换, 或坐标空间与波矢空间的变换来类比考虑。在实际坐标空间中的 N 个相互作用着(或耦合)的原子体系的微振动, 与在新的态空间中的 N 个独立谐振子是等效的。

3.2.2 声子(phonon)

3.2.2.1 定义

按照量子力学, 一个简谐振子的能量本征值为

$$\varepsilon_i = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (3-73)$$

式中, n_i 取 0, 1, 2, ... 等整数值。

上述晶格振动系统的总能量可写为

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (n_i = 0, 1, 2, \dots) \quad (3-74)$$

一维晶格振动量子化的方法和结论也可推广到三维晶格系

统。对于含有 N 个原胞，每个原胞中包含 n 个原子的三维晶格系统，其总能量与 $3nN$ 个独立的简谐振子系统的能量等效，故三维晶格系统的总能量可以写成

$$E = \sum_{i=1}^{3nN} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3nN} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i \quad (3-75)$$

上式说明，格波的能量是量子化的。 $\hbar \omega_i$ 是格波能量增减的单位，可看成是频率为 ω_i 的格波的能量量子 (energy quantum)。对照频率为 ω 的电磁波的能量量子 $\hbar \omega$ 被称为光子 (photon)，我们将格波的能量量子叫声子 (phonon)。振动声子概念不仅仅是一个描述方式问题，它更加生动地反映了晶格振动能量量子化的特点。

通过以上一系列推演，先是将 $3nN$ 个相互耦合的原子振动问题经过简正变换转化为 $3nN$ 个独立的谐振子问题，然后，又经过量子化转化为 $3nN$ 种声子的“理想气体问题”。这种物理图像将会对很多问题的处理更加形象和方便。

3.2.2.2 声子与光子的区别

虽然声子的概念是模仿光子而提出来的，但两者还是有很大的区别。主要体现在：

(1) 光子是一种真实的粒子，它可以在真空中真实地存在。声子是人们为了更好地描写晶体中格波的激发状态而引进的一种假想粒子。它不能游离于固体之外，更不能跑到真空中，离开了晶格振动系统，也就无所谓声子，所以，声子是一种准粒子 (quasi-particle)。

(2) 光子的频率正比于它的波矢 \mathbf{k} ，它带有动量 $\hbar \mathbf{k}$ ，随着光子的运动，有物质的迁移。在光磁波被吸收或反射时，这个动量 $\hbar \mathbf{k}$ 使光子显示出粒子性。

声子代表原子的振动状态，不与物质的迁移相联系，因而相应于波矢 \mathbf{q} 的声子并不带有动量 $\hbar \mathbf{q}$ 。

3.2.2.3 声子的准动量

声子具有一个很重要的性质，即声子的等价性：当 \mathbf{q} 增加一个倒格矢 \mathbf{G}_h 时，不会引起声子频率 $\omega(\mathbf{q})$ 和原子位移的变化，也就是说，从物理上看， \mathbf{q} 与 $\mathbf{q} + \mathbf{G}_h$ 是等价的。这实际上是晶体

周期结构的一个反映。

因为波矢 \mathbf{q} 代表格波的传播方向, 引入声子的概念后, 它就是声子的波矢, 其方向代表声子的方向。类似于光子, $\hbar\mathbf{q}$ 应表示声子的“动量”。由于 $\hbar\mathbf{q}$ 与 $\mathbf{q} + \mathbf{G}_L$ 等价性, 这导致声子的“动量”也是不确定的。但在处理声子之间以及声子与其它粒子相互作用时, 发现 $\hbar\mathbf{q}$ 确实表现出动量的属性。所以, 我们把这个动量叫做声子的“准动量”(quasi-momentum)或“晶体动量”。

3.2.2.4 声子服从的统计规律

电子是费米子(Fermion), 而声子和光子一样, 则是玻色子(boson), 它不受费米子的泡利不相容原理限制, 粒子数也不守恒, 它服从玻色-爱因斯坦统计规律。在系统处于热平衡(thermal equilibrium)时, 频率 ω_i 的格波的平均声子数为

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (3-76)$$

声子的数仅与晶格振动的能量值有关, 即依赖于温度。

声子的平均能量则为

$$\bar{\varepsilon}_i = (\langle n_i \rangle + \frac{1}{2}) \hbar\omega_i = \frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (3-77)$$

3.2.2.5 引入声子的好处

声子是固体材料中一个基本的能量量子, 对材料的多方面性质都有着重要的影响。引入声子以后, 就可以将晶格集体振动系统看成是由不同能量的理想声子组成的声子气体。各种微观粒子与晶格振动系统的相互作用, 可以看成这些粒子与声子相互作用或碰撞, 这些碰撞服从能量守恒和准动量守恒定律。晶格振动的热能就是声子的总能量。谐振子能量的增加和减少可用声子的产生和消灭来表示。热传导可以看成声子的扩散。金属电阻随温度升高而增大的现象可看成是声子增多、对电子散射增强的结果。声子还在超导现象中扮演着重要的角色, 声子与电子相互作用, 使两个电子结合成库柏(Cooper)对, 从而产生超导现象, 等等。这样, 借助于声子概念, 就可以比较方便和形象地理解、处理许多物理问题。

3.3 晶格振动谱的实验测定方法

晶格振动谱就是格波的色散关系 $\omega_j(\mathbf{q})$ ，也称为声子谱。晶体的许多与晶格振动有关的性质都依赖于 $\omega_j(\mathbf{q})$ ，其地位类似于能带理论中的 $E(\mathbf{k})$ 。研究晶格振动问题，首先就必须知道晶格振动谱。除了少数几个极简单模型，其晶格振动谱可以从理论上推导出来以外，绝大多数实际晶体的晶格振动谱需要实验测定。为此，人们发展了一些实验方法来测量晶格振动谱。通常方法是采用外来粒子(中子或光子)与晶格发生非弹性散射实验。这些碰撞或相互作用应遵循能量守恒和准动量守恒定律。外来粒子与晶格的相互作用可以看成是外来粒子与晶体中的声子的相互作用，外来粒子受声子的非弹性散射就是中子(或光子)吸收或发射声子的过程。人们能够观察到外来粒子与晶体相互作用而发射(或吸收)声子造成的能量损失(或增加)。通过测量外来粒子的能量和出射角，可以得到晶格振动谱的直接信息。其中，最常用的方法是中子的非弹性散射(inelastic scattering)实验。众所周知，能产生晶体衍射的 X 射线的光子能量($\hbar\omega$)为 10^4eV ，晶格振动声子的能量仅仅约为 0.01eV 。当 X 射线的光子与晶格声子发生非弹性碰撞时，外来光子的能量变化仅为 $1/10^6\text{eV}$ 。在实验上，这种微小的能量变化是很难精确测量出来的。

3.3.1 外来粒子与声子的非弹性散射

3.3.1.1 可见光子与声子的非弹性散射

如果外来粒子是可见光子，它与声子进行碰撞，是以吸收或发射声子的方式进行的，如图 3-10 所示。虽然光子由于吸收或发射声子而被散射，其能量(或频率)的改变是非常小的，但采用现代技术，这种微小的变化量还是可以测量的，从而可以测量出参与散射的声子的色散关系。通常把光散射分为两类：发射或吸收光学声子的散射称为拉曼散射(Raman scattering)；发射或吸收声学声子的散射称为布里渊散射(Brillouin scattering)。

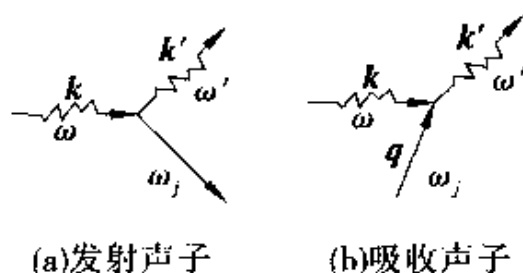


图 3-10 光子受声子散射

散射过程中应遵守能量守恒和准动量守恒定律(或波矢选择定则):

$$\begin{cases} \hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_j(\mathbf{q}) \\ \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} \pm \hbar\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{G} \end{cases} \quad (3-78)$$

式中: ω 和 \mathbf{k} 分别表示入射到晶体中的可见光子的频率和波矢; ω' 和 \mathbf{k}' 分别表示散射后光子的频率和波矢; $\omega_j(\mathbf{q})$ 和 \mathbf{q} 分别为晶格的声子频率和波矢; 符号“+”和“-”分别代表吸收和发射声子过程, \mathbf{G} 为倒格矢。

根据波动理论, 在晶体中, 光子频率与波矢的关系为

$$\omega = \frac{c}{n}k \quad (3-79)$$

式中: c 为真空中的光速; n 为晶体材料的折射率。由于晶格振动声子的能量仅仅约为 0.01eV , 而典型可见光子的能量为几个 eV , 声子频率远小于可见光子的频率, 经声子散射后的光子频率的改变很小, 由式(3-79)可以认为 $\omega \approx \omega'$; 由于可见光子的波矢 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 远小于布里渊区线度, 所以只有声子波矢在第一布里渊区且倒格矢 $\mathbf{G} = 0$ 时, 动量守恒才能满足, 可得 $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}'$, 即光波波矢大小的改变很小。这样, 可得可见光子与声子散射过程中波矢关系是一个等腰三角形, 如图 3-11 所示。声子波矢大小与光频率、散射角的关系为

$$q \approx 2k \sin \frac{\theta}{2} \quad (3-80)$$

式中 θ 是散射角。这样根据可见光子与声子碰撞后的频移的大小, 可以得到声子的频率 $\omega_j(\mathbf{q})$ 。根据散射过程中的波矢关系式

(3-80), 可以得到光子波矢方向的改变, 从而可以测出声子的波矢 \mathbf{q} 。由 $\omega_j(\mathbf{q}) \sim \mathbf{q}$ 的对应关系即可得声子的振动谱。

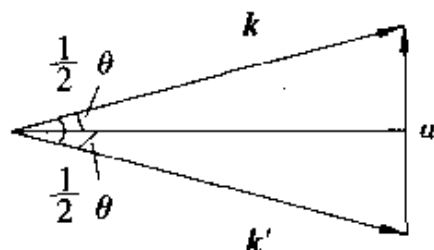


图 3-11 光散射过程中晶格动量守恒示意图

由于光速 c 很大, 由式(3-79)可知, 可见光的波矢 k 在 10^4 cm^{-1} 数量级, 这样, 据式(3-80), 能够测量的声子波矢也很小。而晶格振动谱所涉及的范围是 10^8 cm^{-1} 数量级, 所以, 用可见光只能测量布里渊区中心(即 $\mathbf{q} \sim 0$)附近区域的色散关系, 而无法测量整个布里渊区的色散关系, 这是光散射方法的根本局限性。

3.3.1.2 X 光子与声子的非弹性散射

用可见光光子的非弹性散射研究晶格振动谱的不足之处主要是光子的波矢太小, 或者说波长太长。克服上述困难的方法是增加所用光子的频率。X 光光子的波长可以短到 10^{-10} m 数量级, 其波矢与整个布里渊区范围相当。原则上, 用 X 射线可以研究各种波矢的晶格振动谱, 这显然比可见光子与声子的散射方法好。但 X 光子的频率比声子高得太多, X 光子受到声子散射后, 其频移非常小, 这在测量上是相当困难的。

3.3.1.3 中子与声子的非弹性散射

因为中子是不携带电荷的中性粒子, 所以它只与原子核相互作用。原子核的尺寸远小于原子的尺寸, 因此中子的散射几率相对较低。要使探测器能探测到足够强度的散射中子, 必须提高入射中子流密度。中子散射(Neutron scattering)方法虽然已开展几十年, 但只是在近十几年来采用高通量的中子反应堆后, 它才成为测定晶格振动谱的最重要的实验手段。

不同于可见光和 X 光子, 从反应堆出来的慢中子, 其能量和动量都和声子相差不太远, 所以可以比较容易地测定被声子散

射前后中子能量和动量的变化,因而也较容易地获得声子能量(频率)和动量(波矢)的信息。

测量所依据的仍是式(3-78)表示的能量和准动量守恒定律。不过对于中子,能量写成 $E = P^2/2m = (\hbar k)^2/2m$ (m 为中子的质量)更为方便,则式(3-78)的能量守恒定律就表示为

$$\frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \hbar \omega_j(q) \quad (3-81)$$

为方便起见,引入一个频率 Ω 和一个波矢 k ,使得 $\hbar\Omega$ 和 $\hbar k$ 分别等于被散射中子能量和动量的改变,于是散射过程遵守的定律式写为

$$\begin{cases} k \equiv k' - k' = G \pm q \\ \hbar\Omega \equiv \frac{\hbar}{2m}(k^2 - k'^2) = \pm \hbar\omega_j(q) \end{cases} \quad (3-82)$$

原则上,只要测出在各个方位上散射中子与入射中子的能量差,就可决定声子的频率。根据散射中子束和入射中子束的几何关系 $k \sim k'$,就可决定声子的波矢,从而可以确定出晶格的振动谱 $\omega(q)$ 。

3.3.2 中子散射谱仪

图3-12是一个典型的中子散射谱仪的结构示意图,也叫三轴中子谱仪。所谓三轴,是指单色器、样品、分析器三者都有各自的轴可以自由转动以实现测量。

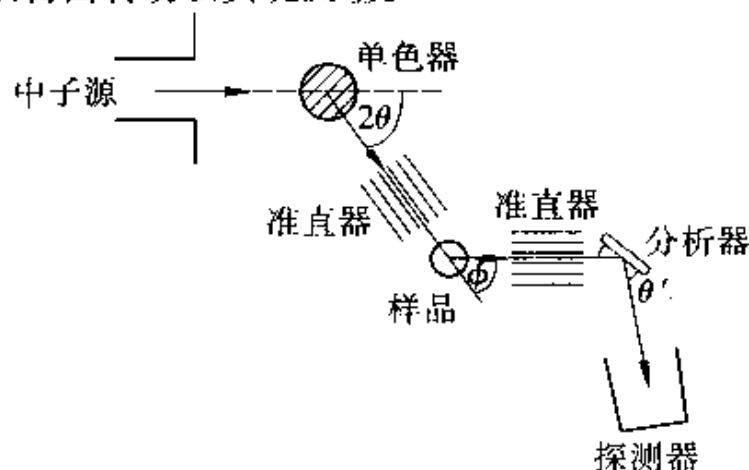


图3-12 中子散射谱仪结构示意图

从反应堆中产生出来的热中子流，经准直器射到单色器上。其能量约为 $k_B T$ ，若需要获得低能中子，可将中子源置于低温箱内。单色器是一块单晶，通常为锗、铅或石墨。按布拉格反射产生单色的、具有固定动量的中子流。这束中子通过准直器落到被研究的样品上，再由准直器选取散射中子波矢 \mathbf{k}' (P'/\hbar) 的方向，波矢 \mathbf{k}' 的中子束射到分析器上被接收。分析器也是一块单晶，利用布拉格发射原理来决定散射中子的能量和动量。探测器用来测量中子束的强度。这样，根据入射、散射中子的能量和动量差，就能获得与之作用的声子的频率和波矢，进而测得声子谱。

如果 \mathbf{k} 已知，通过测量 \mathbf{k}' 便可确定 \mathbf{q} 和 $\omega(\mathbf{q})$ 。也可固定某一 \mathbf{q} 改变 \mathbf{k} 和(或者) \mathbf{k}' ，从式(3-81)就可测量属于不同格波格支的某一 \mathbf{q} 的声子频率。尽管原则上对任何 \mathbf{q} 值都可以进行测量，但通常以沿某些对称方向的 \mathbf{q} 进行。

在室温下，中子能量约为 $0.02 \sim 0.04\text{eV}$ ，与声子的能量相近；相应的德布罗意(de Broglie)波长约为 $0.2 \sim 0.3\text{nm}$ ，与晶格常数同数量级；中子的波矢与晶格布里渊区的线度也同数量级。以中子束为光源进行非弹性散射实验，提供了测定格波 \mathbf{q} 、 ω 的最有利的条件。既能满足晶体衍射的波长要求，又能精确测定经过声子散射后中子的非弹性散射谱，并由此可以测定所研究晶体的晶格振动谱。目前，中子非弹性散射是最方便和有效的测量晶格振动谱的实验方法。

3.4 晶格振动的热容理论

3.4.1 热容的经典理论

热容是晶体的重要热学性质之一，研究固体的热容(heat capacity)是探索固体微观结构与运动机理的重要手段。固体物理学中的热容一般指摩尔定容热容，其定义为

$$C_{V,m}(T) = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_V \quad (3-83)$$

$E(T)$ 为晶体的热能, 可表示为

$$E(T) = E(T)_{\text{声子}} + E(T)_{\text{电子}} \quad (3-84)$$

式中: $E(T)_{\text{声子}}$ 为晶格振动的平均能量或晶格热能; $E(T)_{\text{电子}}$ 为电子的热能。

在不同温度下, 晶格振动能量的变化和电子运动能量的变化都对摩尔定容热容有贡献。晶体的总摩尔定容热容 $C_{V,m}(T)$ 主要是由两部分组成, 即: $C_{V,m} = C_{V,m}(T)_{\text{声子}} + C_{V,m}(T)_{\text{电子}}$, 其中, $C_{V,m}(T)_{\text{声子}}$ 是晶格(离子实)热振动的结果, 称为晶格摩尔定容热容; $C_{V,m}(T)_{\text{电子}}$ 是电子热运动的结果, 称为电子摩尔定容热容。

对于绝缘晶体, 由于电子基本被束缚在离子实附近, 热激发不足以改变电子的能量状态, 因此晶格摩尔定容热容几乎就是全部晶体摩尔定容热容。但是, 对于金属晶体, 如果价电子在晶格点阵中是自由的, 那么电子就会对金属摩尔定容热容提供额外的贡献。以后将看到, 在温度不太低时, 电子对摩尔定容热容的贡献远小于晶格的贡献, 一般可略去不计。电子摩尔定容热容仅在低温下才起作用。本节只涉及晶格摩尔定容热容, 电子摩尔定容热容将在以后章节中讨论。

如果不考虑量子效应, 根据经典的能量均分定理, 每个自由度的平均能量为 $k_B T$, k_B 是玻耳兹曼常量。设晶体含有 N 个原子, 每个原子有 3 个自由度, 则晶体总能量为 $3Nk_B T$ 。

根据式(3-83), 可得晶体摩尔定容热容为

$$C_{V,m}(T) = 3Nk_B \quad (3-85)$$

摩尔定容热容为 $C_{V,m} = 3N_0 k_B = 3R$, 是一个与材料性质和温度都无关的常数, 这就是杜隆-珀蒂定律(Dulong-Petit law)。在高温下, 固体摩尔定容热容的实验值与该定律符合得很好。随着温度下降到室温以下, 所有固体的摩尔定容热容都开始从经典值向下减少, 最终按 T^3 规律(绝缘体)或 $AT + BT^3$ 规律(金属)趋近于零。这说明, 在低温时, 经典理论已不再适用, 必须考虑采用新的理论。

3.4.2 热容的量子理论

根据晶格振动的量子理论可知, 对于含有 N 个原子的三维

晶格系统，其总能量可以写成

$$E(T) = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/KT} - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_i \right) \quad (3-86)$$

描述有限晶格振动状态的波矢 \mathbf{q} 不能取连续值而只能取分立的值，即只能取 $\frac{2\pi}{Na}$ 的整数倍。但是，由于晶体中原胞数目 N 很大，所以，波矢 \mathbf{q} 可以看成是准连续的取值，再根据 $\omega \sim \mathbf{q}$ 之间的频谱关系或色散关系，对每支格波而言，频率 ω 也就可以看成是准连续的了。

根据摩尔定容热容的定义，晶体的摩尔定容热容是能量对温度求一次导数。但在具体计算过程中碰到了求和的困难。由于频率 ω 可以看成是准连续的，因此，可将式(3-86)的分立求和运算变换为积分运算。

为此，须引入一个频谱分布函数——频谱密度或状态密度 $g(\omega)$ 。它表示在单位体积的固体中、在 ω 到 $\omega + d\omega$ 频率间隔内的振动模式数目，即在波矢 \mathbf{q} 空间里频率为 ω 到 $\omega + d\omega$ 两个等频曲面间的模式数(格波数)为 $g(\omega)d\omega$ 。而且，

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega = 3N \quad (3-87)$$

式中： ω_m 是格波的最高角频率，又称截止频率(cutoff frequency)； N 为晶体中的原子数。如果再忽略与温度无关的零点能，则晶体的总能量、摩尔定容热容分别可以写成下列积分形式：

$$E(T) = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \rho(\omega) d\omega \quad (3-88)$$

$$C_{v,m}(T) = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_v = \int_0^{\omega_m} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp[\hbar\omega/(k_B T)] \rho(\omega)}{[\exp(\hbar\omega/(k_B T)) - 1]^2} d\omega \quad (3-89)$$

由上式可见，由量子理论求摩尔定容热容时，关键在于如何求状态密度(频谱密度)。对于三维晶体，频谱或色散关系很难求得，频谱密度就更不易计算。为此，人们提出了一些简化模型，其中最成功的两个是爱因斯坦模型和德拜模型。二者都是在

振动模量子化的基础上进行讨论的,故得出了基本正确、超越经典理论的结论;另一方面,二者都在振动谱或频谱上进行了不同程度的近似,因而结论在定量上与实验结果之间存在一定程度的偏差。但由于爱因斯坦模型和德拜模型已经十分成功了,故仍有很大的实用价值。

3.4.3 爱因斯坦模型

爱因斯坦给出了一个最简单的晶格振动模型,假设晶体中的原子振动是相互独立的, $3N$ 个振动模频率均一样。即

$$\omega_1 = \omega_2 = \cdots = \omega_{3N} = \omega_E \quad (3-90)$$

式中 ω_E 称为爱因斯坦频率。这一假设实际上忽略了谐振子之间的差异,认为 $3N$ 个谐振子是全同的。则此时晶体的总能量、摩尔定容热容分别可以简化为

$$E(T) = \frac{3N\hbar\omega_E}{\exp[\hbar\omega_E/(k_B T)] - 1} \quad (3-91)$$

$$C_{V,m}(T) = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp[\hbar\omega_E/(k_B T)]}{[\exp(\hbar\omega_E/(k_B T)) - 1]^2} \quad (3-92)$$

再引入爱因斯坦温度 (Einstein characteristic temperature) Θ_E , 它与材料的性质有关,其定义为

$$k_B \Theta_E = \hbar\omega_E$$

这样, $C_{V,m}(T)$ 可进一步简化为

$$C_{V,m}(T) = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{[\exp(\Theta_E/T) - 1]^2} \quad (3-93)$$

上式是个约化温度 (T/Θ_E) 的普适函数。讨论如下。

(1) 当 $T \gg \Theta_E$ 时, $C_{V,m}(T) \approx 3Nk_B$ 。

这就是经典理论的杜隆 - 珀蒂定律 (Dulong - Petit law)。这是因为在高温区,振子的能量近似 $k_B T$, 而当 $k_B T$ 远大于能量量子 $\hbar\omega_E$ 时,量子效应可以忽略不计。这个结果与较高温下摩尔定容热容的实验结果是一致的。

(2) 当 $T \ll \Theta_E$ 时, $\exp(\Theta_E/T) > 1$, $C_{V,m} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$

从以上可以看出, 当温度趋近于零时, $C_{V,m}(T)$ 亦趋近于零。爱因斯坦模型定性地解释了 $C_{V,m}(T)$ 在低温下随温度下降的实验事实, 这是经典理论所不能得到的结果, 它解决了长期困扰物理学的一个疑难问题。这也正是爱因斯坦模型的最成功之处。

但在定量上, 爱因斯坦模型中 $C_{V,m}(T)$ 以指数形式趋近于零, 快于实验给出的以 T^3 趋近于零的结果, 与实验不符, 这是该模型的粗糙之处。其根源在于该模型对频谱进行了过多简化。后来德拜模型对 T^3 规律给出了正确的解释。

此外, 由爱因斯坦温度估算出的爱因斯坦频率 ω_E 大约相当于光学支频率。然而, 在其低温下, 晶格中被激发的主要是长声学格波。爱因斯坦模型把所有的格波都视为光学波, 实际上就是忽略了这些长声学波对甚低温时摩尔定容热容的主要贡献, 自然会导致其摩尔定容热容理论值与实验值偏差较大。可见, 要解释甚低温下的晶格的摩尔定容热容, 应主要考虑长声学波的贡献。

3.4.4 德拜模型 (Debye model of specific heat)

为了改进爱因斯坦模型在低温区对热容解释的不足, 德拜 (Debye) 提出了另一个简单近似模型, 它的基本思路是: 把格波看成是连续媒质中传播的波速相等的弹性波来处理。

假设晶体中的格波不再是单一的频率, 而是有一个宽广的频率分布。由于低温时只有长声学波才对热容有重要贡献, 而对于长波, 原子间的不连续性可忽略, 晶体可视为连续介质。假定纵波和横波具有相同的相速度, 则色散关系为

$$\omega = v_p q \quad (3-94)$$

根据连续媒质弹性波的状态密度式 (3-87), 并考虑到在晶体中 3 支声学波 (1 支纵波, 2 支横波) 同时存在, 其状态密度为

$$\rho(\omega) = \frac{3V_c}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_p^3} \quad (3-95)$$

式中: V_c 为媒质的总体积; v_p 为弹性波的相速度。

利用条件式 $\int_0^{\omega_D} \rho(\omega) d\omega = 3N$ 可求出上限频率 ω_D , 称为德

拜截止频率。

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V_c}\right)^{1/3} v_p \quad (3-96)$$

把状态密度式(3-95)代入晶体的总能量式(3-88), 可得

$$E(T) = \frac{3V_c}{2\pi^2 v_p^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega \quad (3-97)$$

引入德拜温度 Θ_D , 它与材料的性质有关, 其定义为:

$$k_B \Theta_D = \hbar\omega_D$$

令 $x = \hbar\omega/(k_B T)$, 则 $x_D = \hbar\omega_D/(k_B T) = \Theta_D/T$ 。

则上式进一步简化为

$$E(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (3-98)$$

这样, 可求得摩尔定容热容 $C_{V,m}(T)$ 为

$$C_{V,m}(T) = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (3-99)$$

上式同样是约化温度 (T/Θ_D) 的普适函数。不同晶格的摩尔定容热容 $C_{V,m}(T)$ 的区别仅在于它们有不同的德拜温度 Θ_D 。德拜温度 Θ_D 是一个重要的参数, 德拜温度是用经典概念和量子概念来解释摩尔定容热容的分界线。低于德拜温度时, 声子被冻结, 要用量子统计规律处理问题; 高于德拜温度时, 声子全部被激发, 可以用经典统计规律处理。由德拜温度可以粗略地给出晶格振动频率的数量级。一般物质的德拜温度 Θ_D 为几百开, 相应于 $\omega \sim 10^{13}/s$, 处在红外光区。

当 $T \gg \Theta_D$ 时, x 很小, 则 $e^x \approx 1 + x$, 忽略高阶小量, 可得

$$C_{V,m}(T) = 3Nk_B$$

这就是杜隆-珀蒂定律。它说明德拜模型的高温摩尔定容热容与经典理论是一致的。

当 $T \ll T$ 时, $x_D \rightarrow \infty$, 则 $\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$, 可得

$$C_{V,m}(T) = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \propto T^3 \quad (3-100)$$

即在极低温下, 摩尔定容热容和温度 T^3 成正比, 这个关系与实验相符合, 称为德拜定律。温度越低, 德拜近似越好。因为在非常低的温度下, 只有长声学格波的激发是主要的。对于长波, 晶格可以看作连续介质。图 3-13 示出了铝的摩尔定容热容测量值与德拜模型理论曲线的比较, 其中 $C_{v,\infty,m}$ 是摩尔定容热容的高温值, 即经典值。可见高温、低温极限时, 二者符合得很好, 这说明德拜模型是可行的。

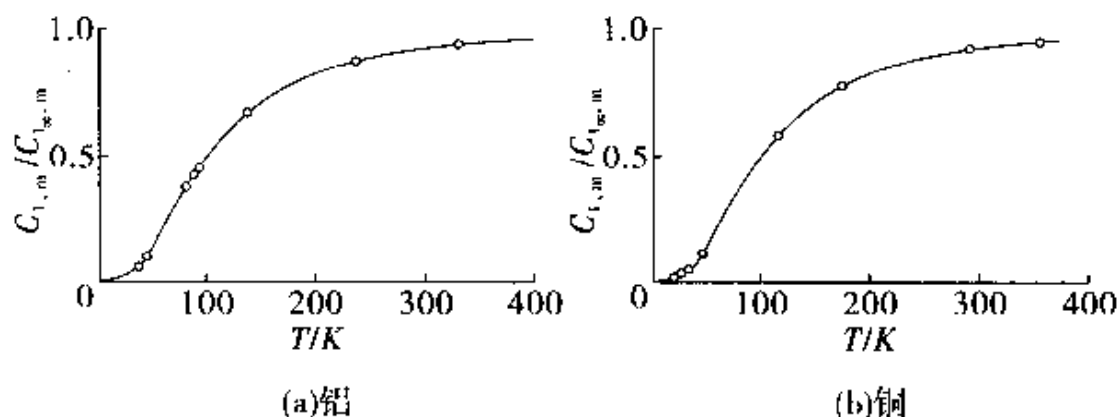


图 3-13 铝和铜的晶格比热容的实验值与德拜模型理论曲线的比较

德拜温度 Θ_D 一般都是间接地由实验来确定的。主要采用的方法是由式(3-100)决定的 $C_{v,m}(T) \sim (T/\Theta_D)^3$ 理论曲线尽可能符合实验曲线来确定的。根据德拜温度的定义 $k_B \Theta_D = \hbar \omega_D$, Θ_D 是一个常数, 应与温度无关。但事实上却不然, 由实验在不同温度下测出的 Θ_D 与温度有关。 Θ_D 理论值与实验值有偏差是容易理解的, 原因在于德拜模型仍过于简化: ①它忽略了晶体的各向异性; ②忽略了光学波和高频声学波对摩尔定容热容的贡献。

3.5 晶格振动的非简谐效应

3.5.1 非简谐效应

在前面章节的学习中, 我们一直使用简谐近似作为建立晶格振动理论的前提条件。在简谐近似下, 晶格中的原子振动可以看成是一系列线性独立的谐振子, 并由此可以得到关于晶体热容的

较为满意的解释。按照这种近似处理, 由于振子的谐振动是线性独立的, 振子之间不发生相互作用, 因而也不能交换能量。只要晶体中某种频率的声子被激发出来, 其激发状态就将一直维持不变, 既不能把能量传递给其它频率的声子, 也不能使自己处于热平衡状态。倘若真如此, 把不同温度的两块晶体相接触, 它们将不会达到热平衡, 高温晶体依旧高温, 低温晶体依旧低温。但事实却是, 两块晶体最终一定会达到同一个温度的。显然, 简谐近似的推论与实际情况相去甚远。究其根源就在于晶格振动简谐近似的处理过于简化、粗糙。还有很多重要的热现象是不能用简谐近似来说明的。例如, 有关晶体热膨胀、热传导这样的由非平衡态向平衡态转变的现象, 以及拉曼散射(Raman scattering)中多声子过程的发生等等。

在实际晶体中, 原子间的相互作用力(即原子振动的恢复力)并不严格地与原子的位移 δ 成正比。如果考虑到原子相互作用势能表达式(3-13)中 δ 的三次和更高次的非简谐项, 晶格的振动就不能被描述成一系列线性独立的谐振子了。一般说来, 高次非谐项的系数是很小的, 但格波由非平衡态向平衡态的转变, 则恰恰是来自于这些非谐项的作用。为了保留原有的理论模型和基本概念, 我们不妨把简谐近似作为晶格振动的一级近似, 而把高次项的非谐作用看作是对独立声子系统的微扰, 因而系统的哈密顿量(即声子系统的能量)中必包含有简正坐标的交叉项。非简谐微扰项的存在, 将使晶格中的谐振子之间可以发生相互作用, 格波之间存在耦合, 声子与声子之间将会交换能量; 或者说, 各类声子间会发生碰撞。这样, 不同温度的两块晶体相接触, 通过声子之间的碰撞机制, 最终自然会达到同一个温度。显然, 原子相互作用势能的非简谐项是使晶格振动达到热平衡的最主要原因。

3.5.2 晶体热传导

3.5.2.1 声子散射

两个声子通过高阶非简谐项的作用, 使格波之间交换能量而产生第三个声子, 这相当于两个声子相互碰撞(散射)产生了第

三个声子。可通过如下的物理图像来理解声子的散射机制：晶格中存在一个声子相当于有某一频率的格波在晶体中传播，将会引起晶格周期性的弹性形变，由于非简谐作用的影响，平均结果使晶体体积发生了改变，晶体体积模量受到弹性应变的调制。由于晶体体积模量的变化，在其中传播的第二个声子所对应的格波频率也会发生变化，这个过程相当于第二个声子受第一个声子散射而产生了第三个声子。

声子之间的碰撞，应遵循能量和准动量守恒定律。设两个声子的频率和波矢分别为 $\omega_1, q_1, \omega_2, q_2$ ，碰撞产生的第三个声子频率和波矢为 ω_3, q_3 ，则应有

$$\begin{cases} \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3 \\ \hbar q_1 + \hbar q_2 = \hbar q_3 + \hbar G \end{cases} \quad (3-101)$$

式中 G 是晶格的倒格矢。声子碰撞过程按照 G 是否为零分成以下两类：

(1) 正常过程(N 过程)： $G=0$

当 q_1 和 q_2 都比较小，或者两者的夹角较大，以致合成后(碰撞后)产生的声子(波矢为 q_3)位于第一布里渊区内，如图 3-14a 所示。这种碰撞过程叫正常过程，也叫 N 过程(Normal processes)。N 过程中， $G=0$ ，声子碰撞前后系统总能量和总准动量没有发生变化，只是把两个声子的能量、动量传递给了第三个声子，热能流的大小没有减少、方向也没有偏转。所以 N 过程对热阻没有贡献。

(2) 倒逆过程(U 过程)： $G \neq 0$

当 $q_1 + q_2$ 足够大，以至于碰撞后产生的新声子(波矢为 q_3)超出了第一布里渊区，如图 3-14b 所示。如前所述，由于 q 与 $q+G$ 在物理上是等价的，超出第一布里渊区的 q 不代表新的物理意义，或者说，有物理意义的波矢都在第一布里渊区内。我们可以将它约化到第一布里渊区中来研究。我们用 $q_4 = q_3 - G$ 表示约化进第一布里渊区的波矢。显然，由声子碰撞产生的有意义的波矢 q_4 的方向与原来 q_1 和 q_2 的方向相反，这种声子碰撞过程叫倒逆过程，也叫 U 过程(Umklapp processes)。U 过程表示一种大

角度的散射, $\mathbf{G} \neq 0$, 声子的准动量不守恒, 造成了声子运动方向、热流方向反向, 它对改变声子系统的状态起了决定性作用, 是产生晶格热阻和影响声子平均自由程的主要物理机制。

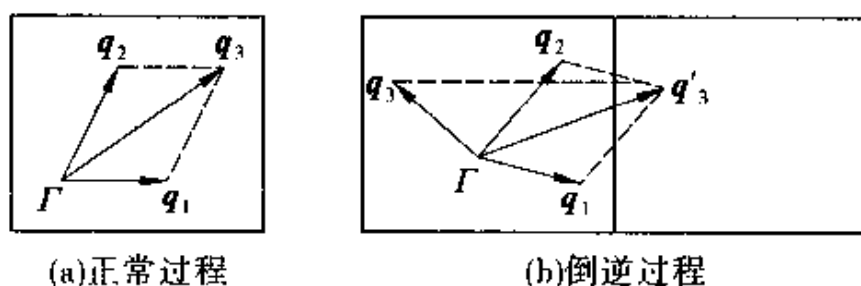


图 3-14 两个声子的相互作用

3.5.2.2 声子散射与经典粒子散射的区别

非谐项的微扰作用表现为声子间的散射。值得注意的是, 声子间的散射与经典粒子间的散射有本质的不同。

经典粒子可以有连续的能量和动量, 任何两个粒子都有可能散射, 而保持能量与动量守恒条件, 且在碰撞过程中, 粒子总数不变。

而声子系统则不同, 每个格波的声子具有确定的能量和准动量(分立取值), 由于能量和准动量守恒条件的限制, 并不是任何两个声子间均可以发生散射的。且声子是波色子, 没有粒子守恒条件。因而, 伴随散射过程经常发生声子的产生和湮灭现象, 也就是说, 声子具有一定寿命, 即具有一定平均自由时间。

3.5.2.3 热导率

(1) 晶体的热导率。当系统处于非热平衡态时, 将会有热能在系统中传输, 直到各处温度处处相等达到新的热平衡为止, 这种现象称为热传导。通过晶格振动来传导热量, 晶体中一般应存在温度梯度 (temperature gradient)。当晶体两端温度不同时, 热流就会从高温端流向低温端。实验表明, 单位时间内通过垂直温度梯度方向的单位面积传导的热量 Q (即热流密度) 与晶体中的温度梯度 $\frac{\partial T}{\partial X}$ 成正比。假定温度梯度在 x 方向, 则有

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial X} \quad (3-102)$$

式中：比例系数 κ 称为晶体的热导率(heat conductivity) (或称导热系数)，它表征晶体传输热能的能力。 κ 取正值，式中负号表示热流密度与温度梯度方向相反。

当 $\kappa \rightarrow \infty$ 时，在 $\frac{\partial T}{\partial X} = 0$ 时，也可以传导热量，即没有热阻。

当 κ 愈小时，传递相同的热量在晶体中形成的温度梯度就愈大，即晶体的热阻愈大。

(2) 晶体热阻的成因。用力学的观点很难解释热阻形成的原因。因为机械波在传递能量时，并不需要媒质中一定要存在温度梯度，即热导率可无限大，热阻为零。

当声子间只存在 N 过程相互作用时，仍然不能解释热阻产生的原因。因为若开始时声子气的准动量沿 x 方向，在传播过程中系统的准动量保持不变，则声子将携带能量沿 x 方向传播，也不需要温度梯度。

只有当声子间存在 U 过程相互作用时，才能解释晶格热阻产生的原因。由于 U 过程可明显改变声子气的波矢，声子间无规则碰撞的结果使波矢的大小和方向在小范围内近似达到热平衡的统计分布。在晶体的不同小范围内存在着一定的温度梯度，在相邻的小范围内交换声子就有从高温到低温的热流。晶体中存在温度梯度，也就存在热阻。

(3) 声子的热导率。固体的热传导，可以通过电子运动，也可以通过晶格振动的传播或者说通过声子的运动来实现。前者称为电子热导，后者称为晶格热导。绝缘体的热传导是晶格热传导。

如果不考虑电子对热传导的贡献(相当于绝缘晶体的情况)，则晶体的热传导主要是由声子的传播来完成的。根据声子统计分布式(3-76)，声子的数目和温度密切相关。当晶体中存在温度梯度时，声子气体的密度将是不均匀的：温度高处，声子密度高；温度低处，声子密度低。高温区的高密度的声子就会向低温区扩散，也即声子气体在无规则运动的基础上产生平均的定向运动，即声子的扩散运动。声子是格波的能量子，声子的定向运动意味着有一股热流，热流的方向就是声子平均的定向运动方向，

因此晶格热传导可以看作是声子扩散运动的结果。扩散过程中声子会受到晶格频繁的碰撞(散射),通常把声子前后两次碰撞间走过的平均距离称为声子的平均自由程 l 。借鉴经典气体分子运动论中处理热传导的方法,声子的热导率可写为

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{v,m} v l \quad (3-103)$$

其中: $C_{v,m}$ 是晶格声子的摩尔定容热容,前面已经讨论过,它与温度是相关的; v 是晶格中声子的平均速率,它基本上与温度无关。平均自由程的大小由两种过程决定:一是声子之间的碰撞,它是非简谐效应的反映;二是晶体中的杂质、缺陷以及晶体的边界对声子的散射,显然它也与温度密切相关。所以,声子的热导率 κ 是温度的函数。

3.5.2.4 倒逆过程对热传导的影响

如果两个声子散射后产生第三个声子,只有 $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ 波矢大小具有 $\frac{1}{2}\mathbf{G}$ 的数量级时,才可能发生 $\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}_3 + \mathbf{G}$ 的倒逆过程,引起热阻。根据德拜理论,这两个参与碰撞的声子的能量为 $\frac{1}{2}k_B\Theta_D$ 量级。

U 过程对热阻的贡献是由于 U 过程减少了声子的平均自由程,而声子的平均自由程可仿照气体的情况写为 $l = 1/(\sqrt{2}\pi d^2 n)$,它密切依赖于温度。下面就两种典型情况讨论 U 过程对热传导的影响。

在高温下 ($T \gg \Theta_D$), 晶体中的声子数分布为

$$n_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_j(\mathbf{q})} \quad (3-104)$$

上式说明,温度越高,平均声子数目越多。那么,其中具有较大的波矢、足以产生倒逆过程的声子数目也更多,即能够参与倒逆过程的声子数目也应与 T 成正比。

由于平均自由程与声子的碰撞概率相关因而也和声子数成反比,故有

$$\bar{l} \propto n_j(q)^{-1} \propto \frac{1}{T} \quad (3-105)$$

高温时, $C_{V,m}$ 遵循杜隆-珀蒂定律, 是一与温度无关的常数, 所以有

$$\kappa \propto \bar{l} \propto \frac{1}{T} \quad (3-106)$$

即在高温下, 晶格中声子的热导率随温度升高而下降。

在低温下 ($T < \Theta_D$), 晶体中的声子数分布、热导率为

$$n_j(q) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_j/k_B T) - 1} \approx \frac{1}{\exp\left(\frac{\Theta_D}{2T}\right) - 1} \approx e^{-\frac{\Theta_D}{2T}} \quad (3-107)$$

$$\kappa \propto \bar{l} \propto \exp(\Theta_D/T) \quad (3-108)$$

在甚低温时, 随着温度的下降, 晶体中被激发的声子数目按指数规律急剧减少, 而且多数是能量低的长声学波声子, 能够参与倒逆过程的声子数更少, 产生倒逆过程的概率极小, 因而声子的平均自由程 \bar{l} 可大到与样品长度 d 相比拟。此时, 可认为 \bar{l} 值就受样品长度的限制, 即 $\bar{l} = d$ 。而在声子热导率式 (3-103) 中, 与温度有关的量只有摩尔定容热容 $C_{V,m}$ 。在甚低温下, $C_{V,m} \propto T^3$ 。因此, 热导率 $\kappa \propto T^3$ 。

从上面对热导率 κ 与温度关系的分析可知, 从极低温开始, 热导率随温度的升高而增大, 且样品尺寸越大, 热导率也越大, 即会出现尺寸效应; 当温度继续升高时, 倒逆过程开始发挥作用, 热导率将随温度的升高而降低。热导率随温度先升后降的变化规律以及热导率的尺寸效应已被实验所证实, 如图 3-15 所示。

3.5.3 晶体热膨胀

在不施加压力的情况下, 晶体体积随温度变化的现象, 称为热膨胀 (thermal expansion)。在简谐近似下, 晶体中的振动是严格简谐的, 晶体不会有热膨胀, 而正是原子间的非简谐作用才引起热膨胀现象。说明这一点最简单的方法就是图示法。

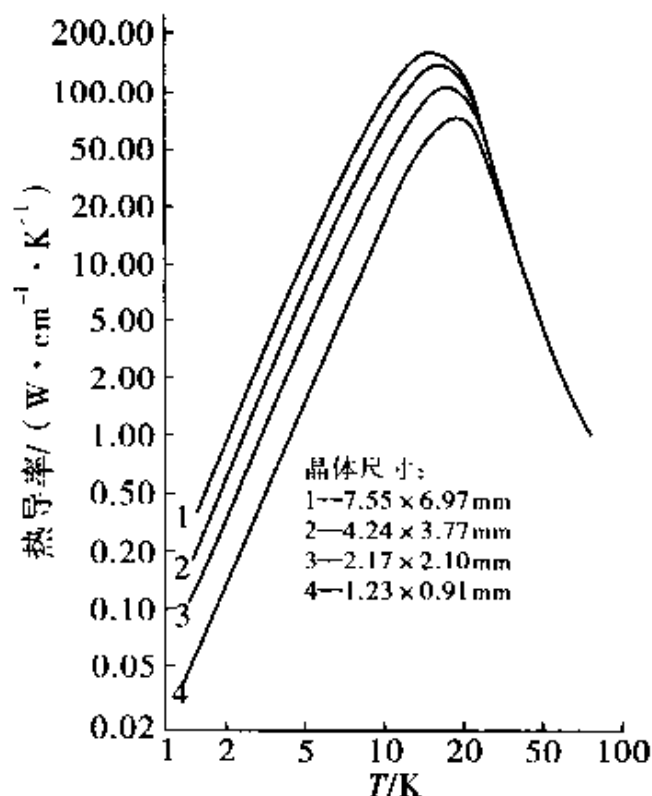


图 3-15 非金属的热导率

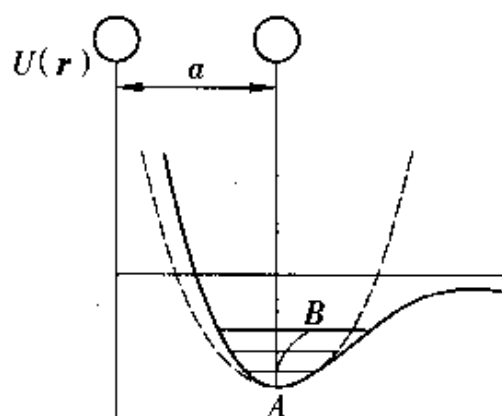


图 3-16 非简谐效应与热膨胀

图 3-16 表示晶体中两原子作用的势能曲线。

在简谐近似下, $u(r) = u(r_0) + \frac{1}{2}\beta(r - r_0)^2$, 势能曲线应为一抛物线, 原子间相互作用能在平衡位置附近是对称的, 即图中以 r_0 对称的虚线。随着温度升高, 原子的总能量增高, 虽然两原子相对振幅 $|r - r_0|$ 增大, 但其平衡位置间的距离即平均距离

仍为 r_0 ，因此，简谐近似不能解释热膨胀现象。

若计入非简谐效应，考虑原子间相互作用势能的 3 次方以上的项，则势能在平衡位置附近不再是对称的，势能曲线就是图中实线所示的不对称曲线。曲线形状是 r_0 左边部分陡峭而右边部分平缓，这在第二章中已有说明。当温度上升时，原子间相对位移 $|r - r_0|$ 增大，其平均位置向右偏移，表现为平衡时原子间距 $r > r_0$ 。这时，晶体出现热膨胀，这说明，热膨胀现象是一种非简谐效应。

【小结】

1. 连续媒质弹性波的色散关系：

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{\rho}} q$$

连续媒质弹性波的色散关系是线性的。对波动系统来说，系统的许多特征是由色散关系决定的。

2. 玻恩 - 卡曼边界条件：由于晶体结构的周期性、实际晶体大小的有限性，为了简化处理晶格振动问题，玻恩 - 卡曼提出了一个周期性边界条件：

$$\begin{aligned}\psi((n+N)a, t) &= \psi(na, t) \\ e^{iqNa} &= 1, \quad qNa = 2\pi h \quad (h=0, \pm 1, \pm 2, \dots)\end{aligned}$$

上式表明，描述有限晶格振动状态的波矢 q 不能取连续值而只能取分立的值，即只能取 $\frac{2\pi}{Na}$ 的整数倍。该边界条件可利用“环状原子链模型”和“块状堆砌体模型”作两种等价的解释。

3. 一维单原子格子的色散关系：

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin\left(\frac{qa}{2}\right) \right| = \omega_m \left| \sin \frac{qa}{2} \right|$$

式中， $\omega_m = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$ 称为截止频率。一维单原子格子的格波具有非线性的色散关系，其频率不再等于无相互耦合时原子固有的振动频率 $\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ 。

4. 一维双原子链的色散关系:

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

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

由上式可见, 一维双原子链出现了不同于一维单原子链色散关系的新特点, 即 ω 与 q 之间存在两种不同的色散关系(即两支独立的格波)。其中取值较低的频率 ω_1 称为声学模, 其对应的格波称为声学支格波; 取值较高的频率 ω_2 称为光学模, 其对应的格波称为光学支格波。两者都具有非线性的频谱或色散关系。

5. 声子: 声子是晶格振动一个基本的能量量子, 是一个准粒子, 其能量为 $\hbar\omega_i(q)$, 准动量为 $\hbar q$ 。声子和光子一样, 是玻色子, 它服从玻色-爱因斯坦统计规律。在系统处于热平衡时, 频率 ω_i 的格波的平均声子数为

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/kT} - 1} \quad (3.42)$$

6. 爱因斯坦模型和德拜模型: 利用晶格振动的量子理论, 可以很好地解释低温时的固体热容问题。其简化模型有爱因斯坦模型和德拜模型。爱因斯坦模型假设晶体中的原子振动是相互独立的, $3N$ 个振动模频率均一样。爱因斯坦模型定性地解释了摩尔定容热容 $C_{V,m}(T)$ 在低温下随温度下降的实验事实, 但在定量上不正确。德拜模型把格波看成是连续媒质中传播的波速相等的弹性波来处理, 在低温下可很好地解释 $C_{V,m} \propto T^3$ 实验定律。

7. 非简谐效应: 固体的许多性质是由非简谐效应引起的, 如热膨胀和热传导, 因而需要考虑原子相互作用势能的非简谐项。非简谐效应导致格波之间互不独立, 表现为声子的相互散射。声子碰撞时应遵循能量和准动量守恒定律:

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\hbar q_1 + \hbar q_2 = \hbar q_3 + \hbar G$$

$G=0$ 对应正常过程(N过程); $G \neq 0$ 对应倒逆过程(U过程)。U过程对改变声子系统的状态起了决定性作用, 是产生晶

格热阻和影响声子平均自由程的主要物理机制。

习题

1. 同一温度下, 一个光学波的声子数目与一个声学波的声子数目相同吗?
2. 简单晶格存在强烈的红外吸收吗?
3. 爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源是什么?
4. 在其低温度下, 德拜模型为什么与实验相符?
5. 为什么要引入玻恩-卡门条件?
6. 简要说明简谐近似下晶体不会发生热膨胀的物理原因; 势能的非简谐项起了哪些作用?
7. 若格波的色散关系为 $\omega = cq^2$ 和 $\omega = \omega_0 - cq^2$, 试导出它们的状态密度表达式。
8. 在一维复式格子中, 如果 $m = 5 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{g}$, $M/m = 4$, $\beta = 1.5 \text{N/m}$ 。求:
 - (1) 光学波频率的最大值、最小值及声学波频率的最大值;
 - (2) 相应的声子能量是多少 eV?
 - (3) 这三种声子在 300K 时各有多少个?
 - (4) 如果用电磁波激发光频振动, 要激发最大光学频率的声子所用的电磁波长在什么波段?
9. 已知铁在 $T_1 = 20\text{K}$ 时的摩尔定容热容 $C_{V,m}^1 = 0.218 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 在 $T_2 = 30\text{K}$ 时的热容 $C_{V,m}^2 = 0.75 \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 试计算德拜温度。
10. 证明: 在由两种不同质量 $m_1, m (m_1 > m)$ 的原子所组成的一维复式格子中, 如果波矢 q 取边界值 $q = \pm \pi/2a$ (a 为相邻原子间距), 则在声学支上, 质量为 m 的轻原子全部保持不动; 在光学支上, 质量为 m_1 的重原子保持不动。
11. 金刚石的爱因斯坦温度 $\Theta_E = 1320\text{K}$, 德拜温度 $\Theta_D = 1860\text{K}$ 。试分别用爱因斯坦摩尔定容热容公式和德拜摩尔定容热容公式计算在温度 $T_1 = 2000\text{K}$ 和 $T_2 = 0.2\text{K}$ 时金刚石的摩尔定容热容。

第四章 晶体的缺陷

按照晶体的点阵结构理论，在理想晶体中，原子应该严格地处在空间有规律的、周期性的格点上。但在实际的晶体中，原子的排列不可能那样完整和规则，原子或离子总是或多或少地偏离了严格的晶体周期性，我们把这些对理想周期结构的偏离称为缺陷。

由于晶体结构的规律性，晶体中出现的缺陷也不会是漫无节制的，也就是说，实际晶体中缺陷的种类并不多。

晶体中虽然存在各种各样的缺陷，但在实际晶体中偏离平衡位置的原子数目很少，即是在最严重的情况下，一般也不会超过原子总数的万分之一。因而实际晶体结构从整体上看还是比较完整的。

晶体缺陷的存在，将对晶体的性质产生重大影响。在某些情况下，极其少量的缺陷，甚至可能从根本上改变晶体的性质，因此，对缺陷的研究是十分重要的。

根据晶体缺陷在空间延伸的线度，可分为点缺陷(空位、填隙原子、杂质原子等)、线缺陷(刃位错、螺位错)和面缺陷(晶界、堆垛层错、孪晶)。本章将依次介绍它们的典型形式、基本特征以及对晶体性质的主要影响。

4.1 晶体缺陷的分类

晶体可分为单晶体和多晶体。多晶体是由许许多多小晶粒构成的，每个晶粒可看成是小单晶。晶粒间界不仅原子排列混乱，而且是杂质聚集的地方。晶粒间界是一种性质复杂的晶体缺陷。本章只讨论单晶体缺陷。

单晶缺陷有几种不同的分类方法，如化学缺陷法、电子缺陷

法、结构缺陷法等，但一般倾向于按缺陷的几何构型进行分类。

(1) 点缺陷，如空位、间隙原子、色心、空位对、杂质原子和复合体等；

(2) 线缺陷，如位错；

(3) 面缺陷，如晶界、孪晶界、相界、堆垛层错等；

(4) 体缺陷，如包裹体、夹杂物、第二相团等；

(5) 微缺陷，其几何尺寸为微米或亚微米级，如旋涡缺陷。

4.2 点缺陷

点缺陷(point defects)是最简单的晶体缺陷。它是晶体中在一个或几个晶格常数的微观区域内的偏离理想周期结构的一种结构缺陷。点缺陷在三维方向上的尺寸都很小，它是以空位、间隙原子、杂质原子为中心而形成的畸变区域。例如，引入晶体的杂质原子(impurity)，它可以占据正常格点的位置，形成替代式杂质原子(substitutional impurity)，或挤在晶格中的间隙位置，形成间隙式杂质原子(interstitial impurity)。由于杂质原子和基质原子的尺寸不同，在杂质原子所在之处，均使原来的晶格周期性遭到破坏，因而形成缺陷。

4.2.1 点缺陷的种类

4.2.1.1 热缺陷

在纯净晶体中，某一原子因热振动引起能量涨落，获得足够大的能量而脱离平衡位置，进入晶格的间隙位置，形成自间隙原子，在原来的位置处产生一个空位。通常把这种由于晶体中原子热振动产生的点缺陷称为热缺陷。热缺陷主要有夫伦克尔(Frenkel)缺陷、肖脱基(Shottky)缺陷两种类型。

(1) 夫伦克尔缺陷。热运动振幅大的原子脱离正常格点进入晶格的间隙位置，形成一个自间隙原子，同时在原来的格点位置处产生一个空位。由于它是由夫伦克尔最早提出的，所以，这种自间隙原子和空位二者成对出现的缺陷称为夫伦克尔缺陷

(Frenkel defect), 如图 4-1 所示。

(2) 肖脱基缺陷。原子脱离正常格点位置后可以不在晶体内部形成间隙原子, 而是占据晶体表面的一个正常位置, 并在原来的格点位置处产生一个空位。由于它是由肖特基首先指出的, 因此, 这种在晶体内部只形成空位的热缺陷称为肖脱基缺陷 (Shottky defect), 如图 4-2 所示。

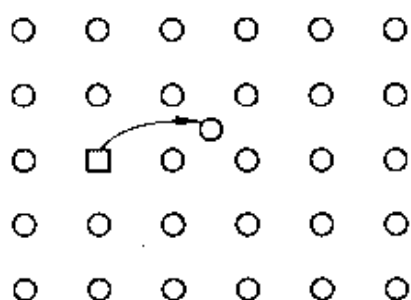


图 4-1 夫伦克尔缺陷

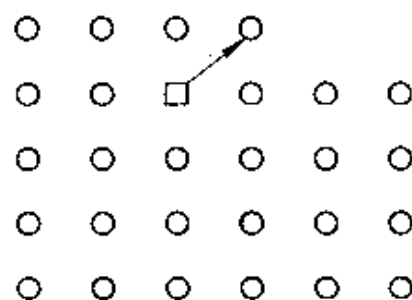


图 4-2 肖脱基缺陷

一般来说, 肖脱基缺陷和夫伦克尔缺陷可以同时存在, 因而晶体中的空位和间隙原子数目一般不相等。由于形成间隙原子要反抗晶格弹性力而作功, 产生肖脱基缺陷所需的能量大于夫伦克尔缺陷所需能量。因而, 对于结构紧密的晶体, 形成间隙原子比较困难, 形成肖脱基缺陷的可能性则较大。当温度不太高时, 肖脱基缺陷的数目要比夫伦克尔缺陷的数目大得多。

由于热运动的随机性, 缺陷也可能消失, 称为缺陷复合。在一定温度下, 缺陷的产生与复合过程相互平衡, 缺陷将保持一定的平衡浓度。

4.2.1.2 填隙原子

由于热涨落, 晶体表面上的个别原子可能获得足够的动能, 进入晶体内部格点的间隙位置; 这些位置在理想情况下是不为原子所占据的, 从而在这些被占据的间隙位置形成缺陷。这些缺陷称为填隙原子 (interstitial atom), 如图 4-3 所示。

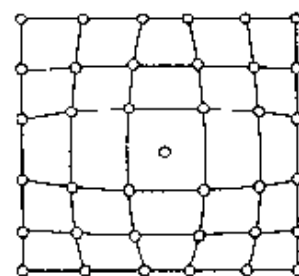
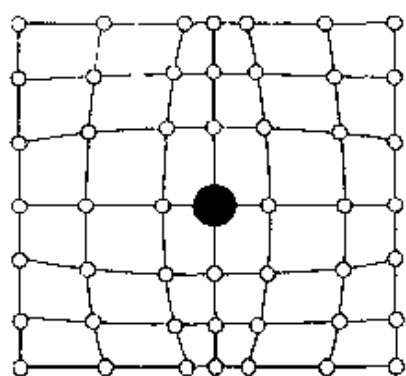


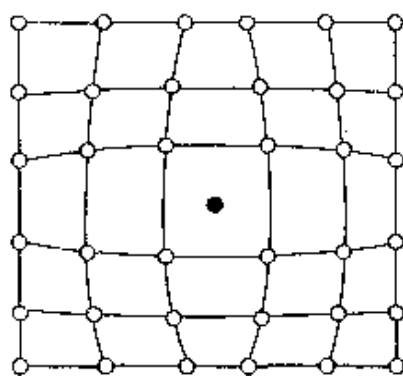
图 4-3 填隙原子

4.2.1.3 杂质原子

组成晶体的主体原子称为基质原子。掺入到晶体中的异种原子或同位素称为杂质。如果杂质取代基质原子占据规则的格点位置,则称为替代式杂质(substitutional impurity),如图4-4a所示。如果杂质原子占据格点之间的间隙位置,则称为间隙式杂质(interstitial impurity),如图4-4b所示。



(a)替代式杂质



(b)间隙式杂质

图4-4 杂质原子

实际晶体中不可避免地含有各种微量杂质。有的杂质是在结晶过程中无意附着在品格上的,如大气中存在的氧、氢和氮等小原子。有的杂质是为了改善晶体的电学、光学等性质,人们往往有控制地向晶体中掺入少量杂质。如三价的硼、镓、铟等原子取代硅单晶中硅原子形成p型半导体;五价的磷、砷、锑原子取代硅单晶中硅原子形成n型半导体,都是替代式杂质缺陷。碳原子进入面心立方结构铁晶体的填隙位置形成奥氏体钢,是典型的填隙杂质缺陷。

通常,杂质原子进入晶体的间隙位置,要求间隙位置要能提供容纳下杂质原子的空间,故原子半径相对较小的杂质原子常以填隙方式出现在晶体之中。填隙杂质原子的引入往往使晶体的品格常数增大。

向晶体中掺入杂质原子有多种方式,如晶体生长时加入,高温扩散,离子注入杂质等。

4.2.1.4 色心

由于离子晶体的满带与空带间有很宽的能隙，禁带宽度大于光子能量，用可见光照射晶体时，不可能使满带电子吸收光子而跃迁到空带，因而不能吸收可见光，表现为无色透明的晶体。但是，如果我们设法在离子晶体中造成点缺陷，这些电荷中心可以束缚电子或者空穴在其周围而形成束缚态。这种束缚态可用类氢模型处理。这样，通过光吸收可使得被束缚的电子或空穴在束缚态之间跃迁，使原来透明的晶体呈现颜色，这类能吸收可见光的点缺陷称为色心(colour centers)。色心原来专指碱卤晶体中的点缺陷，现在已被用于使绝缘体着色的包括杂质在内的所有缺陷了。

(1) F 心。最简单、常见的色心是 F 心，这个词来自德语“Farbe”，意思是颜色。把碱卤晶体在碱金属蒸气中加热一段时间，然后骤冷到室温，则原来透明的晶体就出现颜色，并造成碱金属原子过剩，在晶体中出现负离子空位。这种带正电的负离子空位束缚一个电子的组合称为 F 心，F 心在可见光区域有一个钟形吸收带。例如，NaCl 晶体在 Na 蒸气中加热后晶体变成黄色，KCl 晶体在 K 蒸气中加热后变成紫色，LiF 在 Li 蒸气中加热后变成粉红色等等。这个过程称为增色。

(2) V 心。将碱卤晶体在卤素蒸气中加热，然后骤冷到室温，造成卤素原子过剩，在晶体中出现正离子空位，形成负电中心。这种带负电的正离子空位束缚一个空穴的组合称为 V 心，V 带处在紫外区域。

4.2.2 晶体中的扩散及其微观机制

研究点缺陷，尤其是热缺陷的一个重要原因是因为它与晶体中的扩散过程相关。扩散是自然界中普遍存在的现象，它的本质是粒子作无规则的布朗运动，通过扩散能实现质量的输运。晶体中的原子借助于无规则的热涨落在晶格中的输运过程称为扩散(diffusion)。晶体中的扩散有两类：一类是外来杂质原子在晶体中的扩散；另一类是基质原子在纯净基体中的扩散，我们称之为

自扩散(self-diffusion)。扩散都是通过晶体中点缺陷的迁移来实现的,因而,实际晶体中存在点缺陷是产生扩散现象的前提条件。

晶体中原子的扩散现象同气体中的扩散相似,不同之处在于粒子在晶体中的运动要受到周期性晶格的限制,要克服势垒的阻挡,在运动中会与其它缺陷复合。

在金属材料制造中的许多工艺问题都与扩散现象有关,如在钢中扩散碳可以使钢材硬化。扩散已成为制造半导体器件的一种重要技术,例如,在硅、锗等半导体中扩散Ⅲ,Ⅴ族元素,可以人为控制其导电类型和导电能力。另外,晶体中的许多现象,如结晶、相变、固相反应、成核、范性形变、离子导电等都与扩散有关。

4.2.2.1 扩散的宏观规律

在扩散粒子(例如晶体中的杂质原子或空穴)浓度不大的情况下,单位时间通过单位面积的扩散物质量,称为扩散流密度 j ,它与扩散物质的浓度梯度成正比

$$j = -D \nabla_n \quad (4-1)$$

该式被称为费克第一定律(Fick's first law)。式中 D 为扩散系数(diffusion coefficient),它与晶体结构、扩散物质以及温度等有关; ∇_n 为扩散粒子的浓度梯度;负号表示扩散的方向总是从浓度高区向浓度低区进行的。

取式(4-1)的散度,并代入连续性方程

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot j \quad (4-2)$$

得到扩散定律的另一种表述形式

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n \quad (4-3)$$

该式称为费克第二定律(Fick's second law)。此式加上适当的初始条件和边界条件,即可对任意时刻扩散物质的浓度分布作出推断。例如,在一维样品情况下,可求得式(4-3)解的形式为

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-4)$$

式中： N 为扩散开始时晶体表面向内扩散的粒子数； $n(x, t)$ 为扩散粒子浓度，它是坐标 x 和时间 t 的函数。

在实验中，可以利用放射性示踪原子，测出各层的扩散物质浓度 $n(x)$ ，把 $n(x)$ 代入式(4-4)，即可求出扩散系数 D 。在不同温度下测出 D ，可以得到 D 和温度 T 的经验公式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4-5)$$

式中： Q 称为扩散激活能，是一个与扩散过程有关的量； D_0 为一常数，称为频率因子； R 为气体常数。

由此可见，扩散现象与温度密切相关，温度越高，扩散越快；扩散激活能越低，扩散越快。

4.2.2.2 扩散的微观机制

(1) 缺陷的运动。晶体中原子的扩散与晶体的缺陷及其运动密切相关。依靠热涨落所产生的缺陷(空位或填隙原子等)，其在晶格中的运动是一个跨越势垒的过程。缺陷在晶格中运动需要激活能，可以从热涨落中获得，然后从一个晶格位置跳跃到另一个位置。

① 填隙原子的运动。由于晶格的间隙位置是填隙原子平衡时所在的位置，故这里是其能量最低点，如图4-5所示。间隙位置之间存在着一个势垒，其能量大小一般有几个电子伏特，但室温下的原子振动能量仅仅只有 $k_B T$ (0.026eV)数量级。由于热振动能量的涨落，填隙原子才具有一定的几率越过势垒(potential barriers)，从一个间隙位置跳跃到另一个间隙位置。

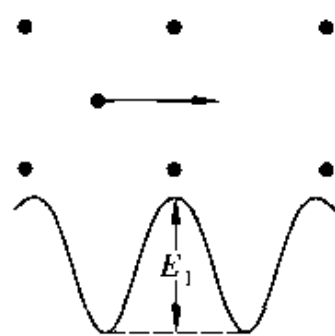


图4-5 填隙原子的运动

设势垒为 E_i ，按照玻耳兹曼统计，在温度 T 时粒子具有能量为 E_i 的几率与 $\exp(-E_i/k_B T)$ 成正比。如果填隙原子在平衡位置附近的振动频率为 ν_{0i} ，每一次振动都是填隙原子试图跨越势垒的一次尝试，但跃迁几率只有 $\exp(-E_i/k_B T)$ 。按照这一物理图像，间隙原子单位时间跨越势垒的次数为

$$P_1 = \nu_{01} \exp(-E_1/k_B T) \quad (4-6)$$

这里 ν_{01} 称为跳跃频率(hopping frequency)。填隙原子每跳跃一步所必须等待的时间为

$$\tau_1 = P_1^{-1} = \nu_{01}^{-1} \exp(E_1/k_B T) \quad (4-7)$$

② 空位的运动。可以作同以上类似的分析。空位(vacancy)所在的位置也是能谷,如图4-6所示。近邻格点上的原子跳到空位上去,必须克服周围原子之间存在的势垒。空位周围的原子由于热涨落获得足够的能量跳到空位上去,占据这个格点,原来的位置就变成了空位。这个过程是空位的移动,实质上就是原子的迁移。

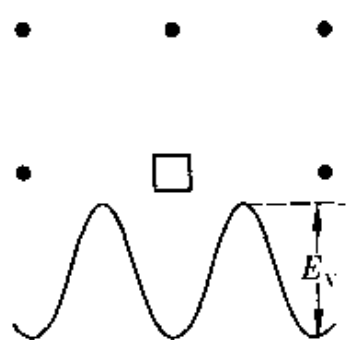


图4-6 空位的运动

用相同的方法可以得出,每秒钟内空位跨越能量为 E_v 的势垒的次数为

$$P_v = \nu_{0v} \exp(-E_v/k_B T) \quad (4-8)$$

空位每跳跃一步所必须等待的时间为

$$\tau_v = P_v^{-1} = \nu_{0v}^{-1} \exp(E_v/k_B T) \quad (4-9)$$

(2) 自扩散机制。从微观角度来看,扩散运动是粒子(这里主要是指原子、离子、点缺陷等)的布朗运动(Brownian motion)。反映粒子无规则运动快慢程度的参数主要是布朗行程的平方均值 $\overline{x^2}$ 和扩散系数 D , 两者的关系为

$$\overline{x^2} = 2D\tau \quad (4-10)$$

式中 τ 是粒子完成一次布朗行程所需要的时间的统计平均值。此式把宏观量 D 与微观量 x 联系了起来。

自扩散是借助于热缺陷(肖特基缺陷和夫伦克尔缺陷)的运动实现的,所以扩散系数与温度密切相关。按照扩散是由哪种缺陷运动引起的来考虑,自扩散微观机制可分为下列两种:

① 空位机制。这种机制认为扩散过程是通过空位的迁移而实现的,即扩散粒子通过与空位互换位置实现扩散迁移。

借助于以上理论,可以推导出空位机制的扩散系数与温度的关系为

$$D = \frac{1}{2} a^2 \nu_{ov} \exp\left(-\frac{u_v + E_v}{k_B T}\right) \quad (4-11)$$

式中： a 为晶格常数； u_v 表示产生一个肖脱基空位所需的能量； E_v 表示扩散原子与其邻近的空位交换位置所必须跨越的势垒， $u_v + E_v$ 表示扩散激活能。

从上式可以看出：

a. 扩散系数随温度的升高而增大。当温度很低时，原子的振动能小，原子难以获得足够的能量跳过势垒 E_v ，扩散系数很小；当温度很高时，原子的振动能大，原子容易获得足够的能量跳过势垒进行扩散，扩散系数较大。

b. 扩散系数随激活能的减小而增大。当 u_v 小时，空位浓度大，扩散原子附近出现空位的几率大，易于发生扩散；当 E_v 小时，空位运动快，比较容易靠近扩散原子并与之交换，易于发生扩散。

② 填隙原子机制。这种机制认为扩散过程是通过填隙原子的迁移而实现的，即一个原子由正常格点位置跳到间隙位置，然后由这个间隙位置跳到另一个间隙位置而实现扩散迁移。

同样，可以推导出填隙原子机制的扩散系数与温度的关系为

$$D = \frac{1}{2} a^2 \nu_{oi} \exp\left(-\frac{u_i + E_i}{k_B T}\right) \quad (4-12)$$

(3) 杂质原子的扩散机制。外来杂质原子的扩散机制同自扩散机制相类似。但是，由于外来杂质原子大小、电荷数目等异于基质原子，影响它们在晶体中的迁移运动，因而其扩散系数与自扩散系数是有差别的。

如果外来杂质原子半径比基质原子半径小，一般它们以填隙原子方式存在，并以填隙原子方式扩散，它们的扩散系数比自扩散系数大。

如果外来杂质原子是替位式的，实验表明，其扩散系数也比自扩散系数大。这是因为当它们替代晶体中的基质原子后，引起了其邻近晶格的畸变，畸变区域附近出现空位的几率大大增加，杂质原子跳向空位的等待时间大为减少，从而加快了杂质原子依

靠空位机制扩散的速率。

一般来说,外来杂质原子的扩散系数比基质原子的自扩散系数大。

4.2.3 点缺陷对晶体性质的影响

点缺陷的存在对晶体的力学性质、电学性质、光学性质以及物理性质都有一定的影响,特别与晶体中物质输运过程有关的一些性质受点缺陷的影响最大。晶体的某些性质对即使浓度很低的缺陷也是极其敏感的,称之为结构敏感性。下面列举说明。

(1) 空位缺陷的出现引起晶体密度的减小。由于肖脱基缺陷产生时,伴随表面原子的增多,所以,肖脱基缺陷,特别是离子晶体的肖脱基缺陷将使晶体的质量密度有所减小。比如在 NiCl 晶体中掺入适量 CaCl_2 , Ca^{2+} 离子将占据格点位置。为了保持晶体的电中性,将出现一些空位,使晶体体积膨胀,这就导致了晶体密度的改变。夫伦克尔缺陷不会引起晶体密度的变化。

(2) 点缺陷使晶体的电阻显著增大。由于点缺陷破坏了晶格中原子的规则排列,对传导电子产生了附加的散射,使电阻增大。例如,在金属材料中点缺陷引起的电阻升高可达 10% ~ 15%。因此,电阻率成为研究点缺陷的一个简单灵敏的方法。

(3) 点缺陷直接影响离子晶体的导电性、光学性质。理想的离子晶体的满价带与空带之间有很宽的禁带,热激发几乎不可能把电子由满价带激发到空带上去,因而它是典型的绝缘体。但实际上离子晶体都有一定的导电性,其电阻明显地依赖于温度和晶体的纯度。许多实验都直接证实了离子晶体是借助缺陷运动而导电的。离子晶体中带电的点缺陷在电场作用下的导电现象称为离子导电。

利用能带理论可以这样来理解离子晶体的导电性:离子晶体中带电的点缺陷可以是束缚电子或空穴,形成一种不同于布洛赫波的局域态。由于这种局域态的能级处于满价带和空带的能隙之中,且离空带的带底或者满带的带顶较近,从而可能通过热激发向空带提供电子或接受满带电子,使离子晶体表现出类似于半导

体的导电性。且由于在带隙中造成缺陷能级而影响其光学性质,

(4) 在晶体生长、半导体材料及电子陶瓷材料制备中, 常常有目的地加入少量的外来杂质原子, 让其形成替代式杂质, 可以显著地改善材料的性能。

例如, 当在 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 铁电陶瓷中加入 La, Nd, Bi 等“软性”添加物时, 这些原子占据 Pb 的位置, 将能提高该铁电材料的介电常数, 降低该材料的机械品质因数; 当添加 Fe, Co, Mn 等“硬性”添加物后, 这些原子占据 Zr 或 Ti 的格点, 能显著提高该铁电材料的机械品质因数。

红宝石也是掺杂技术应用的一个典型范例。纯净的刚玉晶体是白色的晶体, 由三氧化二铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 组成, 通常又称为白宝石。在用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粉末烧结生长晶体的过程中, 有控制地掺进少量 Cr_2O_3 的粉末, 可使铬离子 (Cr^{3+}) 替代部分铝离子 (Al^{3+}), 形成替位式缺陷, 白宝石就变成了红宝石。1960 年出现的第一台固体激光器, 就是用红宝石作激光工作物质制成的, 在这里铬离子的替位式缺陷是发光中心, 又成为激活中心。

(5) 非平衡点缺陷明显地影响晶体的力学性能。非平衡点缺陷的产生主要有三种方式: ①高温淬火(将高温的晶体急冷到低温); ②塑性形变; ③高能粒子(中子、质子、 α 粒子等)辐照。通过这三种方式产生的大量非平衡点缺陷, 能使晶体的力学性能发生很大的变化。例如使晶体的屈服应力得到提高。

(6) 缺陷引起晶格振动频谱的改变。在缺陷附近, 原子间的弹性恢复力系数发生改变, 晶格振动的频谱分布也发生改变, 形成一种局限于缺陷附近的振动模式(称为局域模)。

(7) 由于高温时点缺陷的平衡浓度急剧增加, 点缺陷无疑会对高温下进行的过程, 如扩散、高温塑性变形和断裂、表面氧化、腐蚀等产生重要影响。

(8) 包括杂质原子、点阵空位、间隙原子、碳、氧玷污及重金属离子玷污是常见的材料点缺陷, 这些点缺陷导致器件的低压击穿、微等离子击穿和饱和压降的增大, 严重影响器件(尤其是 VLSI)的成品率和可靠性。

(9) 缺陷将改变晶格的自由能。

(10) 点缺陷通过对声子的散射影响了晶体的导热性, 引起晶体比热容“反常”。

4.2.4 例题

【例1】 对于铜, 形成一个肖特基缺陷的能量为 1.2eV, 而形成一个添隙原子所需的能量为 4eV。估算接近 1300K (铜的熔点) 时, 两种缺陷浓度的数量级相差多少。

解 空位和添隙原子的数目分别为

$$n_1 = Ne^{-u_1/k_B T}$$

$$n_2 = Ne^{-u_2/k_B T}$$

单位体积中空位和添隙原子的浓度分别为

$$C_1 = n_1 = \frac{N_0 \rho}{m} e^{-u_1/k_B T} = 1.891 \times 10^{24} (\text{m}^{-3})$$

$$C_2 = n_2 = \frac{N_0 \rho}{m} e^{-u_2/k_B T} = 2.674 \times 10^{13} (\text{m}^{-3})$$

从以上两式可以看出, 接近 1300K (铜的熔点) 时, 肖特基缺陷和添隙原子缺陷浓度数量级相差 11 个数量级。

【例2】 已知在钠晶体中形成一个肖特基缺陷需要的能量为 1.0eV, 试问: 当温度从 $T = 290\text{K}$ 升到 $T = 1000\text{K}$ 时, 晶体中肖特基缺陷的浓度增大多少倍?

解 已知肖特基缺陷数目为: $n = Ne^{-u_1/k_B T}$, $k_B = 8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$

设对应于两个温度的缺陷数目分别为 $n_1 (T = 290\text{K})$, $n_2 (T = 1000\text{K})$, 则有

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{Ne^{-u_1/k_B T_2}}{Ne^{-u_1/k_B T_1}} = 2.3 \times 10^{12}$$

即当温度从 $T = 290\text{K}$ 升到 $T = 1000\text{K}$ 时, 肖特基空位数增大了 10^{12} 倍, 可见空位数目随温度的变化是十分敏感的。

4.3 线缺陷——位错

晶体中有许多的晶面,理想的完整晶体可以看成是由一层一层原子或离子面堆积而成的,这些面都贯穿了整个晶体。如果沿着一晶面,晶体的一部分相对于另一部分发生滑移时,在滑移部分与未滑移部分的交界处,晶体中某处的一列或几列原子发生错排产生线性点阵畸变区,则这种一维缺陷称为位错(dislocation),是晶体中最典型的线缺陷(linear defect)。它最初是为了说明金属的范性形变而提出的一种缺陷模型。位错客观存在于晶体内部,它可能穿过整个晶体形成开放曲线,也可能在晶体内部形成闭合环。通过逐层腐蚀晶体,可在显微镜下进行直接、重复的观察,并可追踪位错的延伸,了解其形貌特点。

按照缺陷的形态,晶体中的位错一般分为刃型位错(又叫刃位错, edge dislocation)和螺型位错(又叫螺位错, screw dislocation)两种基本类型。

4.3.1 线缺陷的种类

4.3.1.1 刃位错

如图4-7所示,(a)是未发生滑移以前的晶格;(b)是发生滑移以后的晶格,晶体的上半部分沿着 AB 晶面向右滑动, AB 晶面称为滑移面(slip plane), CD 是还没有滑动的晶面,在滑动与未滑动部分的交界处,有半截晶面 EF ,在晶体的下半部分没有与之相连的晶面。由于半截晶面 EF 的形状就像是一个刀刃劈入了两个晶面之间,其 F 顶端的原子链恰好处在这半截原子面的刃上,所以称这条原子链为刃位错。而最显著的畸变(distortion)发生在 $ABCD$ 范围附近。 EF 是晶体的挤压区与未挤压区的分界线,位错线 F 以下的原子间距变大,原子间有较强的吸引力;位错线 F 的左右晶格被挤压,原子间的排斥力增大。

4.3.1.2 螺位错

如图4-8a所示,设想把晶体沿 $ABCD$ 晶面切开,切开部分

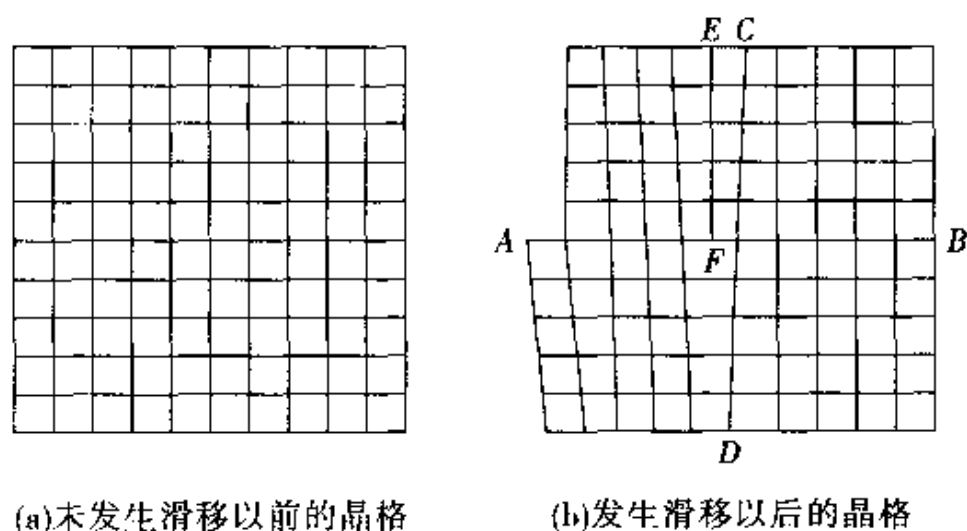


图 4-7 刃位错示意图

只到 BC 晶列为止。然后使切开晶体的两部分相对地滑移一个原子间距，再“粘贴在一起”。经过这样滑移后，可以看到在 AD 晶列附近大部分原子基本保持了原正常晶格的排列，而 BC 连线附近晶格存在着较大的畸变，其错位可能比 BC 连线上原子链的错位还大。 BC 是错位和未错位两部分的分界线， BC 连线就是位错线所在的位置，我们称 BC 原子链为螺位错。

图 4-8b 是图 4-8a 剪切面 $ABCD$ 处左右原子点阵面的重叠左视图。其中黑点表示剪切面右边的原子，白圈表示剪切面左边的原子。从图中可以清楚地看出螺位错附近原子的错位排列情况。

如图 4-8c 所示，如果绕螺位错线环行，从上一层晶面走到下一层晶面，就会像走坡度很小、无台阶的楼梯一样。螺位错的名称就是由此而来的。显然，螺位错就是图 4-8c 所示螺旋面的旋转轴。不难看出，螺位错线与滑移方向平行，而刃位错线与滑移方向垂直。

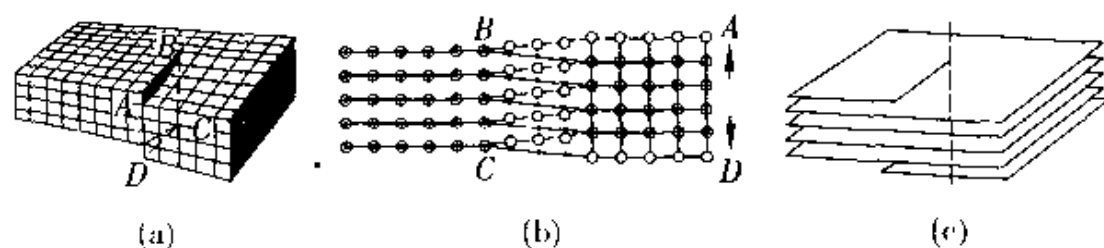


图 4-8 螺位错

4.3.2 位错的形成机制——滑移

4.3.2.1 几个重要概念

(1) 范性形变。当应力超过晶体的弹性极限后,会发生永久性的形变,这叫做范性形变(plastic deform)。晶体的范性形变是一些平行的原子平面相对于另一些原子平面滑移的结果。事实上,位错的概念就是在解释金属范性形变的时候提出的。

(2) 滑移方向和滑移面。范性形变的主要方式是滑移(slip)。在滑移中晶体的一部分作为一个单元相对于其相邻部分沿某个方向发生相对位移。滑移是在一个面上发生的,这个面称为滑移面。而滑移的方向则成为滑移方向,如图4-9所示。

实验表明,对于某种结构的材料有其特定的容易发生滑移的晶面和晶向。滑移总是沿低密勒指数的晶面发生的,如面心立方晶体中的 $\{111\}$ 面,体心立方晶体中的 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$ 面。在大多数情况下,滑移方向是沿着原子的最密排方向进行的,如面心立方晶体中的 $\langle 110 \rangle$ 方向,体心立方晶体中的 $\langle 111 \rangle$ 方向。一般来说,结构相同的晶体,滑移方向和滑移面通常是相同的。

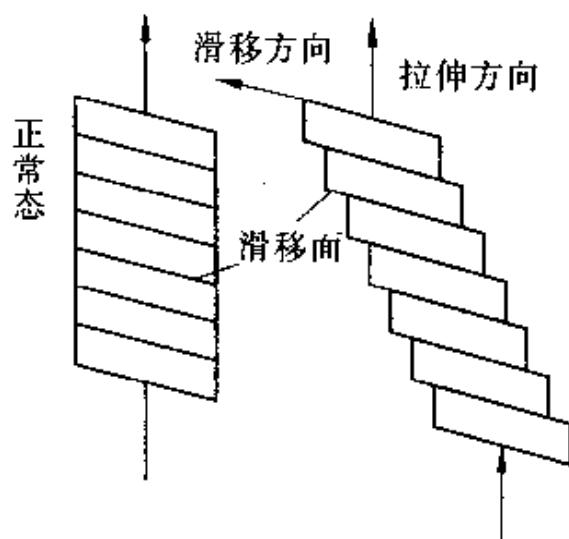


图4-9 滑移方向和滑移面

(3) 临界切应力。实验表明,对于一定的晶体,使之发生晶面滑移有一个最小的切应力,称为临界切应力。材料不同,最小切应力也不同。

若认为晶格是严格周期性的,并假设滑移是相邻两晶面整体进行的相对位移,纯金属材料理论上计算出来的临界切应力 τ_c 。大约是 10^9 Pa 的数量级。但根据实验测得的结果,纯金属材料的临界切应力 τ_c 一般在 $10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$ 的范围。理论估算的临界切应

力比实验结果大,两者之间相差3~4个数量级。

(4) 位错的相继位移模型。滑移不是在滑移面上、下方两部分的整个原子面作刚性整体相对滑移,而是晶面的一部分原子先移动,然后推动另一部分原子滑移,就好像毛虫的身体不是同时而是一节一节地向前移动一样,最后整个晶面发生相对移动。也就是说,滑移首先从晶体内的局部区域开始,然后再传播到原子面的其余部分,滑移是原子相继运动的结果。晶体内已滑移区域和未滑移区域之间的边界就是位错线,位错正是这种原子相继运动概念的产物。这样所需要的临界切应力自然要少得多。

现列举一个有助于理解该模型的比喻如下:设想需要把地板上的一张沉重的地毯移动一下位置。如果把整个地毯在地上拖动(同时滑移),显然需要很大的作用力。但是,如果把地毯的一端打一个皱褶,只要用很小的力就能使这个皱褶移动到另一端(相继滑移),再重新打一个皱褶,使其从一端再运动到另一端,地毯又向前移动一段距离。我们可以把位错当作处于滑移面上的“原子地毯”的一个皱褶。当位错线从晶体一端运动到另一端时,在晶体中非常容易地产生了与皱褶(原子间距)相等的滑移。

利用该模型再来分析晶体的临界切应力可知,理论值与实际值差别很大,应归因于实际晶体的非完整性。晶体滑移过程实际是位错线的相继滑移过程,晶体内的位错缺陷是使临界滑移切应力大为减少的主要原因。

4.3.2.2 刃位错的滑移

位错线是晶体滑动部分和未滑动的分界线。在位错附近区域,由于晶格发生了畸变,原子的受力情况也会随之发生变化。

如图4-10a所示,由于位错线(F顶端的原子链)左右原子受到挤压,原子间距比正常间距小,F、G之间的排斥力大于吸引力,故G原子有一个向右运动的趋势;而在位错线的下方,由于K、H两原子的间距比正常间距大,它们的吸引力大于排斥力,H原子有向左运动的趋势。在这种情况下,G、H两原子受到剪切力,二者存在互相脱离的趋势。只要在滑移面上半部分晶体上向右施加一个不大的作用力,就会使H与G上下联系断开,

H 与 F 形成上下联结关系，并成为一层连续的晶面，而使 G 成为新的半截晶面的位错线，即位错线向前移动了一个晶格距离，如图 4-10b 所示。图 4-11 演示了刃位错线的滑移全过程。

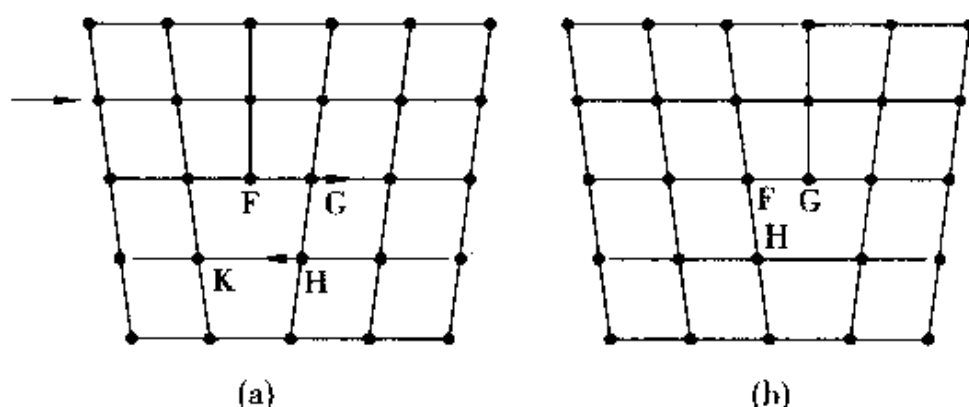


图 4-10 刃位错附近原子的受力情况

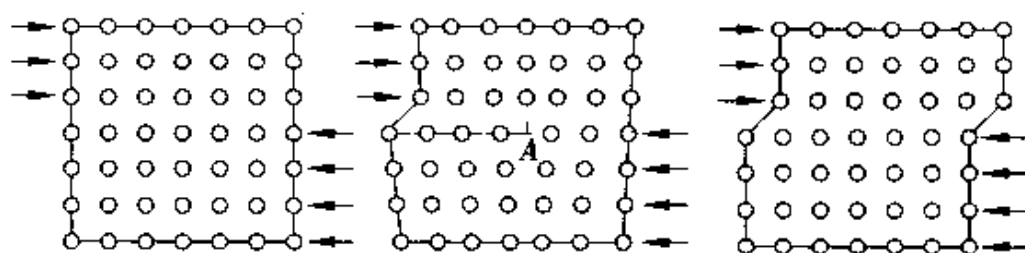


图 4-11 刃位错的滑移过程

4.3.2.3 螺位错的滑移

图 4-12a 是图 4-8a 剪切面左视图。由于 BC 列原子受到右边原子的下拉力，B, C 原子有向下位移的趋势。当在 BC 右边施加一个不大的作用力，就能使 B, C 原子下移一定的距离，使 B'C' 成为螺位错，如图 4-12b 所示。也就是说，螺位错的滑移也是逐步发生的，所需切应力较小。

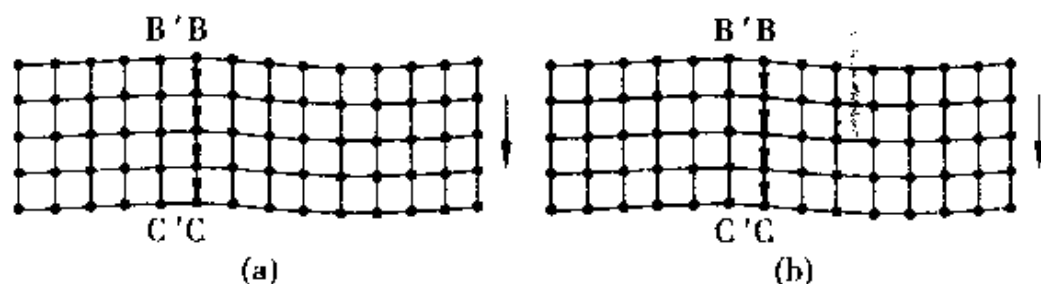


图 4-12 螺位错的滑移

螺位错的滑移情况与刃位错的滑移大体相类似,但也有些重要差别:其一,也是最主要的,就是螺位错的滑移方向与晶体所受切应力的方向相垂直,而刃位错的相互平行。其二,因为螺位错没有多出的半截原子面,螺位错的滑移面没有方向,所以螺位错可以在任意通过它的平面内移动,其移动只取决于外部切应力的方向。从这种意义上讲,螺位错的运动比刃位错的运动受到的限制少。

4.3.3 螺位错与晶体生长(crystal growth)

4.3.3.1 晶体生长分析

如图4-13所示,首先来分析三个不同位置处原子的受力情况。

A原子处在晶体最外表层上,只受到下层原子的吸引作用,而没有其它约束力,因而是最不稳定的;

B原子处在二面角的位置,受到两个互相垂直的原子层的吸引力作用,比A原子要稳定得多;

C原子处在三面角的位置,受到三个原子面的吸引力作用,势能最低,因而是三个原子中最稳定的。

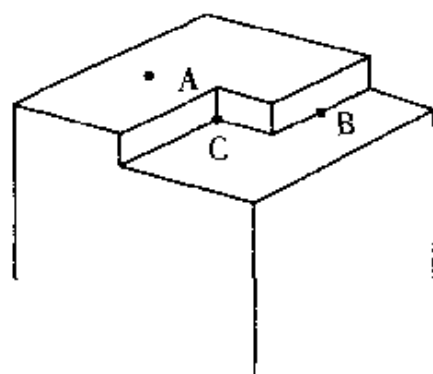


图4-13 理想晶体的生长

在晶体生长过程中,原子是一层一层地逐层堆积生长的。由于晶体生长过程的源动力来自于原子间的吸引力,因此,原子先去占据三面角C原子位置,其次是去占据二面角B原子位置,最后才去占据单面A原子位置。C、B原子位置充当了结晶的成核中心的作用。一层晶面没有堆积生长完毕,原子不会去堆积新的一层。当一层晶面生长完成后,由于C、B原子类晶核的逐渐缺失,再重新去生长新的一层晶面就较为困难。

4.3.3.2 螺位错引起晶体的生长台阶

如果晶体中存在螺位错,其在晶体表面的露头处就会形成一个台阶,在剪切晶面处不仅有二面角,而且螺位错附近可视为变

形的三面角，落在晶体表面上的原子很容易沿着台阶凝结起来。随着原子在台阶上的凝结，台阶并不会消失，而是围绕螺位错向前和向外表面方向旋转堆积生长。由于台阶推移的速度愈靠近中心愈大，会逐渐形成螺旋形的台阶，如图4-14所示。不存在生长完一层后才能重新生长新的一层的困难，这就是所谓晶体生长中螺位错的“触媒”作用，它能大大加快晶体的生长速度。

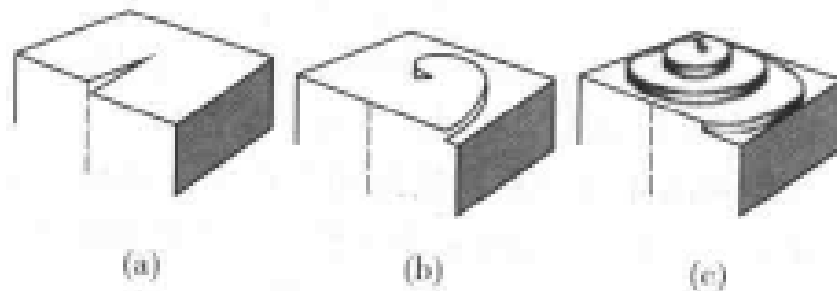


图4-14 螺位错引起的晶体生长台阶

由此可见，螺位错的存在可以提高晶体生长的速度，但另一方面这也意味着籽晶中的螺位错将延伸到生长出来的新晶体中。为了减少籽晶中过多的螺位错对晶体质量的影响，选择位错少的籽晶以及在晶体生长时采取相应措施也是十分重要的。

4.3.4 线缺陷对晶体性质的影响

线缺陷的存在对晶体的力学性质、电学性质、光学性质以及物理性质都有一定的影响。下面列举说明。

(1) 杂质集结、掺杂硬化。因为晶体中位错周围存在应力场，从而使杂质原子较容易聚集到位错附近区域。例如刃位错中的正刃位错，滑移面上方晶格被压缩，下方晶格被拉伸。如果由半径较小的杂质原子代替位错线上方附近的基质原子，用半径较大的杂质原子代替位错线下方的基质原子，则可降低晶格的形变，减弱位错附近的应力场，降低畸变能量。因而位错对杂质原子有集结作用。

杂质原子的集结降低了位错附近的畸变能量，从而使位错滑移较以前困难，位错好像被杂质原子“钉扎”(pinning)住了一样。因此晶体对塑性形变表现出更大的抵抗能力，使材料的硬度大大

提高。这种现象称之为掺杂硬化。

在半导体材料中,由于杂质原子在位错周围的聚集,可能形成复杂的电荷中心,从而影响半导体的电学、光学和其它性质。

(2) 加工硬化。反复弯曲一个比较柔软的金属棒之后,它会变硬以至断裂;这种现象称之为加工硬化。这是因为,弯曲金属棒的次数越多,在棒中出现的位错也就越多。当位错多到一定程度时,它们之间互相阻止流动,晶体逐渐失去了进一步变形的能力,再加大应力时,金属棒就会断裂。这说明晶体中位错的存在直接影响到晶体的范性、机械强度等力学性质。

(3) 位错对晶体的一系列物理化学性质,如晶体生长、表面吸附、催化、扩散、脱溶沉积等性质,也有明显的影响。如前所述,螺位错可大大加快晶体的生长速度。

(4) 由于位错造成的晶体结构缺陷,对晶体的电、磁、光、声、热等物理性质都有影响,所以在研制晶体器件时,一般都要选择无位错和位错少的晶体,这样才有利于器件性能的提高。

【例题】 金属淬火后为什么变硬?

解 晶体的一部分相对于另一部分的滑移,实际是位错线的滑移,而位错线的移动是逐步的,使得滑移的切应力最小,这就是金属一般较软的原因之一。要提高金属的强度和硬度,似乎可以通过消除位错的办法来实现。但事实上位错是很难消除的。相反,要提高金属的硬度和强度,通常采用增加位错的办法来实现。金属淬火就是增加位错的有效办法。

将金属加热到一定的温度,原子振动的幅度比常温时的幅度大得多,原子脱离正常格点的几率比常温时大得多,晶体中产生大量的空位、填隙缺陷。这些点缺陷容易形成位错,也就是说,在高温时晶体内的位错缺陷比常温时多得多。高温的晶体在适宜的液体中急冷,高温时新产生的位错来不及恢复和消退,大部分被存留了下来。数目众多的位错相互交织在一起,某一方向的位错的滑移,会受到其它方向位错的牵制,使位错滑移的阻力大大增加,使得金属变硬。

4.4 面缺陷与体缺陷

4.4.1 面缺陷

晶体内部偏离周期性点阵结构的二维缺陷称为面缺陷(planar defect)。晶体中的面缺陷主要有堆垛层错、晶粒间界两种形式。

4.4.1.1 堆垛层错

所有晶体都可以视为原子平层按一定方式堆积而成的,堆垛层错是在密排晶体中原子面的堆积顺序出现了反常所造成的面缺陷。1942年Edward等人利用X射线衍射技术在钴晶体的立方密堆积和六方密堆积相变中首次发现了堆垛层错。

在立方密积(面心立方)的晶格中,原子球的堆积以三层为一组,各层分别记为ABC,则面心立方的(111)方向是按 $\cdots ABC ABC ABC \cdots$ 的顺序堆积的。堆垛层错主要有两种基本类型:

(1) 抽出型层错。如图4-15a所示,它相当于从正常层序中抽去一层,堆积的顺序变为 $\cdots ABC BCA BC \cdots$ 。

(2) 插入型层错。如图4-15b所示,它相当于在正常层序中插入了一层,堆积的顺序变为 $\cdots ABA CABC \cdots$ 。

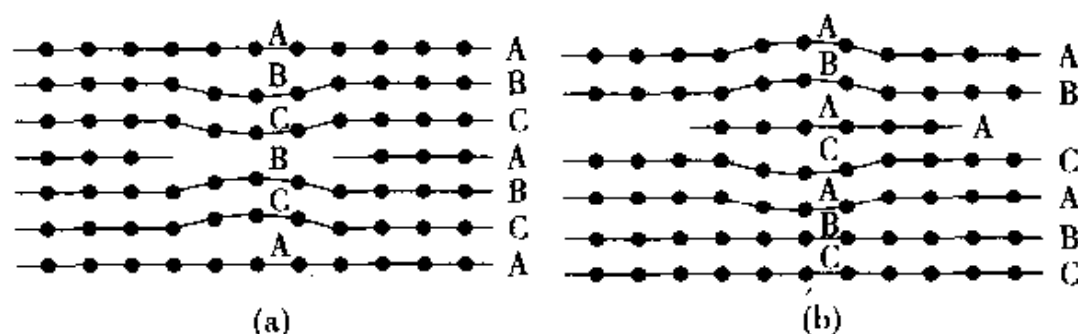


图4-15 堆垛层错

4.4.1.2 晶粒间界

实际使用的固体材料大多是由许多取向不同的晶粒结成的多晶体。各晶粒之间的堆积取向是完全无规的。晶粒之间的界面是

原子无序排列的过渡层，原子的排列会发生较大的畸变，厚度相当于几个晶格常数。它显然是一种面缺陷，称为晶粒间界 (grain boundary)，简称为晶界。

晶界在固体材料中广泛存在，它对材料的性质有多方面的重要影响。例如，晶粒间界内原子排列的结构比较疏松，原子比较容易沿晶粒间界扩散；杂质原子也容易在这里聚集；大多数的陶瓷材料中含有大量的晶粒和晶界。晶粒和晶界在电导率、介电常数、载流子浓度等很多方面都有很大的差异，所以陶瓷材料中存在着大量的晶界效应。例如，ZnO 系陶瓷的压敏效应、BaTiO₃ 中的 PTC 效应、晶界层电容器的高介电常数特性等都与晶界有关。

4.4.2 体缺陷

实际生长出来的晶体往往都存在着一些更大尺寸的亚微观甚至宏观缺陷，例如包裹体、裂纹、气孔等，这些属于体缺陷。

所谓包裹体是晶体生长过程中界面所捕获的夹杂物。按照被包裹的物质可以分为气相包裹体、液相包裹体和固相包裹体。其中气相和液相包裹体属于光学均质包裹体，多呈球形或椭球形，对光有较强的散射作用。固相包裹体多为微晶体，它通常来源于晶体原料中某一过量组分形成的固体颗粒，也可能是晶体生长中坩埚材料带入的金属微粒或其它杂质颗粒。包裹体会严重影响晶体的质量，例如造成光的散射，或者在强光下引起发热、熔化、气化，产生应力集中而使晶体破裂。另一方面，由于包裹体的热膨胀系数一般与晶体不同，在晶体生长的冷却过程中产生体内压力，将导致大量位错的形成。

裂纹和气孔对晶体的力学性能有重要的影响。大多数材料的弹性模量和强度都会随着气孔率的增加而降低。这是因为气孔的存在不仅减小了材料的受力面积，而且在气孔附近会导致应力集中，从而削弱了材料的负荷能力。

【小结】

1. 晶体缺陷的分类：按几何构型可分为点缺陷，线缺陷，面缺陷，体缺陷，微缺陷等。

2. 点缺陷的种类：点缺陷是最简单的晶体缺陷，它可分为热缺陷(夫伦克尔缺陷、肖脱基缺陷)、填隙原子、杂质原子(替代式杂质、间隙式杂质)、色心(F心、V心)。

3. 点缺陷对晶体性质的影响：空位缺陷的出现引起晶体密度的减小；点缺陷使晶体的电阻显著增大；点缺陷直接影响离子晶体的导电性、光学性质；在晶体生长、半导体材料及电子陶瓷材料制备中，常常有目的地加入少量的外来杂质原子，让其形成替代式杂质，可以显著地改善材料的性能；非平衡点缺陷明显地影响晶体的力学性能；缺陷引起晶格振动频谱的改变；点缺陷会对高温下进行的过程，如扩散、高温塑性变形和断裂、表面氧化、腐蚀等产生重要影响；点缺陷导致器件的低压击穿、微等离子击穿和饱和压降的增大，严重影响器件(尤其是VLSI)的成品率和可靠性；点缺陷将改变晶格的自由能；点缺陷通过对声子的散射影响了晶体的导热性，引起晶体热容“反常”。

4. 位错：如果沿着一晶面，晶体的一部分相对于另一部分发生滑移时，在滑移部分与未滑移部分的交界处，晶体中某处的一列或几列原子发生错排产生线性点阵畸变区，则这种一维缺陷称为位错，是晶体中最典型的线缺陷。晶体中的位错一般分为两种基本类型，一种是刃型位错(又叫刃位错)，另一种是螺型位错(又叫螺位错)。

5. 滑移：晶体的一部分作为一个单元相对于其相邻部分沿某个方向发生相对位移的范性形变，称为滑移。它是晶体位错形成的机制。滑移是在一个面上发生的，这个面称为滑移面，而滑移的方向则成为滑移方向。

6. 线缺陷对晶体性质的影响：杂质集结、掺杂硬化；加工硬化；位错对晶体的一系列物理化学性质，如晶体生长、表面吸

附、催化、扩散、脱溶沉积等性质，也有明显的影响；对晶体的电、磁、光、声、热等物理性质都有影响。

7. 面缺陷的种类：晶体内部偏离周期性点阵结构的二维缺陷称为面缺陷。晶体中的面缺陷主要有两种形式：堆垛层错、晶粒间界。

习题

1. 为什么形成一个肖特基缺陷所需能量比形成一个夫伦克尔缺陷所需能量低？

2. 在位错滑移时，刃位错上原子受的力和螺位错上原子受的力各有什么特点？

3. 晶体结构对缺陷扩散有何影响？

4. 实验表明，温度不太高时，晶体中的肖特基缺陷数总比夫伦克尔缺陷数多，为什么？

5. 假设把一个 Na 原子从 Na 晶体中移到表面所需的能量为 1eV，计算室温时肖特基缺陷的相对浓度。

第五章 金属的电子论基础

虽然自然界的大部分固体并不是金属，但在元素周期表中，有三分之二以上的元素属于金属元素，金属态是最基本的物质状态之一。对金属的晶体结构和物性的研究，在固体研究中占有十分重要的地位。

人们对非金属许多性质的理解，往往就是从金属开始的。例如，人们是在认识了金属铜的良好导电性的本质以后，才对离子晶体(如食盐)的不导电性给出了正确的解释。

由于金属普遍具有极好的导电和导热性能、特有的金属光泽以及优良的机械性能(延展性)，是一种非常重要的实用材料，对金属材料这些特性的研究，成为固体物理研究的起点，有力地促进了固体物理学的发展。

长期以来，物理学家们一直致力于建立金属态的简单模型，试图定性地、甚至定量地说明金属的各种特性。有关金属的第一个理论模型，是特鲁德(Drude P)在1900年提出的经典自由电子气体模型。他将在当时已经非常成功的气体分子动理论运用于金属，成功地解释了欧姆定律(Ohm's law)、电流热效应以及热导与电导之间的联系等。1928年索末菲(Sommerfeld A)又进一步将费米-拉克统计用于电子气体，发展了量子的自由电子气体模型，从而克服了经典自由电子气体模型的不足。

本章将介绍金属的特鲁德经典理论、索末菲的量子理论以及两种理论的不同应用领域，并从量子自由电子气体模型出发，着重讨论固体、特别是金属的一些基本性质。最后指出自由电子气体模型在解决诸如晶体为什么分为导体、绝缘体和半导体等问题上的局限性。

5.1 经典电子气体模型——特鲁德模型

5.1.1 特鲁德模型的研究背景

金属为什么既是电的良导体，同时又是热的良导体？长期以来，这曾经是物理学家极其关心的问题之一。

1897年，英国卡文迪许实验室的汤姆逊(Thomson)，通过对低压气体玻璃管中阴极射线(cathode ray)的研究，发现了金属中电子的存在，电子是人类认识的第一种基本粒子。由此开始，人类才认识到，古希腊人认为“不可分割”的原子是有内部结构的。

19世纪末，分子论在处理理想气体问题上已经获得了巨大的成功。

特鲁德(Drude)在这些工作的基础上，为了解释金属的特性，于1900年提出了关于金属的简单模型，即：金属中的价电子同理想气体分子相类似，形成自由电子气体，称为金属电子气。后来，洛伦兹(Lorentz)将麦克斯韦-玻耳兹曼分布律(Maxwell-Boltzmann distribution law)应用于特鲁德的电子气模型，这就是经典的自由电子气模型。它从微观上解释了欧姆定律和魏德曼-弗兰兹定律(Wiedemann-Franz law)，而且其比例系数在数量级上与实验相符，从而使人们接受了这个模型。虽然特鲁德模型(Drude model)不能回答为什么实验上看不出电子对比热容(specific heat capacity)有任何贡献，可是依然是一个非常成功的电子理论。直到今天特鲁德模型依然是唯象理解并估算金属导电性质的有益手段，是能够利用微观概念计算实验观测量的第一个固体理论模型。对特鲁德模型不完善的地方，通过引进量子力学研究手段，开始发展并确立现代的金属电子论，即金属的自由电子模型。

5.1.2 特鲁德对金属结构的描述——葡萄干模型

当金属原子聚集在一起形成金属晶体时，原来孤立原子

(isolated atoms) 封闭壳层内的电子(称作芯电子)仍然紧紧地被原子核束缚着, 它们和原子核一起被称为离子实。离子实的变化可以忽略, 在三维空间中分散排列构成长程周期性结构的晶格。原来孤立原子封闭壳层外的电子(称为价电子), 由于受原子核(nucleus)的束缚较弱, 其状况与在孤立原子中的完全不同, 可在金属体内正离子外部空间自由运动, 模型的示意图如图 5-1 所示。金属是由许多原子组成的复杂体系, 在研究金属时, 作为一个比较好的近似, 可以把金属看成是由在三维空间中周期性分布的离子实和晶格中自由移动的电子气两部分构成。特鲁德对金属结构的这一构想, 因正离子很像葡萄干, 故又称为葡萄干模型。

金属原子可分为原子核、内部电子(core electrons)和价电子。核电荷为 eZ_0 , 这里 Z_0 是金属元素的原子序数。核外有 Z_0 个电子, 其中有 Z 个价电子, 有 $(Z_0 - Z)$ 个芯电子, 金属晶体形成后, 价电子脱离原子可在金属中自由地运动, 这时它们被称为传导电子(conduction electrons)。对于这个由大量传导电子构成的系统, 特鲁德将其称为自由电子气(free electron gas)系统, 可以利用经典的分子运动学理论进行处理。

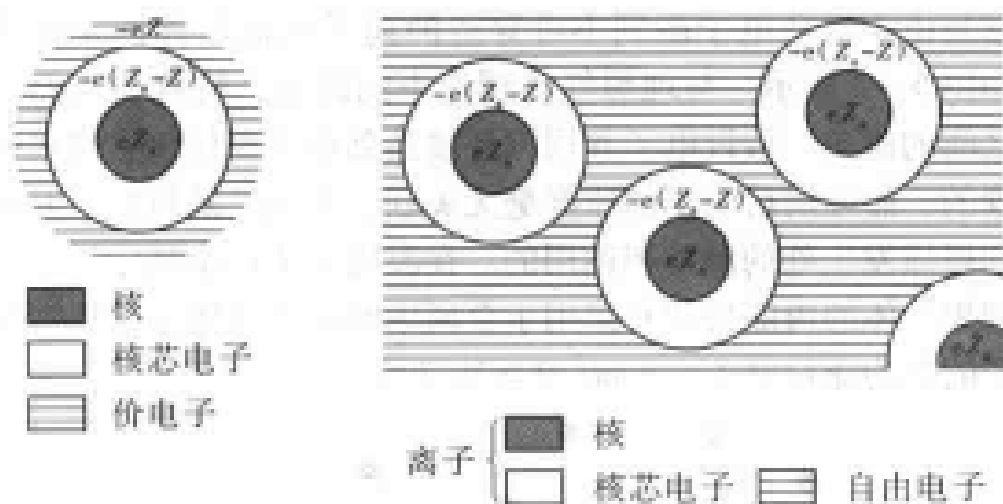


图 5-1 孤立原子与金属晶体中原子结构示意图

5.1.3 特鲁德模型的基本假设

特鲁德模型，即经典的自由电子气模型，它是建立在金属电子气体假设基础上的，包括四层基本含意。

(1) 自由电子近似(free electron approximation)。除了电子和离子实的碰撞以外，电子与离子实之间的库仑吸引相互作用完全被忽略，且因为金属晶体存在表面势垒，电子自由运动的范围仅限于样品内部。在金属中，由于带正电的离子实均匀分布，施加在电子上的电场为零，因此对电子并没有作用，当无外加电场时，每个电子作匀速直线运动；当存在外加电场时，每个电子的运动服从牛顿定律。这种忽略电子-离子之间相互作用的近似称为自由电子近似。

(2) 独立电子近似(independent electron approximation)。忽略电子与电子之间的库仑排斥相互作用，即将金属中的自由电子看作是彼此独立运动的、完全相同的粒子，这一假设称为独立电子近似。在独立、自由电子近似中，总能量全部是动能，势能可以被忽略。

(3) 碰撞假设(collision approximation)。碰撞是电子速度被突然改变的瞬时事件，正如硬橡皮球从固定的物体上反弹回来一样，它是由于运动电子碰到不可穿透的离子实而反弹回来造成的，如图5-2所示。与理想气体理论不同的是，特鲁德忽略了电子之间的碰撞。假设电子和周围环境达到热平衡仅仅是通过碰撞实现的，碰撞前后电子的速度毫无关联，方向是随机的，其速率是和碰撞发生处的温度相适用的。在温度为 T 的金属中，把单原子理想气体的内能公式直接用于金属中的电子气体上，得到单个电子的平均能量等于 $\varepsilon = m\bar{v}^2/2 = 3k_B T/2$ 。

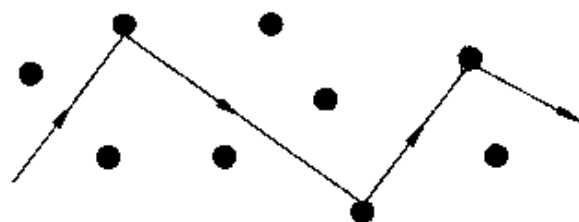


图5-2 运动电子的轨迹

(4) 弛豫时间近似(relaxation time approximation)。一个电子与离子实两次碰撞之间的时间间隔 τ 称为弛豫时间(或平均自由时间, mean free time), 则单位时间内电子发生碰撞的几率是 $1/\tau$ 。它意味着, 在任意时刻选定一个电子, 在前后两次碰撞之间平均而言, 电子将有 τ 时间的行程, 称为平均自由程(mean free path): $\bar{l} = v\tau$ 。特鲁德进一步假设, 弛豫时间与电子位置和速度无关, 在无限小的时间间隔 dt 以内, 一个电子碰撞的次数为 dt/τ 。弛豫时间在金属电导理论中起着很重要的作用。

5.1.4 特鲁德模型的特征参量——电子数密度

在特鲁德的经典自由电子气体模型中, 只有一个独立的特征参量, 即电子数密度 n , 它表示单位体积中的平均电子数, 可作如下估算:

由于每摩尔金属元素包含 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 个原子(N_A 为阿伏伽德罗常数, Avogadro's number), 而单位体积物质的量(摩尔数)为 ρ_m/M , 其中 ρ_m 是金属元素的质量密度(mass density), M 是金属元素的相对原子质量(atomic mass)。则当每一个金属原子提供 Z 个自由电子时, 其电子数密度为:

$$n = N_A \frac{Z\rho_m}{M} \quad (5-1)$$

例如, 对于金属铜来说, 铜的质量密度 $\rho_m = 8.92 \text{ g/cm}^3$, 相对原子质量为 $A_r = M$, 价电子 $Z = 1$, 则金属铜中的电子数密度

$$n = N_A \frac{Z\rho_m}{M} = 8.47 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

如果将铜中的电子气体看成理想气体, 则电子气体的压力为

$$p = (n/N_A)RT = 34\,2580 \text{ kPa}$$

这是一个非常大的气压, 远远超过理想气体常温下的压力值。金属体内如此庞大的电子气压, 是靠金属晶体中的结合能, 例如金属键、共价键、离子键等能量来平衡的, 电子在晶体内部自由运动, 而不会逸出到金属晶体以外。

对于大多数金属而言, 电子数密度的典型值是 $10^{22} \sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ 。

金属中电子气体还有一个基本常数, 即电子半径 r_s 。如果将每一个自由电子等效地看成经典的刚性带电小球, 则金属原子的电子半径 r_s 可以用电子数密度 n 表示为

$$n = \frac{N}{V} = \frac{4\pi r_s^3}{3}; \quad r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (5-2)$$

r_s 的典型值是 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm}$, 习惯上常用玻尔半径 $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 = 0.529 \times 10^{-1} (\text{nm})$ 作为量度单位。对于大多数金属而言, 比值 r_s/a_0 在 $2 \sim 3$ 之间, 而碱金属的 r_s/a_0 值较大, 一般在 $3 \sim 6$ 之间。一些金属的 Z , n , r_s , r_s/a_0 数值如表 5-1 所示。从表中可以看出, 金属中的电子气密度约为经典理想气体密度的 1000 倍。

表 5-1 代表性金属的自由电子浓度

元素	Z	$n(10^{22}/\text{cm}^3)$	$r_s(\text{\AA})$	r_s/a_0
Li(78K)	1	4.70	1.72	3.25
Na(5K)	1	2.65	2.08	3.93
K(5K)	1	1.40	2.57	4.86
Rb(5K)	1	1.15	2.75	5.20
Cs(5K)	1	0.91	2.98	5.62
Cu	1	8.47	1.41	2.67
Ag	1	5.86	1.60	3.02
Au	1	5.90	1.59	3.01
Mg	2	8.61	1.41	2.66
Ca	2	4.61	1.73	3.27
Ba	2	3.15	1.96	3.71
Fe	2	17.0	1.12	2.12

续表

元素	Z	$n(10^{22}/\text{cm}^3)$	$r_s(\text{\AA})$	r_s/a_0
Mn(α)	2	16.5	1.13	2.14
Zn	2	13.2	1.22	2.30
Cd	2	9.27	1.37	2.59
Al	3	18.1	1.10	2.07
Ga	3	15.4	1.16	2.19
In	3	11.5	1.27	2.41
Sn	4	14.8	1.17	2.22
Pb	4	13.2	1.22	2.30

5.1.5 特鲁德模型应用实例

利用特鲁德模型, 可以成功说明金属中的某些输运过程 (transport process), 同时, 也可以发现, 特鲁德模型还存在许多不足之处。

【例1】 计算出金属的直流电导率, 成功地解释了欧姆定律。

解 根据欧姆定律, 流经金属导体的电流密度 j 和施加在导体上的电场强度 E 成正比。可表示为

$$E = \rho j \quad (5-3)$$

式中 ρ 称为金属的电阻率 (resistivity)。特鲁德模型给出了这一现象的经典微观解释。

根据特鲁德模型, 金属导体内的电子运动类似理想气体分子的运动。设金属导体内电子数密度为 n , 电子运动的平均速度用 v_ψ 表示, 则电流密度为

$$j = -nev_\psi \quad (5-4)$$

式中 $-e$ 是电子电荷。

在无外场时, 电子的运动是随机的, 因此, 电子的平均运动

速度 $v_{\text{F}} = 0$, 此时, 导体内没有净定向电流。给导体施加外电场 E , 可以测得导体中存在净定向电流密度 j 。 j 和外电场 E 的关系导出方法如下: 考虑某一个电子, 在连续两次碰撞之间的时间间隔为 t 。设电子的初速度为 v_0 , 在外加电场作用下, 前一次碰撞之后, 电子立即附加上一个速度 $-eEt/m_e$, 这里 m_e 是电子的质量。根据特鲁德模型的假设, 碰撞后, 电子运动的方向是随机的, 因此 v_0 对电子平均运动速度是没有贡献的, v_{F} 是电子由外电场获得的附加速度 $-eEt/m_e$ 取得平均的结果。对 $-eEt/m_e$ 取平均, 实质上是对 t 求平均, 根据特鲁德模型, t 的平均值就是平均自由时间 τ , 因此

$$v_{\text{F}} = -\frac{eE\tau}{m_e} \quad (5-5)$$

将式(5-5)代入式(5-4), 得

$$j = \left(\frac{ne^2\tau}{m_e} \right) E \quad (5-6)$$

比较式(5-3)和式(5-6), 取

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (5-7)$$

得

$$j = \sigma E \quad \text{或} \quad E = \rho j \quad (5-8)$$

式中 σ 称为电导率 (conductivity), 式(5-8)正是欧姆定律。因此特鲁德模型在处理直流电导问题上成功的。

除了欧姆定律之外, 经典电子论还可以解释某些其它现象, 如热导与电导之间的联系等。

【例2】 计算出热导率与电导率之间的比例关系, 成功地解释了魏德曼-弗兰兹定律。

解 热导率 (heat conductivity) 的定义是某个方向的能流密度 j_x 和负温度梯度 $-dT/dx$ 的比, 定义中之所以有一个负号, 是因为能流总是从高温区流向低温区, 这符合热力学第二定律或者熵增加原理。依照特鲁德模型的假设, 类似于电导率的推导, 假设在 $x_0 - v_x\tau$ 处有高温热源, 在 $x_0 + v_x\tau$ 处有低温热源, 电子速度

为 v_x , 则能流密度为

$$\begin{aligned}
 j_x^q &= j^q(x_0^- \rightarrow x_0^+) - j^q(x_0^+ \rightarrow x_0^-) \\
 &= \frac{1}{2} n v_x [\varepsilon(T(x - v_x \tau)) - \varepsilon(T(x + v_x \tau))] \\
 &= \frac{1}{2} n v_x \frac{d\varepsilon}{dT} \frac{dT}{dx} (-2v_x \tau) \\
 &= n v_x^2 \tau C_v \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (5-9)
 \end{aligned}$$

式中 $\varepsilon = m \overline{v^2}/2 = C_{v,m} T$ 是金属中单电子的平均内能, 单个电子的摩尔定容热容 $C_{v,m} = 3k_B/2$ 。考虑到电子速度是各向同性的, 热导率

$$\kappa = n \langle v_x^2 \rangle C_{v,m} \tau = \frac{1}{3} n \overline{v^2} C_{v,m} \tau = \frac{2}{3m} C_{v,m}^2 T \tau = \frac{3}{2} \frac{n k_B^2 T}{m} \tau \quad (5-10)$$

从电导率和热导率的表达式, 可以得到金属中的著名的魏德曼-弗兰兹定律:

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{3}{2} n k_B^2 T \tau / m}{n e^2 \tau / m} = \frac{3 k_B^2 T}{2 e^2} \quad (5-11)$$

在常温下, 金属的实验测量证明热导率和电导率的比确实是正比于温度的, 其斜率是一个普适于所有金属的常数, 称为洛伦兹常数 (Lorentz constant):

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{3 k_B^2}{2 e^2} = 1.11 \times 10^{-8} (\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2) \quad (5-12)$$

洛伦兹常数的实验值在 $(2 \sim 3) \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ 附近。当初特鲁德计算略有失误, 结果比式(5-12)大了两倍, 这样就与实验值符合得好极了。特鲁德估算的洛伦兹常数的量级是对的, 后来的固体物理发展证明, 他的正确结果建立在两个错误的互相抵消。

【例3】 估算金属电子的弛豫时间和平均自由程, 说明特鲁德模型是相当自洽的。

解 从例1可知, 电阻是借助未知的弛豫时间表示的。利用

(5-7)式我们可以从试验测量的金属电阻值,反过来估计弛豫时间的大小。

$$\tau = m/\rho n e^2 \quad (5-13)$$

室温下,金属电阻率的典型值是微欧姆·厘米量级,在电阻率用该单位表示时,由(1.9)所表示的弛豫时间习惯上表示为

$$\tau = \left(\frac{0.22}{\rho_{\mu}} \right) \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 \times 10^{-14} (\text{s}) \quad (5-14)$$

注意 ρ_{μ} 的下标 μ 表示电阻率是以微欧姆·厘米为单位的。计算获得的弛豫时间值在 $10^{-15} \sim 10^{-14} \text{s}$ 范围内,例如金属 Cu, 273K 时电阻率为 $1.56 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 求得的 $\tau = 2.7 \times 10^{-14} \text{s}$ 。

为了判断上述估算值是否合理,让我们进一步计算平均自由程 \bar{l} , 它是电子在两次碰撞之间的平均飞行距离

$$\bar{l} = v_0 \tau \quad (5-15)$$

这里 v_0 是电子的平均速率。根据经典能量均分定理

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (5-16)$$

我们发现室温下 v_0 是在 10^7cm/s 量级。因此平均自由程约在 $0.1 \sim 1 \text{nm}$ 范围内。该距离与金属原子的间隔是一致的。按照特鲁德的假设:碰撞是由于电子碰不到不能穿透的离子实反弹回来造成的。因此关于弛豫时间和平均自由程的估算与特鲁德模型是相当自洽的。

然而理论上的自洽不等于理论本身正确。后来人们知道,电子的平均自由程实际上要比特鲁德模型的估算要大得多,在低温下可达 10^2nm 以上。

【例4】 在处理金属比热问题上遇到了根本性的困难。

解 特鲁德模型是把金属电子看成经典理想气体。那么它们遵循玻耳兹曼统计规律(Boltzmann statistics):每个电子有3个自由度,每个自由度对应平均能量为 $\frac{1}{2} k_B T$, 令 \bar{u} 为内能密度, $\bar{u} = \frac{3}{2} n k_B T$, 电子摩尔定容热容 $C_{v,m} = \frac{\partial \bar{u}}{\partial T}$, 则

$$C_{v,m} = \frac{3}{2}nk_B \quad (5-17)$$

但这一预见，在低温区与实验并不符合。

除金属比热外，特鲁德经典电子论在处理像磁化率等问题上也遇到了根本性困难，它们动摇了经典电子论的基础。这些矛盾直到量子力学与费米统计规律的确立以后才得到解决。

5.2 自由电子气体模型——索末菲模型

索末菲(Sommerfeld)在量子理论和费米-狄拉克统计(Fermi-Dirac statistics)理论的基础上，重新建立了金属电子论。索末菲模型和特鲁德模型的区别仅在于：在特鲁德模型中，仍然认为金属电子气体类似于理想气体，是玻色子(例如，声子、原子、离子等)，遵循经典的麦克斯韦-玻耳兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计分布。而在索末菲模型中，引入了泡利不相容原理，认为金属电子气体是费米子(例如，电子、中子、质子等)，遵循费米-狄拉克统计分布，从而扩大了解决问题的范围。

5.2.1 索末菲模型的基本假设

索末菲模型，即量子的自由电子气模型，它对经典的自由电子气模型的基本假设进行了部分修正。主要包括四层基本含意：

- (1) 自由电子近似(free electron approximation)。
- (2) 独立电子近似(independent electron approximation)。

(3) 无碰撞假设(No collision approximation)。完全忽略金属离子对自由电子的作用，不考虑碰撞。

(4) 自由电子费米气体假设(free electron fermi gas approximation)。认为电子是全同的自由电子费米气体，是一种量子气体，应遵循费米-狄拉克统计分布。

5.2.2 量子自由电子气体的状态描述

根据索末菲模型的基本假设，可将一个复杂的强关联的多体

问题, 转化为在平均势场中运动的单电子问题。其中, 正离子提供正电荷背景以满足整个系统是电中性的; 每个电子所具有的状态就是一定深度势阱 (potential well) 中运动的粒子所具有的能态, 称为单电子本征态。在求得单电子的能级的基础上, 利用泡利不相容原理, 将 N 个电子填充到这些能级中, 获得 N 个电子系统的基态。

5.2.2.1 运动方程

考虑温度 $T=0$ 时, 边长为 L 的立方体金属中 N 个自由电子的系统。可以假定金属中的一个电子是在金属离子实加上所有其它的“自由”电子组成的势场中运动, 一级近似可以认为电子是在一个恒定势场中运动。由于势能的零点可以任意选择, 不妨选择为零。于是可以把金属中的电子看成是在一个方匣子中运动的自由电子, 这个匣子的大小就是金属样品的大小。在方匣子中电子势能为零, 在方匣子外面电子势能为无限大, 即电子在金属中的势能 $V(\mathbf{r})$ 取值为

$$\begin{cases} V(\mathbf{r}) = 0 & (\text{在金属内部}) \\ V(\mathbf{r}) = \infty & (\text{在金属体外}) \end{cases} \quad (5-18)$$

单个电子的运动状态用波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 描述, $\psi(\mathbf{r})$ 满足的定态 (不含时间) 薛定谔方程 (Schrodinger's equation) 为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (5-19)$$

式中: m 是电子质量; E 是电子的能量本征值; $\hbar = h/2\pi$, h 为普朗克常数 (Planck constant)。显然, 描述金属中单电子态的薛定谔方程 (5-19) 与电子在自由空间的情况相同, 其解具有平面波 (plane wave) 的形式:

$$\psi(\mathbf{r}) = Ce^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5-20)$$

式中 \mathbf{r} 为电子的位置矢量; \mathbf{k} 为波矢量。由于在整个金属体内找到电子的概率为 1, $\psi(\mathbf{r})$ 被归一化为

$$\int_V |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \quad (5-21)$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (5-22)$$

将式(5-22)代入式(5-19), 得到相应的电子能量为

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \quad (5-23)$$

以动量算符(momentum operator) $\hat{P} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ 作用于 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 得

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \hbar \mathbf{k} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (5-24)$$

即 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 同时也是动量算符 \hat{P} 的本征态, 这时, 电子有确定的动量

$$P = \hbar k \quad (5-25)$$

相应的电子速度为

$$v = \frac{P}{m} = \frac{\hbar k}{m} \quad (5-26)$$

由式(3-8)可知, 这个速度就是波的群速度。所以, 金属中电子的自由运动速度与波的群速度是一致的。

5.2.2.2 边界条件

在上面诸式中, \mathbf{k} 为平面波的波矢, \mathbf{k} 的方向为平面波的传播方向。由于电子的运动范围限制在金属内部, 所以波矢 \mathbf{k} 的取值需要由边界条件确定。边界条件的选取, 一方面要反映电子被局限在一个有限大小的体积中; 另一方面, 由此可合理地得到金属的性质。对于足够大的金属材料, 由于表面层在总体积中所占比例很小, 材料表现出来的是材料的体性质。因此, 类似于晶格振动时的情况, 通常采用周期性边界条件(periodic boundary condition), 即:

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases} \quad (5-27)$$

类似于晶格振动时的情况, 上述边界条件可以这样理解: 对于三维晶体, 可以想象将边长为 L 的立方体沿三个坐标轴方向的平移, 将整个空间填满, 从而当电子到达表面时, 并不受到反射, 而是进入相对表面的对应点。对于一维金属晶体, 上述周期

性边界条件简化为 $\psi(x+L) = \psi(x)$, 该模型相当于将长为 L 的金属线首尾相接形成环状, 这样既反映实际晶体的有效尺寸, 又消除了边界的影响。

引入周期性边界条件式(5-27), 将平面波解式(5-22)代入边界条件(5-27)得

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} \equiv 1 \quad (5-28)$$

可得到波矢的取值为

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L}n_z \quad (5-29)$$

其中 n_x, n_y, n_z 可取零或正负整数, $0 \leq n_x, n_y, n_z \leq N$ 。

可见, 边界条件的引入, 只允许波矢 k 取分立值。当 $L \rightarrow \infty$ 时, 金属中电子的行进平面波状态自然过渡到无限空间的平面波状态。波矢由式(5-29)确定的分立取值过渡到连续变化的取值。

将式(5-29)代入式(5-27), 可得单电子能量的取值为

$$E = \frac{2\hbar^2 \pi^2}{mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5-30)$$

一组 n_x, n_y, n_z 的取值就给出了电子的一个状态和对应的能量值, 这个能量值对应着一个能级。对于同一个能量值, n_x, n_y, n_z 有多种不同的组合取值, 即同一个能量值有多个状态与之对应。多个状态对应同一个能级, 则该能级称为简并能级。

采用周期性边界条件, 金属中单个电子波函数所表示的是行进的平面波。在波矢为 k 的行波状态下, 电子具有确定的动量和速度; 由于平面波的波矢 k 的量子化, 因此单电子的本征能量、动量和速度均取分立值, 即量子化。

5.2.2.3 波矢空间

若把波矢 k 看作空间矢量, 则相应的空间称为波矢空间, 又称为 k 空间。在以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴的波矢空间中, 每个许可的状态可用一个点代表, 点的坐标由式(5-29)确定。所以, 每一个分立的状态在波矢空间中占据的体积为

$$\Delta k = \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{8\pi^3}{V} \quad (5-31)$$

k 空间单位体积内含有的许可态的代表点数称为态密度 (density of states), 若在波矢空间中的状态点均匀分布, 则 k 空间中的态密度为

$$\frac{1}{\Delta k} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 = \frac{V}{8\pi^3} \quad (5-32)$$

如果要计算在 k 空间内某一给定体积中允许的状态数目 (即 k 值数目), 只要用 k 空间的体积乘式 (5-32) 即可。因此, 在 k 到 $k + dk$ 的体积元 $dk = dk_x dk_y dk_z$ 内含有的状态数为 $\frac{V}{8\pi^3} dk$ 。根据泡利不相容原理, 每一个波矢状态只可以容纳两个自旋方向相反的电子, 所以, 在体积元 dk 中可以容纳的电子数应为

$$dN = \frac{V}{4\pi^3} dk \quad (5-33)$$

在图 5-3 所示的三维波矢空间中, 每一个小立方体的边长为 $2\pi/L$, 每个顶点就是状态点。由于一个小方格有 8 个顶角, 被 8 个小立方体所共有, 因而每个状态点占据一个小立方体。其中, 图中每一个状态点可以容纳自旋方向相反的两个电子。

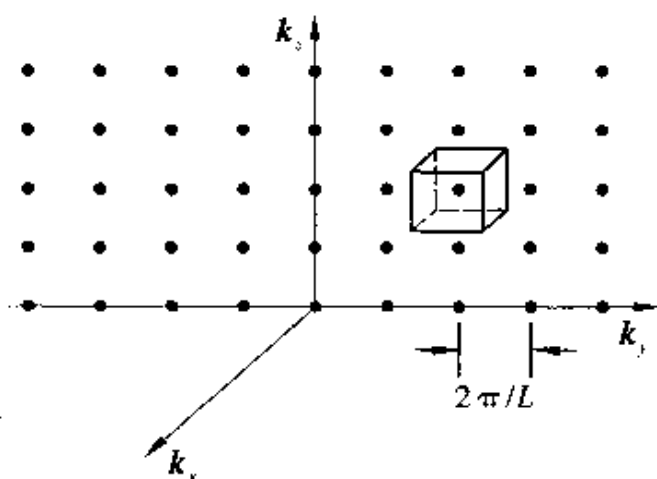


图 5-3 状态代表点在 k 空间的分布

5.2.2.4 状态密度

定义单位能量间隔内的电子状态数为电子的能态密度 (energy density of states)。在固体电子理论中, 经常需要知道某一特定的能量范围内, 如在 E 到 $E + dE$ 之间区域内有多少状态, 这就

需要计算状态密度 $g(E)$ 与能量 E 之间的直接关系, 这里 $g(E)dE$ 是体积为 V 的晶体中, 能量在 E 到 $E+dE$ 之间的状态数目。

由于在 k 空间, 自由电子能量等于某个定值的球面(等能面), 它的半径是 $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ 。所以, 在 E 到 $E+dE$ 之间的体积, 是半径为 k 到 $k+dk$ 的两个球面之间球壳层的体积, 为 $4\pi k^2 dk$ 。因此, 由式(5-32)可得 E 到 $E+dE$ 能量区间的状态数目, 即

$$dZ = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (5-34)$$

利用式(5-23), 有

$$dk = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} \frac{dE}{\sqrt{E}}$$

代入式(5-34)则有

$$dZ = 2\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (5-35)$$

由式(5-35)可以得到自由电子的能级密度, 即

$$g(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (5-36)$$

由式(5-36)可知, 自由电子气体的能态密度随能量变化, 电子的能级越大, 相应的能态密度也越大, 能级就越密集。但是, 自由电子气体能态密度随能级的变化不是线性的, 而是成抛物线关系, 如图5-4所示。

考虑到电子具有向上和向下两种不同的自旋状态, 因此, 同每一个允许的波矢 k 相对应的是两个电子能级, 每一个能级对应着一个自旋方向。所以, 在式(5-36)中乘以一个因子2, 同时再除以体积 V , 就能得到单位体积晶体电子的状态密度。

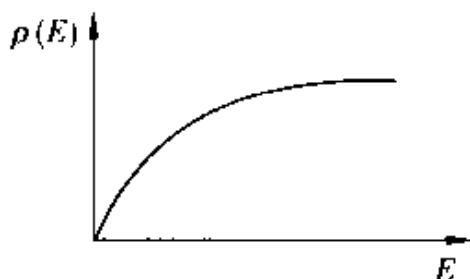


图5-4 自由电子的状态密度曲线

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (5-37)$$

电子的状态密度(体积标度下、或能量标度下)是一个很重要的概念,在很多地方都要用到。在实际物理计算中,最常用的是能量标度下的态密度 $\rho(E)$,所以人们常简称 $\rho(E)$ 为态密度。

5.2.2.5 费米球与费米面

含有 N 个电子的电子气系统,它的最低能量状态(基态)对应于 k 空间中具有最低能量的 $N/2$ 个点。因为根据泡利不相容原理,每个允许的 k 态上只可以容纳两个自旋方向相反的电子。

在绝对零度 $T=0$ 条件下, N 个电子的基态,是从能量最低的 k 态开始,由低到高依次填充而得到。由于单电子能级正比于 k 的平方,且 N 的数目又很大,因而在 k 空间中这些具有最低能量的 $N/2$ 个点占据区域最后形成一个球,一般称为费米球(Fermi sphere),如图5-5所示。费米球的半径称为费米波矢(Fermi wave vector),用 k_F 来表示。在基态时,费米球内所有状态都被电子占据,而费米球以外的状态全部未被电子占据。在 k 空间中占据态与未占据态分开的界面,称为费米面(Fermi surface)。在近代金属理论中,费米面对于表征金属的性能很有用,是一个重要的基本概念之一,一般地讲,它并不是球形的。

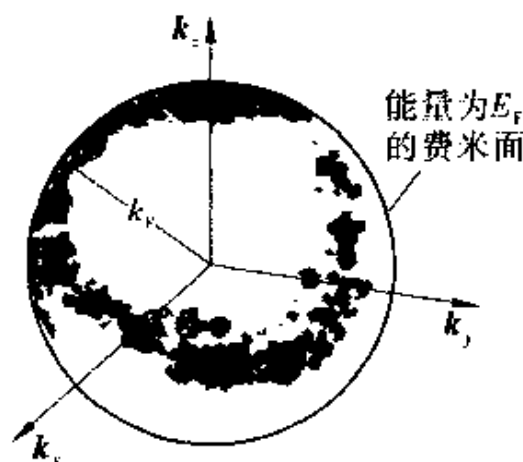


图5-5 N 个自由电子的基态

利用式(5-33)有

$$N = \frac{V}{4\pi^3} \times \frac{4}{3} \pi k_F^3 \quad (5-38)$$

由此,我们能够获得费米波矢与电子数密度的关系,即

$$k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (5-39)$$

处于费米面上单电子态的能量称为费米能量,它可以写成

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (5-40)$$

相应的费米动量、费米速度和费米温度(Fermi temperature)可以写成

$$P_F = \hbar k_F; \quad v_F = \frac{\hbar k_F}{m}; \quad T_F = \frac{E_F}{k_B} \quad (5-41)$$

式中 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 称为玻耳兹曼常数。费米温度并不是电子系统的真实温度,只是与费米能相当的热运动温度。另外还有一个很重要的物理量是费米面的态密度(density of states), 根据式(5-37), 可得

$$\rho(\varepsilon_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} \quad \text{或} \quad \rho(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F} \quad (5-42)$$

对普通金属而言,上述参数大体是: k_F 的数值与原子间距的倒数相当,约为 10^{10} m^{-1} , E_F 的数值在 $2 \sim 10 \text{ eV}$ 之间, v_F 的数值约为 10^6 m/s , 而 T_F 的数值在 $10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ 之间。

根据传导电子密度,可以推导出金属的费米能量、费米温度、费米波矢和费米速度。表 5-2 列出了代表性金属的有关费米量。

表 5-2 代表性金属的费米能级、费米温度、费米波矢和费米速度

元素	r_s/a_0	$E_F(\text{eV})$	$T_F(\text{K})$	$k_F(\text{cm}^{-1})$	$v_F(\text{cm/s})$
Li	3.25	4.74	5.51	1.12×10^4	1.29×10^3
Na	3.93	3.24	3.77	0.92	1.07
K	4.86	2.12	2.46	0.75	0.86
Rb	5.20	1.85	2.15	0.70	0.81
Cs	5.62	1.59	1.84	0.65	0.75
Cu	2.67	7.00	8.16	1.36	1.57

续表

元素	r_s/a_0	$E_F(\text{eV})$	$T_F(\text{K})$	$k_F(\text{cm}^{-1})$	$v_F(\text{cm/s})$
Ag	3.02	5.49	6.38	1.20	1.39
Au	3.01	5.53	6.42	1.21	1.40
Mg	2.66	7.08	8.23	1.36	1.58
Ca	3.27	4.69	5.44	1.11	1.28
Ba	3.71	3.64	4.23	0.98	1.13
Fe	2.12	11.1	13.0	1.71	1.98
Mn	2.14	10.9	12.7	1.70	1.96
Zn	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83
Cd	2.59	9.47	8.68	1.40	1.62
Al	2.07	11.7	13.6	1.75	2.03
Ga	2.19	10.4	12.1	1.66	1.92
In	2.41	8.63	10.1	1.51	1.74
Sn	2.22	10.2	11.8	1.64	1.90
Pb	2.30	9.47	11.0	1.58	1.83

【例5】 已知金属钠 Na 在常温常压下的质量密度 $\rho_m = 0.97\text{g/cm}^3$ ，原子量为 23，价电子数为 1，试推算出绝对温度时金属钠的费米能量、费米温度、费米波矢和费米速度。

解 传导电子密度：

$$n = \frac{N_A Z}{m/\rho_m} = \frac{6.022 \times 10^{23}}{23/0.97} = 2.54 \times 10^{22}(\text{cm}^{-3})$$

费米波矢：

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 0.91 \times 10^8(\text{cm}^{-1})$$

费米能量：

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = 6.25 \times 10^{18} \times \frac{(1.055 \times 10^{-34} \times 0.91 \times 10^{10})^2}{2 \times 9.11 \times 10^{-31}} \\ &= 3.12(\text{eV}) \end{aligned}$$

费米速度：

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1.055 \times 10^{-34} \times 0.91 \times 10^8}{9.11 \times 10^{-31}} = 1.05 \times 10^4 \text{ (cm/s)}$$

费米温度:

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = 3.62 \times 10^4 \text{ K}$$

【例6】 已知金属铜 Cu 是面心立方晶体, 晶格常数 $a = 3.61 \times 10^{-10} \text{ m}$, 每个原子电离时放出一个自由电子, 试推算出绝对零度时金属铜的费米能量、费米温度、费米波矢和费米速度。

解 传导电子密度:

$$n = \frac{8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2}}{(3.61 \times 10^{-10})^3} = 8.5 \times 10^{22} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$$

费米波矢:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.36 \times 10^8 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

费米能量:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_e} = 7.0 \text{ (eV)}$$

费米速度:

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = 1.57 \times 10^8 \text{ (cm/s)}$$

费米温度:

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = 8.1 \times 10^4 \text{ (K)}$$

5.2.2.6 基态能量

在温度 $T=0$ 时, 电子气处于基态, 其能量等于费米球内所有单电子能级的能量之和, 即

$$E_0 = \int_0^{k_F} E dN$$

利用式(5-37)和式(5-33)可以得到自由电子的基态能量, 即

$$E_0 = \int_0^{k_F} \frac{V}{4\pi^3} E 4\pi k^2 dk = \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 V}{2m\pi^2} k^4 dk = \frac{V \hbar^2 k_F^5}{\pi^2 10m} \quad (5-43)$$

每个电子的平均能量为

$$\bar{E}_0 = \frac{\int_0^{E_F} E dN}{N} = \frac{3\hbar^2 k_F^2}{10m} \quad (5-44)$$

比较式(5-43)和式(5-44)，我们可以得到每个电子的平均能量，即

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5} E_F \quad (5-45)$$

由式(5-45)可知在绝对零度 $T=0$ 时，自由电子基态的平均能量 \bar{E}_0 与费米能量 E_F 具有相同的量级，约为几个电子伏特。

而按照经典自由电子气体理论，金属电子气的平均能量可以根据能量均分原理得到，应该是 $3k_B T/2$ ，在绝对零度 $T=0$ 时，电子的平均能量为零。之所以会出现这一矛盾结果，是由于金属电子气必须满足泡利不相容原理，即每个状态只能容纳两个自旋方向相反的电子。因此绝对零度条件下，金属中的电子不可能全部填充在最低能级上。

5.3 自由电子的能量

5.3.1 费米-狄拉克统计

电子能带理论是一种单电子近似理论，即每一个电子的运动被近似看作是独立的，且具有一系列确定的本征态。这样一个近独立粒子组成的晶体系统的宏观态，可以由电子在这些本征态中的统计分布来描述。由于电子是费米子，满足泡利不相容原理，它们服从费米-狄拉克统计，在温度为 T 时，能量为 E 的能级（量子态）在热平衡时被电子占据的几率为

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (5-46)$$

式(5-46)简称费米分布函数。其中 E_F 为费米能量或化学势 (chemical potential)。费米能量的物理意义是在晶体体积不变的条件下，系统增加一个电子所需的自由能 (free energy)。 E_F 是系统温度 T 和电子数 N 的函数。将 $f(E)$ 乘以能量在 E 与 $E+dE$ 之

间的状态数 $\rho(E)dE$ 就得到能量在 E 与 $E + dE$ 之间的电子平均数 dN ，这样，系统中的电子总数可表示为

$$N = \int_0^{\infty} f(E)\rho(E)dE \quad (5-47)$$

式中， $\rho(E)$ 是电子的状态密度。

5.3.2 自由电子的能量

由于 $f(E)$ 包含了费米能 E_F ，故可以利用式(5-46)来确定系统的 E_F ，下面分两种情况讨论。

5.3.2.1 绝对零度时的费米能 E_F^0

当 $T \rightarrow 0K$ 时，电子气体处于基态，电子费米分布函数 $f(E)$ 的极限形式为

$$\lim_{T \rightarrow 0} f(E) = \begin{cases} 1, E \leq E_F \\ 0, E > E_F \end{cases} \quad (5-48)$$

上式说明，在绝对零度下，能量在 E_F 以下的状态全部被电子填满，能量在 E_F 以上的状态全部是空着的。这是由于泡利不相容原理的限制，每个状态只能容纳自旋相反的两个电子，因而在电子基态时，不可能发生所有电子都集中在最低能态上的情况。电子只能从能量最低状态开始，按照能量增大的顺序，依次占据其余能量更高的状态，直到 E_F 为止。所以，在绝对零度下，费米能量 E_F 是被电子占据的能级和未被电子占据的能级的分界能量，称之为绝对零度时的费米能，用 E_F^0 表示，如图 5-6 所示，费米分布曲线在 E_F 附近发生陡直的变化。

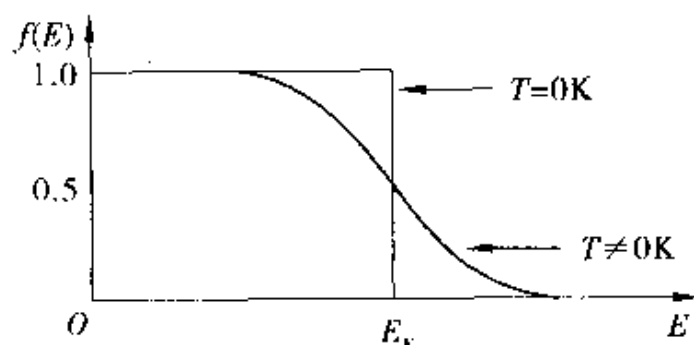


图 5-6 费米分布曲线

因此, 在绝对零度时, 由式(5-47)可得电子气系统的电子总数为

$$N = \int_0^{E_F^0} f(E) \rho(E) dE = \int_0^{E_F^0} c E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{3} c (E_F^0)^{\frac{3}{2}} \quad (5-49)$$

$$E_F^0 = \left(\frac{3N}{2c} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N\pi^2}{V_c} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (5-50)$$

式中 $n = N/V_c$, 为晶体内的电子浓度。可以看到金属中自由电子的浓度愈高, 则电子气系统的化学势也就愈高。电子浓度一般为 $1 \times 10^{28}/\text{m}^3$, 所以, E_F^0 约为几到十几 eV。

绝对零度时电子的平均动能为

$$\bar{E}_0 = \frac{1}{N} \int_0^\infty E dN = \frac{1}{N} \int_0^{E_F^0} E \rho(E) dE = \frac{1}{N} \int_0^{E_F^0} c E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (5-51)$$

上式表明, 在绝对零度下, 电子的平均动能与费米能有相同的数量级, \bar{E}_0 也有几或十几 eV。可见, 在绝对零度下, 电子仍具有较大的平均动能, 而经典理论得到的结果却为零。

5.3.2.2 低温时的费米能 E_F

在温度 $T \neq 0$, 自由电子气体的状态称为热激发态。由于热激发能近似等于 $k_B T$, 在室温下, $k_B T$ 只有费米能的几百分之一, 因此, 仅有费米面内约 $k_B T$ 范围的电子由于获得势能, 可能跃迁到费米面以外的空态上去。费米面内的一些状态便空了出来, 此时电子的分布与基态情况不同, 如图 5-6 所示, 可以看出, 此时空态与被电子占据的态之间没有明显的界限, 费米面此时也不再是满态与空态的分界面了。

研究发现, 系统温度升高时, 金属电子的费米能降低。在金属熔点以下, 特别是在室温附近, $T \ll T_F^0$ (费米温度), E_F 与 E_F^0 差别不大, 因此, 为讨论方便起见, 有时不特意区分 E_F 与 E_F^0 。

当 $E = E_F$ 时, $f(E) = \frac{1}{2}$, 这表明在费米能级 (Fermi level)

上, 有一半量子态上有电子, 或者说, 对应费米能级的一个量子态, 该能级被电子占据的概率为 $1/2$ 。当温度 $T \neq 0$, 但 $k_B T \ll E$

时, 分布在各个能级上的电子总数可根据式(5-47)表示, 即

$$N = \int_0^{\infty} cE^{\frac{1}{2}} f(E) dE = -\frac{2}{3}c \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f(E) dE \quad (5-52)$$

$$\bar{E}_0 = \frac{3}{5}E_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (5-53)$$

这就是温度为 T 时的电子平均能量的表达式。其中第一项是绝对零度时电子的平均能量, 第二项是与温度有关的热激发能。

5.4 金属的热容

5.4.1 电子的热容

若金属中含有 N 个电子, 根据摩尔定容热容的定义式 $C_{V,m}^e = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V$, 金属电子的摩尔定容热容可写为

$$C_{V,m}^e = \frac{\pi^2}{2} N k_B \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right) = \gamma T \quad (5-54)$$

式中 $\gamma = \frac{N\pi^2 k_B^2}{2E_F^0}$, 称为金属电子的摩尔定容热容系数, 通常以 $J/(\text{mol} \cdot K^2)$ 为单位。

经典的特鲁德模型预测的金属的摩尔定容热容 $C_{V,m} = \frac{3}{2}nk_B$, 是一个与温度无关的常数, 它在处理金属摩尔定容热容问题上遇到了根本性的困难。式(5-54)表明, 量子的索末菲模型预测的电子的摩尔定容热容与温度成正比。量子与经典摩尔定容热容两者的比值大约为 $k_B T/E_F^0$, 在金属中, E_F^0 有几个 eV, 即使在室温附近, $k_B T/E_F^0 \sim 10^{-2}$, $k_B T \ll E_F^0$ 。可见, 对一般温度而言, 电子气的摩尔定容热容很小, 量子理论值比经典值小得多, 这就成功地解释了为什么室温下电子对金属的摩尔定容热容的影响很难观察到的难题。

电子是费米子, 满足泡利不相容原理, 按照费米统计分布规

律, 能量较小的电子处于较低的能级, 这些能级大部分已被电子占据, 没有空着的能级供电子跃迁 (electron transition), 这些电子从晶格振动获得的能量不足以使其跃迁到费米面附近或以外的空状态上去, 因此, 处于较低能级的电子就不能被激发, 对摩尔定容热容也就没有贡献。而在费米面附近, 有很多能级未被电子占据, 因此, 只有费米面附近的少量电子容易被激发而对金属的摩尔定容热容有贡献。也就是说, 绝大多数的电子, 其能量不随温度变化, 能量随温度变化的只是少数电子, 这就是在常温下电子的摩尔定容热容很小的原因, 如图 5-7 所示。

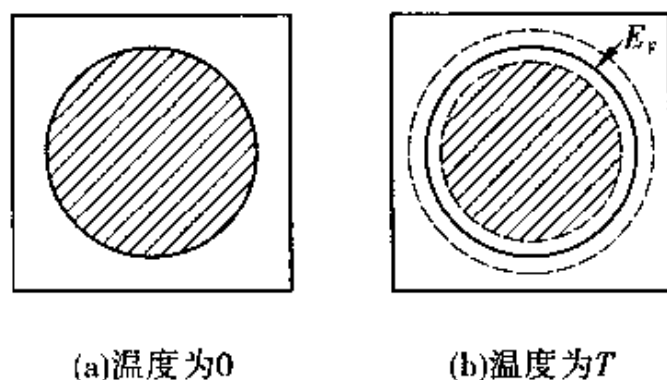


图 5-7 费米面和热激发

5.4.2 金属的热容

在常温下, 晶格振动的摩尔定容热容约为 $25\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 电子的摩尔定容热容 $C_{V,m}^e$ 要比晶格振动的摩尔定容热容 $C_{V,m}^s$ 小得多, 大约只有 1%。因此, 在常温下, 金属的摩尔定容热容仍然服从杜隆-珀蒂 (Dulong-Petit) 定律。即

$$C_{V,m}(T) = 3Nk_B \quad (5-55)$$

由式(5-54)可知, 对金属热容有贡献的费米能级附近这部分电子大约为

$$N' = N \left(\frac{k_B T}{E_F} \right) \quad (5-56)$$

根据晶格振动的摩尔定容热容表达式(3-100), 当温度 $T \ll \Theta_D$ 时:

$$C_{V,m}^e = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 = bT^3 \quad (5-57)$$

其中, $b = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5\Theta_D}$ 。

电子与晶格振动的摩尔定容热容的比值为

$$\frac{C_{V,m}^e}{C_{V,m}^c} = \frac{5}{24\pi^2} \frac{k_B T}{E_F^0} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 \quad (5-58)$$

上式表明, 随着温度下降, 比值 $\frac{C_{V,m}^e}{C_{V,m}^c}$ 逐渐增加, 直到液氮温区, $C_{V,m}^e$ 与 $C_{V,m}^c$ 的大小才可以相比拟。即电子气对晶体的摩尔定容热容的贡献只有在低温时才是主要的。

低温下金属的总的摩尔定容热容可写为

$$C_{V,m} = C_{V,m}^e + C_{V,m}^c = \gamma T + bT^3 \quad (5-59)$$

$$\frac{C_{V,m}}{T} = \gamma + bT^2 \quad (5-60)$$

通过实验测得不同温度下金属的比热容值, 作出 $C_{V,m}/T \sim T^2$ 的关系曲线。从直线的斜率可以确定系数 b 。将直线延伸到 $T=0K$ 的范围, 则直线在纵轴上的截距就是电子的摩尔定容热容系数 γ , 如图 5-8 所示。

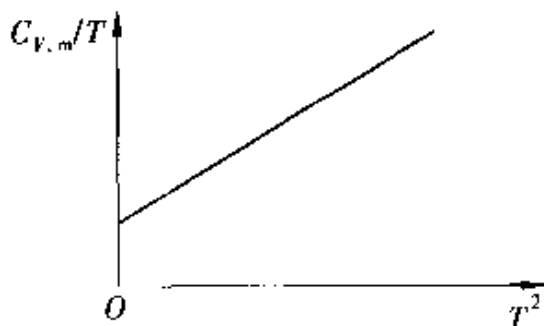


图 5-8 低温下 $C_{V,m}/T \sim T^2$ 关系

表 5-3 给出了部分金属实验测得的实测值 $\gamma_{\text{实}}$ 和由自由电子模型计算得到的理论值 $\gamma_{\text{理论}}$ 。

由表 5-3 可以看出, 对大多数金属, 例如碱金属和贵金属 (Cu, Ag, Au), $\gamma_{\text{理论}}$ 与实验值 $\gamma_{\text{实}}$ 符合得很好, 电子气理论对它

们的描述比较成功。但对于过渡金属(如 Fe, Mn)及多价金属(如 Bi, Sb)等元素 $\gamma_{\text{理论}}$ 与 $\gamma_{\text{实}}$ 有较大的偏差。原因在于自由电子模型过于简单。忽略了一些因素,如电子与电子间的相互作用及晶格振动对电子状态的影响等。

表 5-3 金属的摩尔定容热容系数 γ ($\mu\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

金属	Li	Na	K	Cu	Ag	Au	Mg	Ca
$\gamma_{\text{实}}$	1.63	1.38	2.08	0.695	0.646	0.729	1.30	2.91
$\gamma_{\text{理论}}$	0.75	1.09	1.67	0.505	0.645	0.642	0.99	1.51
金属	Ba	Zn	Al	In	Be	Cd	Sr	Ti
$\gamma_{\text{实}}$	2.70	0.64	1.35	1.69	0.17	0.688	3.60	1.47
$\gamma_{\text{理论}}$	1.94	0.75	0.91	1.23	0.50	0.948	1.79	1.29

5.5 金属的电导率

若晶体中的电子是完全自由的,则晶体将没有电阻。在外场作用下电子定向运动的速度愈来愈大直至无穷,这是与实验不相符的。实际上,电子在晶体内运动时,要受到阻力作用。这种阻力来源于晶格振动(即声子)以及晶格中的点阵缺陷和杂质原子与电子间的相互作用。对于阻力的定量分析是很复杂的,这里用简单的弛豫时间方法来处理。

没有外电场存在时,电子沿各个方向运动的机会是相等的。在波矢量空间中代表电子占据状态的费米球的中心位于原点,如图 5-9a 所示。电子在波矢量空间的分布是对称的。电子气系统中各个电子的波矢的总和为零。波矢为 k 的电子的动量 $P = \hbar k$,其速度为 $v = P/m = \hbar k/m$ 。可见,无外场作用时,电子气系统各电子速度的矢量和为零,电子虽然都在运动,但电子气系统不能形成定向运动,也就不能形成电流。

当晶体中有均匀外加电场 E 作用时,电子将被加速,牛顿运动方程有如下形式:

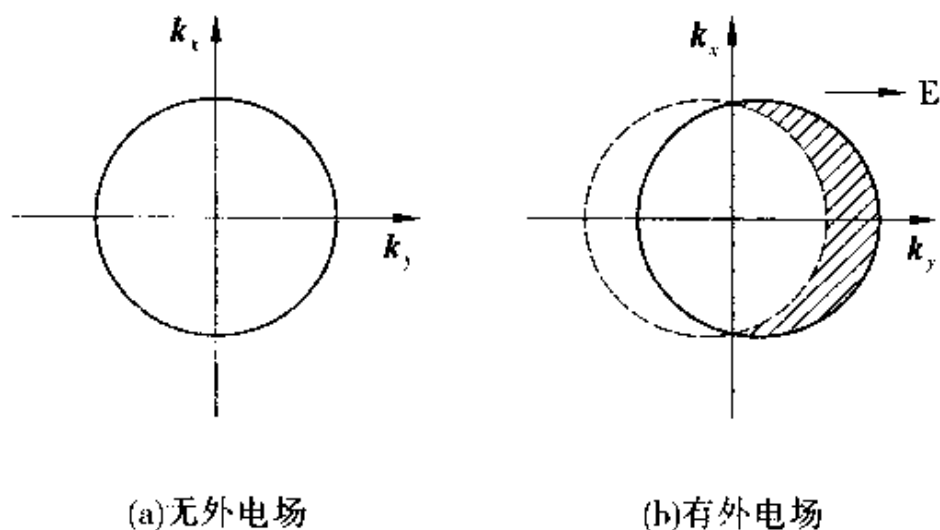


图 5-9 自由电子费米球

$$m \frac{dv}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} = -eE \quad (5-61)$$

显然，波矢将随时间变化，对上式积分得到

$$k(t) = k(0) - \frac{e}{\hbar} Et \quad (5-62)$$

在没有碰撞时，恒定的外加电场使 k 空间的费米球均匀移动，如图 5-9b 所示。电子的速度和波矢的增量均指向外场的反方向，费米球沿外场反方向移动。

如果在 $t=0$ 时刻外场开始施加在电子气基态，则在 t 时刻，费米球中心移到新的位置为

$$\delta k = -eEt/\hbar \quad (5-63)$$

由于电子与离子实的碰撞，使得电子气系统在沿外场反方向的漂移运动(drift motion)过程中也受到了阻力 f 的作用。假定 f 与电子定向漂移运动速度(drift velocity) v 成正比，随着电子漂移速度的增大，阻力也增大，当外场与阻力平衡时，电子的漂移速度不再增加，系统达到稳定状态。设费米球的平均漂移时间也即是自由电子的平均自由时间为 τ ，费米球中心只能移动的新位置为

$$\delta k = -eE\tau/\hbar \quad (5-64)$$

式中 τ 又称为弛豫时间，用来描写晶格对电子漂移运动的阻碍能力。

上式代表电子占据状态的费米球沿外场反方向移动了 δk , 如图 5-9 所示。电子在波矢空间的分布不再是对称的, 电子体系的总动量不为零, 金属中将产生电流。如果外加电场保持恒定, 则费米球将越来越偏心, 金属中的电流也将越来越大。在系统稳定时将保持一种稳定的偏心分布, 电流达到稳定值。

此时, 电子的平均速度为

$$v = -eE\tau/m \quad (5-65)$$

由于电子的漂移运动, 电子气系统产生了一个沿外场方向的电流 j :

$$j = -nev = \frac{ne^2\tau}{m}E \quad (5-66)$$

式中 n 为电子浓度。根据电导率的定义 $j = \sigma F$, 则金属的电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (5-67)$$

弛豫时间相当于两次碰撞之间的平均自由时间。可见, 弛豫时间越大, 即阻力越小, 则导电能力越强。

在经典电子气理论中, 金属中电子的平均自由程 \bar{l} , 是电子平均速率 v_0 和弛豫时间 τ 的乘积

$$\bar{l} = v_0 \tau \quad (5-68)$$

在量子理论体系中, 由于泡利不相容原理的限制, 只有费米面附近的电子才有可能在电场的作用下进入较高能级, 而能量比费米能级 E_F 低得多的电子, 由于它附近的能态已被电子占据, 没有可接受它的空态, 因而不可能从电场获得能量而改变状态, 故这些电子并不参与导电, 对电导有贡献的电子主要是费米面附近的电子。所以, 电导率公式中的弛豫时间应取费米面附近电子的平均自由时间。所以电子的平均自由程为

$$\bar{l} = v_F \tau \quad (5-69)$$

从金属电导率的实验值, 可以推算电子的平均自由程, 以金属铜为例, 举例如下:

【例 7】实验测出铜的电阻率为 $\rho = 1.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, 铜中

电子浓度为 $n = 8.5 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ ，试推算金属铜中的电子平均自由程。

解 (1) 铜中电子的弛豫时间为

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{m}{ne^2\rho} = \frac{9.1 \times 10^{-31}}{8.5 \times 10^{28} \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 1.7 \times 10^{-8}} \\ &= 2.5 \times 10^{-14} (\text{s})\end{aligned}$$

(2) 费米面附近电子运动的速度为

$$\text{费米波矢: } k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 1.36 \times 10^8 (\text{cm}^{-1})$$

$$\text{费米速度: } v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = 1.57 \times 10^6 (\text{m/s})$$

(3) 铜中电子的平均自由程为

$$\bar{l} = v_F \tau = 1.57 \times 10^6 \times 2.5 \times 10^{-14} = 3.9 \times 10^{-8} (\text{m})$$

5.6 金属的热导率

5.6.1 金属的热导率

金属不但传导电流，而且也传导热量。前面章节中学习过，绝缘晶体的热传导是通过声子传输实现的。但在常温下，金属的热导率要比绝缘体的热导率大 1 ~ 2 个数量级，因而可以认为金属中不仅声子、更主要的是电子参与热传导。在大多数金属中，电子对热传导的贡献远大于声子。所以，在讨论金属热传导时将忽略声子的热导率。

在存在温度梯度 ∇T 的情况下，金属中将产生热流。当 ∇T 较小时，产生的热流与温度梯度 ∇T 成正比，即

$$j_Q = -\kappa \nabla T \quad (5-70)$$

式中， κ 是材料的热导率，负号表示热流方向与温度梯度方向相反，即热流总是从高温处向低温处流动。

金属中的电子可看成类似于理想电子气，它的热导率可表示成与理想气体类似的形式：

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{v,m}^e v_F \bar{l} = \frac{1}{3} C_{v,m}^e v_F^2 \tau \quad (5-71)$$

式中： $C_{v,m}^e$ 为电子的摩尔定容热容； v_F 电子的费米速度； l 为电子的平均自由程； τ 为电子平均自由时间（弛豫时间）。同电导率一样，对热导率有贡献的也只是分布在费米面附近的电子。将电子摩尔定容热容公式代入上式，则可得金属电子气在准经典模型下的热导率公式：

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3 m_e} T \quad (5-72)$$

5.6.2 魏德曼 - 弗兰兹定理

金属中的热导几乎完全是依靠电子来实现的，因此，金属的热阻也是由电子散射机制决定的，故而可以预计金属的热导率和电导率之间存在着一定的关系。1853 年魏德曼 (Wiedeman) - 弗兰兹 (Franz) 发现，金属的热导率和电导率的比值与温度成线性关系，即

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (5-73)$$

这一结论被称为魏德曼 - 弗兰兹定律 (Wiedeman-Franz law)。比值

$$L = \frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2.45 \times 10^{-8} (\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}) \quad (5-74)$$

这是一个与金属的性质无关的常数，被称为洛伦兹 (Lorenz) 数。

在温度较高时，金属中电导率与热导率的这种关系与实验结果一致，说明量子自由电子气模型对简单金属的解释是很成功的。

在低温时，实验结果显示 L 与温度有关，但这并不说明金属电子理论的失败，而是因为电导和热导中电子的弛豫过程不同：在电导问题中，电子在 k 空间的分布发生整体移动，同时电子被散射，在扩散平稳后形成一定的电流；而在热导问题中，电子在 k 空间的分布仍保持对称分布，只是数量相同而“冷”、“热”不同的电子相向运动，进而形成热流。因此，两种情况下的电子应

有不同的弛豫时间，而在导出魏德曼 - 弗兰兹定律时假设电导与热导过程具有相同的弛豫时间，这是不精确的，从而导致在低温下理论结果与实验结果不符。在高温下，外电场的影响相对较小，可以认为电导与热导的弛豫时间相等，这就是高温下魏德曼 - 弗兰兹定律与实验一致的原因。

5.7 霍耳效应

载有电流 j_x 的导体处在一个与电流方向正交的磁场 B_z 中，导体中的电子在电场 E_x 作用下作漂移运动，因受正交磁场 B_z 的洛伦兹力作用而向侧面的 y 方向发生偏转，在导体两侧面上形成电荷积累，产生一个与电流方向 j_x 及磁场方向 B_z 都正交的横向电场 E_y ，此横向电场使导体内产生一个横向的电势差 V_y ，这种现象称为霍耳效应 (Hall effect)，如图 5-10 所示。

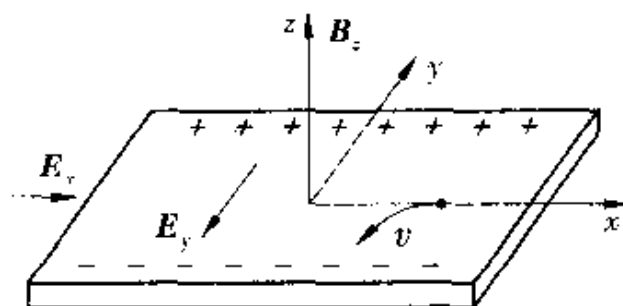


图 5-10 霍耳效应示意图

分析导体内电子的受力情况可以发现，除了使电子沿 x 方向漂移的电场力和沿 y 方向偏转的洛伦兹力外，电子还要受到横向电场的电场力作用，且横向电场力方向与洛伦兹力 (Lorentz force) 的方向相反。随着电子在两侧面积累的增多，横向电场 E_y 逐渐增强，它对在 y 方向上作偏转运动的电子的电场力也逐渐增大，直到横向电场力恰好抵消洛伦兹力，导体内电子的运动达到稳定状态，即有

$$eE_y = ev_x B_z \quad (5-75)$$

式中 v_x 可以由下式得到：

$$j_x = n(-e)v_x \quad (5-76)$$

于是有

$$E_y = \frac{-1}{ne} j_x B_z = R_H j_x B_z \quad (5-77)$$

这说明, 金属中存在一个横向电场, 其强度与磁场强度及电流密度成正比, 比例系数为一个仅由电子浓度决定的常数, 称为霍耳系数(Hall coefficient), 其定义为

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (5-78)$$

这里讨论的是电子导电情况, R_H 是负值。相反, 如果载流子带正电荷, 则 R_H 为正值。也就是说, 霍耳系数的正负可以决定载流子带电的符号。实验发现, 有些金属如 Be, Ze, Ca 等, 其霍耳系数是正数, 这表明在这些金属中载流子的确带有与电子相反的电荷。显然这是自由电子模型无法解释的, 在下面章节能带理论的学习中将给予说明。

表 5-4 给出几种金属的霍耳系数的实验值及按式(5-78)计算的理论值。我们看到, 对于大部分一价金属, 其理论值与实验值比较吻合, 电子气理论反映实际情况。所以, 把霍耳系数的测定作为测量金属中载流子浓度的重要手段。

表 5-4 霍耳系数的实验值与自由电子理论值的比较

金属	Li	Na	K	Rb	Cu	Ag	Au	Al	In
R_H 实验值	-17.01	-23.57	-44.51	-50.4	-5.41	-9.03	-7.20	+10.22	+15.99
R_H 理论值	-13.32	-23.49	-44.49	-54.36	-7.38	-10.71	-10.62	-10.22	-16.02

【例 8】已知金属钠具有体心立方结构, 其晶格常数 $a = 4.28 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。设有一钠样品, 宽度为 5mm, 厚度为 1mm, 通以 100mA 的电流, 置于 0.1T 的磁场中(磁场方向与电流方向垂直), 试求钠样品中霍耳电压的大小。

解 金属钠是体心立方结构晶体, 每一个晶胞含有 2 个原

子, 故每单位体积中钠原子数为

$$n = \frac{2}{a^3} = 2.25 \times 10^{28} (\text{m}^{-3})$$

$$\text{霍耳系数: } R_H = -\frac{1}{n_e} = -2.45 \times 10^{-10} (\text{m}^3/\text{C})$$

$$\text{样品中产生的霍耳电场: } E_H = R_H B J = R_H B \frac{I}{Wt}$$

$$\text{样品中产生的霍耳电压: } V_H = E_H W = R_H B \frac{I}{t} = 2.45 \times 10^{-3} (\mu\text{V})$$

5.8 电子发射和接触电势差

5.8.1 电子发射

5.8.1.1 功函数

在金属内部, 电子受到正离子的吸引, 但是由于各离子的吸引力相互抵消, 而使电子受到的净吸引力为零。而在金属表面处, 由于正离子的均匀分布被破坏, 电子将在金属表面处受到净吸引力, 阻碍它逸出金属表面。显然, 只有在外界提供足够的能量时, 电子才会脱离金属表面逸出形成电子发射 (electron emission)。

按照金属自由电子气模型, 金属中的自由电子看成是在一个

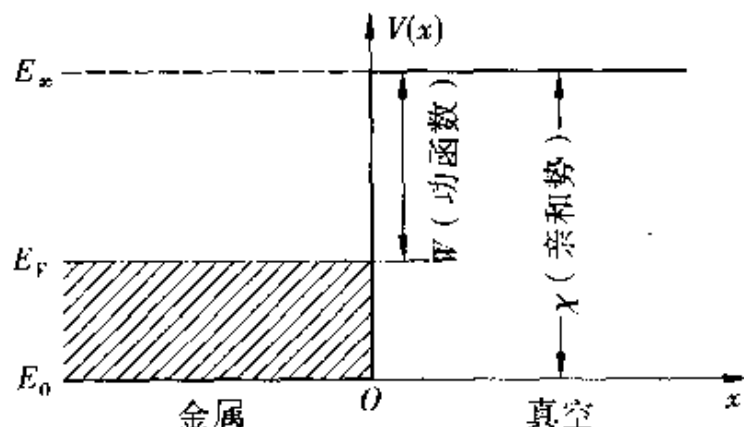


图 5-11 一个电子在金属表面的势能

方匣子中运动,或者看作是处于深度为 E_0 的势阱内部运动的电子气系统,电子的费米能级为 E_F ,如图 5-11 所示。在绝对零度时,低于费米能级的所有状态均被电子所占据。实验结果表明,当金属被加热或有光照在上面时,电子可以从金属中逸出。电子发射(逸出)相当于要在金属表面处形成一个高度为 E_0 的势垒(potential barrier)。通常,将金属内部的电子逸出金属表面至少需要从外界得到的能量称为功函数(work function)或逸出功(escape work),记为 W 。根据图 5-11 可知,逸出功近似等于电子气系统的费米能级 E_F 与金属外部真空中自由电子的能级 E_∞ 之差,即

$$W = E_\infty - E_F \quad (5-79)$$

而把电子在金属内部的势能 E_0 与金属外部真空中自由电子的能级 E_∞ 之差定义为电子亲和势(electron affinity):

$$\chi = E_\infty - E_0 \quad (5-80)$$

金属的逸出功一般为几个 eV。表 5-5 列出了某些常用金属的逸出功。

表 5-5 某些金属电子的逸出功

金属	Na	K	Ca	Ba	Pt	Cs	Ta	W	Ni
逸出功(eV)	2.3	2.2	3.2	2.5	5.3	1.8	4.2	4.5	4.6

依照能量提供的方式不同,有如下三种常见的电子发射:

- ①高温引起的热电子发射(thermoelectron emission);
- ②光照引起的光致发射(光电效应, photoelectric effect);
- ③强电场引起的场致发射(field emission)。

5.8.1.2 热电子发射

金属中的电子因受热而逸出金属表面的现象称为电子热发射(thermoelectron emission)。由图 5-11 可以看出,金属为一势阱,常温下电子很难逸出金属表面,当金属被加热时,部分电子可获得足够的能量逸出金属表面形成热电子发射。如有外部电路,则逸出的电子可形成热电子发射电流。由实验得出热电子发射电流

密度为

$$J = AT^2 e^{-W/(k_B T)} \quad (5-81)$$

此式称为里查逊-杜师曼定律 (Richardson-Dushman's law)。式中 T 为绝对温度; A 为常数, 因金属不同而不同。由式(5-81)可知, 温度越高, 功函数 W 越小, 发射的电流越大。

根据测定热电子发射电流密度的实验数据, 作 $\ln(J/T^2)$ 与 $1/T$ 的关系曲线, 则可得到一条直线, 由直线的斜率可确定 W 。实验值 A 大多数情况下与理论值相差较大, 主要原因是:

(1) 功函数 W 是温度的函数 $W(T) = X_0 + \alpha T$ 。这是因为电子亲和势 χ 相当于晶体内电子的束缚能, 由于晶体热膨胀, 它随温度的升高而减少, 另一方面费米能也随温度的升高而减少。

(2) 功函数 W 与晶体表面特性有关, 比如点阵结构以及杂质吸附等。

5.8.1.3 光电效应

赫兹于 1888 年用紫外光照射金属, 观察到从金属发射出带电粒子的现象, 这就是光电效应。1897 年汤姆逊发现电子, 1900 年伦纳德 (Lennard P) 测定金属在光照时发射出来的带电粒子的荷质比, 证明它们就是电子。实验表明, 光电效应是瞬时发生的, 发射的电子与光照之间的时差小于 3ns, 其中发射的电子称为光电子。

对于每一种金属, 只有入射光频率 ν 大于一定频率 ν_0 , 才有光电效应。 ν_0 称为红限频率, 是金属的特性, 它决定了能够产生光电子发射的入射光的最小频率。发射出的光电子数目与入射光强成正比, 而与入射光频率无关。也就是说, 是否有光电效应发生取决于入射光的频率, 但发射光电子数目的多少则取决于入射光的强度。

这些现象, 用光波的电磁波的经典理论难以解释。1905 年爱因斯坦提出红限频率对应的光子能量就是金属的功函数:

$$h\nu_0 = W \quad (5-82)$$

他同时给出在频率 $\nu > \nu_0$ 的光照射下, 光电子动能的最大值为

$$E_m = h(\nu - \nu_0) \quad (5-83)$$

在索末菲自由电子气模型中, 电子气服从费米-狄拉克分布, 在温度 T 下, 在费米能级以上的能态也存在电子, 因而光电子动能最大值只有在绝对零度时严格成立。

光电效应, 本质上就是金属中电子吸收了一个光子 $h\nu$, 相当于金属表面势垒高度下降了 $h\nu$ 的电子发射问题。里查逊-杜师曼定律 (Richardson-Dushman's law) 的电子发射电流密度公式原则上仍然适用。

在光电效应基础上, 后来发展了紫外光电子谱 (UPS) 和 X 射线光电子谱 (XPS), 成为研究固体电子结构和物质成分的重要实验手段。

5.8.1.4 场致发射

施加强电场 F 后, 在金属体外的势能

$$V(x) = E_{\infty} - E_0 - eFx \quad (5-84)$$

如图 5-12 所示, 它是一条斜直线。按照量子力学观点, 能量低于势能最大值的电子, 也有可能从金属穿过势垒发射出来。在外加强电场作用下, 金属发射的电子流可按热发射电子流的方法来计算。主要区别在于所有 $v_x > 0$ 的都有可能发射。因此在温度 $T \approx 0$ 时, 场致发射 (field emission) 的电流密度为

$$J(0, F) = \alpha \frac{F^2}{W} \exp\left(-\beta \frac{W^{3/2}}{F}\right) \quad (5-85)$$

式中 $\alpha = \frac{e^3}{8\pi h}$, $\beta = \frac{4}{3} \frac{(2m)^{1/2}}{eh}$ 。

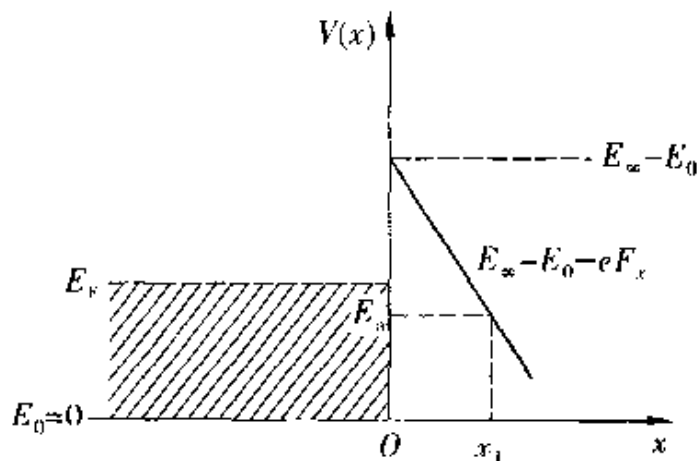


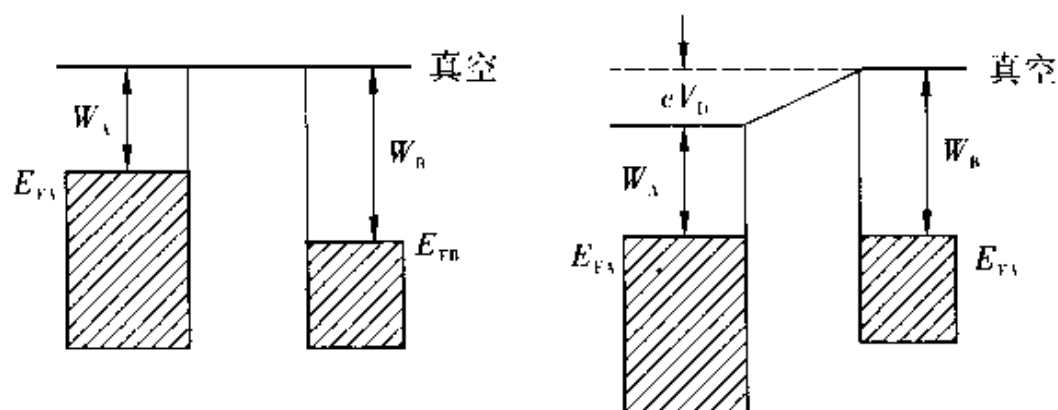
图 5-12 电子通过强电场在金属表面形成的三角形势垒

式(5-85)称为福勒-诺海姆公式(Fowler-Nordheim formula)。在场致发射实验中, 电场强度 F 的大小一般在 10^{10} V/m 的量级。该公式在固体光电子器件中有十分广泛的应用。

5.8.2 接触电势差

设两种金属 A 和金属 B 的电子逸出功不同, 分别为 W_A 和 W_B 。如图 5-13 所示, 两金属相接触后, 通过界面的热电子电流密度也不同, 分别为

$$\begin{aligned} J_A &= AT^2 e^{-W_A/(k_B T)} \\ J_B &= AT^2 e^{-W_B/(k_B T)} \end{aligned} \quad (5-86)$$



(a) 接触前两金属的费米能级和逸出功 (b) 两金属接触后存在的势垒差

图 5-13 金属间的接触电势差

由图可见, 两金属功函数的不同直接反映了它们费米能级位置的高低。若 $W_B > W_A$, 则 $j_A > j_B$, 即从左至右穿过界面的电子多于从右至左穿过界面的电子, 其结果是在左边金属 A 中出现过剩的正电荷, 而右边金属 B 中出现过剩的负电荷。正、负电荷区域之间将形成电场, 从而产生电势差。金属 A 的电势 V_A 高, 金属 B 的电势 V_B 低, 有 $V_A > V_B$, 这一附加电场阻碍金属 A 中的电子逸出, 有利于金属 B 中的电子逸出, 相当于 A 中的逸出功变成了 $W_A + eV_A$, 而 B 中的逸出功变成了 $W_B + eV_B$, 热电子发射电流密度式(5-86)变为

$$\begin{aligned} J_A &= AT^2 e^{-(W_A + eV_A)/(k_B T)} \\ J_B &= AT^2 e^{-(W_B + eV_B)/(k_B T)} \end{aligned} \quad (5-87)$$

电荷积累到一定程度后,可使得 $j_A = j_B$, 通过界面的净电荷为零, 电荷积累不再增加, 即达到一个稳定平衡状态。由上式有

$$W_A + eV_A = W_B + eV_B \quad (5-88)$$

由式(5-88)和式(5-79)可得两金属间的电势差为

$$V_D = V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A) = \frac{1}{e}(E_{FA} - E_{FB}) \quad (5-89)$$

平衡后两金属间的电势差 V_D 称为接触电势差(contact potential difference)。按自由电子模型得到金属间的接触电势差等于两种金属的电子逸出功之差与电子电量的比。这说明两金属的接触电势差是由于两金属中电子气系统的费米能级高低不同而造成的。如果接触电势差给出的电势能之差也考虑进去, 则平衡后两块金属的费米能级刚好拉平, 电子的相互流动处于平衡状态, 即有统一的费米能级, 如图 5-13b 所示。

不同金属接触后产生电势差现象, 是一个重要的固体基础理论, 例如, 它是讨论金属之间的界面性质的理论基础, 是热电偶测量温度的原理等等。

【例9】 已知金属膨胀时费米能的变化量 $\Delta E_F = -\frac{2}{3}E_F \left(\frac{\Delta V}{V}\right)$ 。由同种金属制作的两金属块, 一个施加 3 040kPa, 另一个承受 101kPa, 设体积模量为 10^{11} Pa, 电子浓度为 $5 \times 10^{28}/\text{m}^3$, 计算两金属块间的接触电势差。

解 两同种金属在同一环境下, 它们的费米能相同, 之间是没有接触电势差的。但当体积发生变化, 两金属的导电电子浓度不同, 它们之间将出现接触电势差。

设压力为 0 时金属的费米能为 E_F , 金属 1 受到 101kPa 后, 费米能为 E_{F1} , 金属 2 受到 3 040kPa 后, 费米能为 E_{F2} , 则两金属块间的接触电势差为

$$V_1 - V_2 = \frac{1}{e}(E_{F1} - E_{F2})$$

$$E_{F1} = E_F - \frac{2}{3}E_F \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_1$$

$$E_{F2} = E_F - \frac{2}{3}E_F \left(\frac{\Delta V}{V} \right)_2$$

又根据第二章内容, 固体的体积变化 ΔV 与体积模量 K 、压力 p 的关系为

$$p = -K \frac{\Delta V}{V}$$

所以

$$E_{F1} - E_{F2} = \frac{2}{3}E_F \left[\left(\frac{p_1}{K} \right) - \left(\frac{p_2}{K} \right) \right] = \frac{2E_F}{3K} (p_1 - p_2)$$

两金属间的接触电势差为

$$\Delta V = V_1 - V_2 = \frac{2E_F}{3eK} (p_1 - p_2) = -9.58 \times 10^{-5} \text{ (V)}$$

其中, $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3}$ 。

5.9 自由电子气体模型的局限性

特鲁德模型、索末菲模型都可归类于金属的自由电子气模型, 它是关于金属的最简单理论模型, 在金属的导电性及导热性的解释上取得了很大的成功。但是, 仍存在一些局限性。

例如, 自由电子气模型无法理解低温下固体比热主要来自电子的事实; 无法预见直流电导与温度的关系; 不能解释为什么二价金属(Be, Zn等)甚至三价金属(Al, In等)尽管电子密度大, 但电导率比一价金属的小; 无法解释金属的电导率随温度的变化, 除非人为地假定弛豫时间依赖于温度; 魏德曼-弗兰兹定律实际上仅在高温(室温)和低温(几K)下成立, 在中间温度时 Lorentz 常数依赖于温度; 一些材料的电导率 σ 表现出各向异性, 即依赖于样品与电场的相对取向, 等等。自由电子气模型更无法回答一些基本问题, 如, 不能解释为什么固体有绝缘体、半导体和导体的区别; 传导电子的数目由什么因素决定? 为什么有些元

素的费米面不是球形的？为什么同一种元素，比如碳，取石墨结构时是导体？取金刚石结构时为绝缘体？等等。

自由电子模型的种种困难，究其原因，是由于模型本身过于简单。在自由电子气模型的三个近似中，独立电子近似是一个较好的近似，它可以把多电子问题简化为单电子问题。在后面讨论能带理论基本假设中，通常将其它电子对某一个电子的作用看作平均场，由于这种处理问题的方法与独立电子近似相同，因此独立电子近似与单电子近似往往不加以严格区别。超越这一假设的物理理论被称为多体理论 (many body theory) 或场论 (field theory)，对于有些特殊的系统，是必须考虑多体理论的，不过，这超出了本课程的学习范围。

对于输运现象，只有涉及具体的散射机制问题时，才超出弛豫时间近似。

实际上，自由电子气模型的主要问题在于对固定离子与电子的相互作用的处理上。自由电子近似是一个较粗糙的简化近似，进一步的固体理论的发展就从这里入手。在保留独立电子近似的基础上，应重点考虑原子实产生的随空间坐标 r 周期性变化的势场 $V(r)$ 对电子运动的影响，可以使我们对金属及其整个固体性质的了解前进了一大步。这将是下一章节介绍的固体能带理论的基础。

【小结】

1. 特鲁德的经典自由电子气体模型：金属是由许多原子组成的复杂体系，可以近似地把金属看成是由在三维空间中周期性分布的离子实和晶格中自由移动的电子气两部分构成。它是建立在 4 个基本假设基础上的：自由电子近似、独立电子近似、碰撞假设、弛豫时间近似。

2. 索末菲的量子自由电子气体模型：索末菲在量子理论和费米-狄拉克统计理论的基础上，部分修正了特鲁德模型的 4 个基本假设（自由电子近似、独立电子近似、无碰撞假设、自由电

子费米气体假设), 重新建立的金属电子论。

索末非模型和特鲁德模型的区别仅在于: 在特鲁德模型中, 仍然认为金属电子气体类似于理想气体, 是玻色子, 遵循经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计分布。而在索末非模型中, 引入了泡利不相容原理, 认为金属电子气体是费米子, 遵循费米-狄拉克统计分布, 从而扩大了解决问题的范围。

3. 费米球: 含有 N 个电子的电子气系统, 在绝对零度 $T=0$ 条件下, N 个电子的基态, 是从能量最低的 k 态开始, 由低到高依次填充而得到。由于单电子能级正比于 k 的平方, 且 N 的数目又很大, 因而在 k 空间中这些具有最低能量的 $N/2$ 个点占据区域最后形成一个球, 一般称为费米球。相应的费米量为:

$$\text{费米波矢: } k_F^3 = 3\pi^2 n$$

$$\text{费米能量: } E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$\text{费米动量: } P_F = \hbar k_F$$

$$\text{费米速度: } v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$$

$$\text{费米温度: } T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

4. 金属的摩尔定容热容: 低温下金属的总的摩尔定容热容可写为: $C_{V,m} = C_{V,m}^e + C_{V,m}^c = \gamma T + bT^3$

$$5. \text{ 金属的电导率: 在弛豫时间近似下, } \sigma = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

$$6. \text{ 金属的热导率: 在弛豫时间近似下, } \kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n \tau}{3m_e} T$$

$$7. \text{ 霍耳效应: 霍耳系数为: } R_H = -\frac{1}{ne}。 \text{ 如果载流子带负电}$$

荷, R_H 是负值; 如果载流子带正电荷, 则 R_H 为正值。也就是说, 由实验测定的霍耳系数的正负可以判断载流子带电的符号。

8. 热电子发射: 金属中的电子因受热而逸出金属表面的现象称为电子热发射。由实验得出热电子发射电流密度为: $J =$

$AT^2 e^{-W/(k_B T)}$, 此式称为里查逊-杜师曼定律。

9. 场致发射: 在外加强电场作用下, 金属发射电子现象称为场致发射。场致发射的电流密度为: $J(0, F) = \alpha \frac{F^2}{W} \exp\left(-\beta \frac{W^{3/2}}{F}\right)$, 此式称为福勒-诺海姆公式。

10. 接触电势差: 两金属相接触、平衡后, 两者之间的电势差 V_D 称为接触电势差。按自由电子模型得到金属间的接触电势差等于两种金属的电子逸出功之差与电子电量的比。即

$$V_D = V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A) = \frac{1}{e}(E_{FA} - E_{FB})$$

习题

1. 晶体膨胀时, 费米能级如何变化?
2. 为什么温度升高, 费米能反而降低?
3. 在常温下, 两金属接触后, 从一种金属跑到另一种金属的电子, 其能量一定要达到或超过费米能与脱出功之和吗?
4. 两块同种金属, 温度不同, 接触后, 温度未达到相等前, 是否存在电势差? 为什么?
5. 为什么价电子的浓度越高:
 - (1) 电导率越高?
 - (2) 价电子的平均动能就越大?
6. 电导大的金属热导系数也大, 其本质联系是什么?
7. 金属钾是体心立方晶格, 晶格常数为 $a = 3.5 \times 10^{-10} \text{ m}$, 试计算绝对零度时电子气的费米能量 E_F (以 eV 表示)。
8. 在低温下金属钾的摩尔定容热容的实验结果可写成 $C_{V,m} = (2.08T + 2.57T^3) \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。若 1 mol 的钾有 $N = 6 \times 10^{23}$ 个电子, 试求钾的费米温度 T_F 和德拜温度 Θ_D 。
9. 已知三种金属的电子数密度分别为:

$$n_{\text{Li}} = 4.70 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$n_{\text{Ni}} = 2.65 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$n_{\text{Cu}} = 8.45 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

试计算它们的费米能和费米球半径。

10. 已知银是单价金属，费米面近似为球形，银的密度 $\rho_m = 10.51 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，相对原子量质量 $A_r = 107.87$ ，电阻率在 295K 时为 $1.61 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ，在 20K 时为 $0.0038 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。试计算

- (1) 费米能和费米温度；
- (2) 费米球的半径；
- (3) 费米速度；
- (4) 室温下和绝对零度附近电子的平均自由程。

第六章 能带理论

为了了解固体的各种物理性质与物理效应，必须研究电子在晶格中的运动。在第三章学习中，我们看到晶体内部的周期性结构决定了声子的色散关系。同样，对晶体中的电子而言，周期性结构导致电子处于周期性排列的离子和其它所有电子所产生的势场中运动，但这个势场并不是一个常数而是一个周期性势场。20世纪30年代，布洛赫(Bloch)和布里渊(Brillouin)等人为了解决金属的电导问题，研究了在周期场中运动的电子性质，于1928年创立了固体的能带理论。考虑到晶格周期场作用而建立起来的能带理论，对固体中电子的状态进行了较为精确的物理描述，可以对金属的电导、导体与非导体的区别以及晶体中电子的平均自由程为什么远大于原子的间距等诸多现象给出正确的解释，它是目前研究固体电子状态的最重要的理论，是固体物理学的核心部分之一，具有极重要的意义。随着计算机技术的发展，能带理论的研究从定性的普遍性规律发展到对具体材料复杂能带结构的计算。能带理论提供了分析半导体理论问题的基础，促进了半导体学科的发展，并对于当代高度发展的微电子工业作出了奠基性的贡献。

本章中，将着重介绍固体能带理论的基本假定、原理，计算能带的一些近似方法及所得到的带有普遍意义的结果。

6.1 固体能带的形成概述

根据原子理论，单个原子中的电子分布在各稳定的内外层轨道上绕原子核运动，每层轨道状态对应于确定的能量。当电子处于不同轨道时所具有的能量是不连续的，称之为能量的量子化。这些不连续的能量可以借助于能量图上的一系列能级来表示。内层

轨道对应于能量较低的能级，越向外层相应的能量越高，且相邻能级的间隔也越小。根据量子理论，所谓原子中的电子轨道，并不像在经典力学中所描述的那样有一个确定的轨迹，量子化轨道实际上只是说，电子以不同的几率出现在各处，而出现在轨道位置处的几率最大。

当大量的原子相互接近而形成晶体时，由于原子离得很近，每个电子不仅受自身原子核的作用，还受相邻原子核的作用，它的轨道和能量都将有相应的变化。这样任一电子就不再单纯地属于某一个原子，而为各原子所共有，这一特性称为“电子的共有化”。不同轨道的电子共有化程度不同。很明显，离原子核越远的电子受其它原子的影响越大，共有化程度也越高。量子力学可以证明，晶体中电子共有化的结果，使原来每个原子中所具有的能量相同的电子能级，因各原子的相互影响而分裂成为一系列和原来能级很接近的新能级，这些新能级基本上连成一片而形成一个带，称为能带(energy band)，如图 6-1 所示。

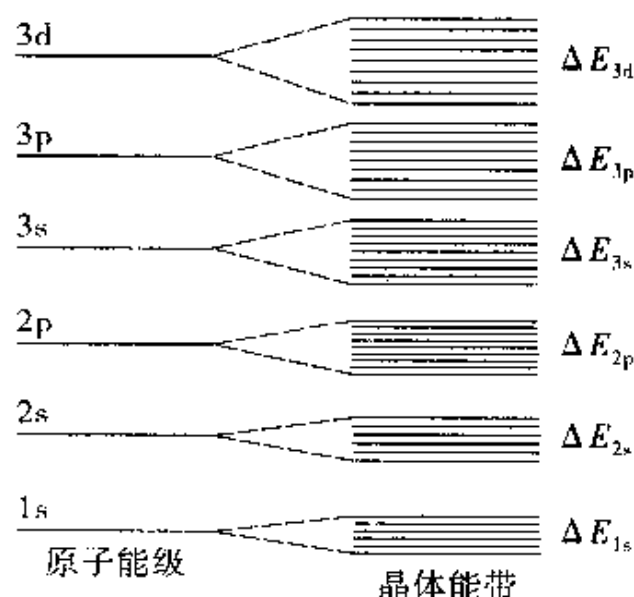


图 6-1 晶体能带的形成

从图中可以看出，能量越低的能带越窄，而能量越高的能带越宽。应当指出，晶体中各能带的宽窄是由晶体的性质决定的，与晶体内包含的原子数 N 没有关系， N 增加，能带中共有化能级

数目增加, 这增加了它们的密集程度。能量低的能带对应于内层电子的能级, 这类电子受本身核束缚较紧, 受其它核的影响较弱, 内层轨道相互重叠较少, 各共有化电子运动状态的能量, 虽说互有区别, 实际上都和原来的原子能级很接近, 故能带很窄。能量高的能带对应于外层电子的能级, 这类电子受本身核束缚较弱, 受其它核的影响较强, 原子的外层电子运动的共有化程度显著, 轨道重叠大, 故能带较宽。

每一个原子能级在晶体中分裂成一个能带, 由于能带中任一能级上都可有电子存在, 所以能带叫做允带(allowed band)。在相邻的能带之间可以有一定的能量间隔, 在这间隔中, 电子不能处于稳定状态, 这实际上形成了一个禁区, 称为禁带(forbidden band)。能带和原子能级之间有时并不存在简单的一一对应的关系, 有时会遇到这种情况, 原子外层能级引起的能带会宽到这样的程度, 以致不同能带之间可以相互发生重叠。

能带中的能级个数决定于组成晶体中的原子数 N , 在一个能带中, 可以容纳的电子数有一上限。每个能带中能容纳的电子数可以根据泡利不相容原理(Pauli's exclusion principle)确定, 它是晶体中原子数 N 和原子能级所能容纳的最多电子数的乘积。例如一个原子的 $1s, 2s$ 等 s 能级最多可容纳两个自旋相反的电子, 由 N 个原子形成晶体后的 $1s, 2s$ 等能带可容纳的电子数显然为 $2N$ 个。同理, 原来为 $2p, 3p$ 等 p 能级可容纳 6 个电子, 形成晶体后的 $2p, 3p$ 等 p 能带可容纳的电子数为 $6N$ 个。一般地说, 由 N 个原子组成的晶体, 对应于副量子数 l 一定的能带中, 最多可容纳的电子数为 $2(2l+1)N$ 个。

在晶体中, 有些能带中的各能级填满了电子, 这些能带称为满带(filled band)。另有一些能带, 只有部分能级被电子占据, 或者全部未被占据, 这些带称为空带(empty band)。一般地说, 原子的内层能级原来就是被电子填满的, 因而在晶体中相应的能带为满带; 原子的外层能级原来就未被电子填满, 或者是空能级, 则相应的晶体中的能带为空带。

6.2 能带理论的基本假设

晶体是由大量电子和原子核组成的多粒子系统，但晶体的许多电子过程仅与外层电子有关，因此，可以将晶体看作由价电子 (valence electron) 及离子实 (ion core) 组成的复杂多体系统。其中离子实是由内层结合能高的芯电子 (core electron) 和原子核构成。电子在离子有规则排列的晶格空间中运动。电子在晶格中运动时，电子在晶格中一方面要受晶格的作用，另一方面电子与电子之间也有相互作用，同时位于格点上的原子也在不停地运动。要了解晶体中的电子状态，必须写出晶体中存在着相互作用的所有离子和电子系统的薛定谔方程。由于晶体中的离子实与电子的数密度通常在 10^{29} m^{-3} 的数量级，这显然是一个复杂的多体问题。对这样一个多体系统直接求解显然是不可能的，因此，需要作一些近似处理 (绝热近似、周期场近似、单电子近似)，将多粒子问题简化为单电子在周期场中运动的问题。晶体中其它所有电荷的影响均可用此单电子的周期势场来概括。所以，能带理论其实是一个近似理论，有时亦称固体的单电子理论 (single electron theory)。

6.2.1 绝热近似

由于电子质量远小于离子实质量，故电子的运动速度远远大于离子实的运动速度。当离子实运动时，电子极易调整它的位置，跟上离子实的运动。但当电子运动时，可近似认为离子实还来不及跟上，保持不动。这样，在讨论电子的运动时，可以认为离子实固定在其瞬时格点位置上，即相应于绝对零度时的情形，从而可把电子的运动与离子实的运动分开成独立的两部分 (退耦)，称为玻恩 - 奥本哈莫近似或称为绝热近似 (adiabatic approximation)。通过绝热近似，把一个多粒子 (电子、离子实) 体系问题简化为一个多电子体系问题。

6.2.2 单电子近似

晶体中的电子很多, 数密度仍然为 10^{29} m^{-3} 的数量级, 多电子体系还是一个很庞大的体系, 直接求解薛定谔方程 (Schrodinger equation) 显然是不可能的, 需要作进一步简化。认为每一个电子都是处于相同的其它电子和离子实所形成的平均势场中运动, 利用该平均场来描写电子之间复杂的相互作用, 多电子问题就简化为单电子问题, 这就是单电子近似 (single electron approximation), 又称为哈特里 (Hartree) - 福克 (Fock) 自洽场近似。

6.2.3 周期场近似

在一般的温度下, 晶格振动的幅度不大, 晶格势场对周期性的偏离很小, 可以近似地认为所有的离子实都处于平衡位置, 假设所有电子及离子实产生的场都具有晶格周期性, 这就是周期场近似 (periodic potential approximation)。所以, 能带论有时被称为周期场理论。

采用以上三个基本近似处理后, 固体能带理论的核心问题就变成求解一个在周期势场中的单电子问题, 使问题大大简化, 并由此得到了一系列与实验相符的重要结果。其基本方程是:

波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (6-1)$$

晶格周期性势场

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6-2)$$

式中, $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ 是格矢。

对一般的晶体周期势能场, 薛定谔能量本征方程 (eigenequation) (6-1) 的分析是比较繁杂的。本章主要对于两种重要的势能场进行分析和简化。一种是晶体势场的周期起伏比较弱, 大多数金属就属于这种情况, 周期势能可以看成是对自由电子情况的微扰 (perturbation), 称为近自由电子近似; 另一种是晶体势场的周期起伏很大, 惰性元素晶体就是这种情况的典型材

料, 晶体中的电子比较紧地束缚于某一原子附近, 周期势场可以看作是对原子势场的微扰, 称为紧束缚近似。

固体能带论的问题实际上仍是一个周期场中波的传播问题。与晶格振动不同的是, 这里的波是德布罗意(de Broglie L)波而不是弹性波, 这里涉及的方程是一个标量方程, 不像晶格振动, 常常涉及张量方程。

6.3 布洛赫定理

6.3.1 布洛赫定理概述

6.3.1.1 布洛赫定理(Bloch theorem)

由上一节的学习可知, 一个在周期势场中的单电子问题的基本方程为

薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (6-3)$$

晶格周期性势场:

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6-4)$$

式中, $\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ 是格矢。

上述定态薛定谔方程的本征函数(eigenfunction) $\Psi(\mathbf{r})$ 具有如下形式:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6-5)$$

式中, \mathbf{k} 是表征电子状态的量子数(quantum number), 称为波矢(wave vector); 波幅 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是一个具有晶格周期性的函数, 满足下列关系:

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6-6)$$

即是说, 周期场中电子的波函数是一个周期性调幅的平面波, 该结论称为布洛赫定理(Bloch's theorem)。

由式(6-5), (6-6)可知, 布洛赫定理也可表述为

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \Psi(\mathbf{r}) \quad (6-7)$$

上式表明, 在一个能量本征态 $\Psi_k(\mathbf{r})$ 中, 当平移晶格矢量 \mathbf{R}_n 时, 波函数只增加了一个位相因子 $e^{ik \cdot \mathbf{R}_n}$ 。

6.3.1.2 布洛赫波与布洛赫电子

通常将式(6-5)表示的这种被周期函数所调幅的平面波, 称为布洛赫函数(Bloch function), 或布洛赫波。平面波 $\Psi_k(\mathbf{r}) = Ae^{ik \cdot \mathbf{r}}$ 显然满足该式, 它是一个特殊的布洛赫函数。而将遵从周期性单电子薛定谔方程的电子, 或用布洛赫函数描述的电子称为布洛赫电子(Bloch electrons)。

布洛赫定理给出了在晶格周期场中运动的单个电子所具有的波函数形式, 它们满足下列等式:

$$\left| \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \right|^2 = \left| \Psi(\mathbf{r}) \right|^2 = \left| u(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (6-8)$$

这说明, 晶格周期场中的电子在各原胞对应点上出现的几率均相同, 电子可以看作是在整个晶体中自由运动的, 这种运动称为电子的共有化运动。

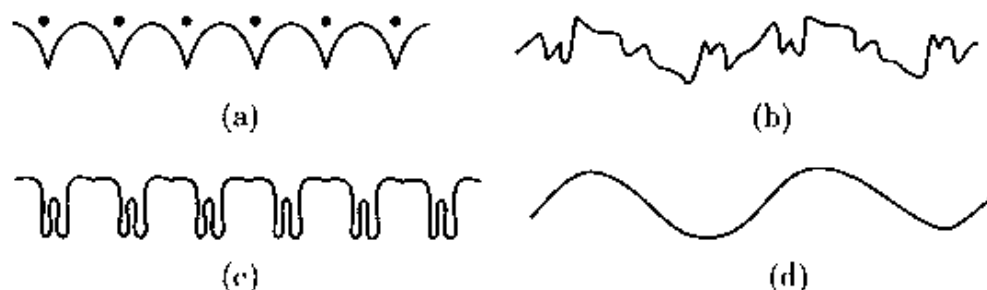


图 6-2 布洛赫波函数示意图

6.3.1.3 布洛赫波示意图

图 6-2 是晶体电子波函数示意图。其中图 6-2a 表示沿着某一列原子方向上, 电子的势能; 图 6-2b 为某一本征态, 其波函数是复数, 这里只画出实数部分; 图 6-2c 表示布洛赫波中周期函数因子; 图 6-2d 表示平面波成分, 也只画出实数部分。

可以认为布洛赫波函数的平面波因子描述了晶体电子共有化运动, 即电子可以在整个晶体中自由运动; 而周期函数因子则描述了电子在原胞中的运动, 它取决于原胞中电子的势场。

6.3.2 布洛赫定理的证明

6.3.2.1 平移算符

晶格势场的周期性反映了晶格的平移对称性, 即晶格平移任意格矢 \mathbf{R}_n 时势场是不变的。为此, 定义平移算符 (displacement operator) $T(\mathbf{R}_n)$ 为

$$T(\mathbf{R}_n)\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (6-9)$$

可以看出, 平移算符作用到波函数上, 使波函数变量从 \mathbf{r} 移动到 $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$ 。

由于平移算符与顺序无关, 不同平移算符之间也是对易的, 且具有下列性质:

$$T(\mathbf{R}_n)T(\mathbf{R}_m) - T(\mathbf{R}_m)T(\mathbf{R}_n) = 0 \quad (6-10)$$

$$T(\mathbf{R}_n)T(\mathbf{R}_m) = T(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) \quad (6-11)$$

式中 $\mathbf{R}_n, \mathbf{R}_m$ 代表不同的正格矢。

由于晶格势能具有晶格对称性, 使得哈密顿算符 (Hamilton operator) H 与平移算符 $T(\mathbf{R}_n)$ 是互相对易的, 即有

$$T(\mathbf{R}_n)H - HT(\mathbf{R}_n) = 0 \quad (6-12)$$

6.3.2.2 证明过程

根据量子力学原理, 两个相互对易的算符必有共同的本征函数。可见, 哈密顿算符的本征函数 $\Psi(\mathbf{r})$ 也是各平移算符的本征函数, 即

$$H(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (6-13)$$

$$T(\mathbf{R}_n)\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \lambda_n(\mathbf{R}_n)\Psi(\mathbf{r}) \quad (6-14)$$

式中 E, λ_n 分别为哈密顿算符 $H(\mathbf{r})$ 与平移算符 $T(\mathbf{R}_n)$ 的本征值 (eigenvalue)。

由于 $\Psi(\mathbf{r})$ 和 $\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \lambda_n\Psi(\mathbf{r})$ 都是 $H(\mathbf{r})$ 的本征函数, 故要求它们满足归一化条件 (normalization condition)。假设 $\Psi(\mathbf{r})$ 已经归一化了, 则应有

$$\int |\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n)|^2 d\xi = |\lambda_n(\mathbf{R}_n)|^2 \quad (6-15)$$

$$\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\xi = 1 \quad (6-16)$$

可得

$$|\lambda_n(\mathbf{R}_n)|^2 = 1 \quad (6-17)$$

根据式(6-10), (6-11), (6-14)可得

$$T(\mathbf{R}_n)T(\mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}) = T(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}) = \lambda_{n+m}(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}) \quad (6-18)$$

$$T(\mathbf{R}_n)T(\mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}) = \lambda_n(\mathbf{R}_n)\lambda_m(\mathbf{R}_m)\Psi(\mathbf{r}) \quad (6-19)$$

比较上述两式, 可得

$$\lambda_{n+m}(\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_m) = \lambda_n(\mathbf{R}_n)\lambda_m(\mathbf{R}_m) \quad (6-20)$$

再结合式(6-17), 可知, 由 $\lambda_n(\mathbf{R}_n)$ 的一般形式为

$$\lambda_n(\mathbf{R}_n) = e^{ik \cdot \mathbf{R}_n} \quad (6-21)$$

代入式(6-14)可得

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{ik \cdot \mathbf{R}_n}\Psi(\mathbf{r}) \quad (6-22)$$

这就是布洛赫定理的第二种表述形式。

显然, 布洛赫函数是由晶体平移对称性直接得出的, 因而是晶体中所有电子波函数所具有的共同形式。从物理上讲, 电子波受到晶体势场的调制, 不同材料的晶体势场只能引起调幅部分 $u_k(\mathbf{r})$ 的不同, 而不会改变布洛赫波的共同形式。

6.3.3 波矢 k 的取值及其物理意义

6.3.3.1 波矢 k 的物理意义

由布洛赫定理可知, 布洛赫函数及其能量本征值都与实矢量 k 有关。由于不同的 k 对应着电子不同的状态, 因此, 称其为布洛赫函数的波矢, 它描述着电子状态的量子数。

在描述自由电子的波函数中, 波矢 k 具有明显的物理意义: $\hbar k$ 是自由电子动量的本征值。同自由电子波函数不同, 由于布洛赫函数不是动量的本征函数, 而是晶格周期场中电子能量的本征函数, 因此, $\hbar k$ 不是晶格电子的真实动量, 它只是一个具有动量量纲的量。在研究电子在外场作用下的运动, 以及研究电子与声子、光子的相互作用时, 将会发现 $\hbar k$ 起着动量的作用, 所以, $\hbar k$ 通常被称为电子的“准动量”(quasimomentum)或“晶体动量”(crystal momentum)。

6.3.3.2 波矢 k 的取值

在晶格周期场中电子可能的本征态, 即 k 的取值, 由边界条件确定。我们仍然选择周期性边界条件: 假设在有限晶体之外还有无穷多个完全相同的晶体, 它们相互平行地堆积充满整个空间, 并且各块晶体内相应位置上的电子状态相同。

把周期性边界条件用正格矢基矢 $\mathbf{a}_i (i=1, 2, 3)$ 来表示。设有限晶体沿 3 个基矢方向晶体原胞数为 N_1, N_2, N_3 , 晶体的总原胞数为 $N = N_1 N_2 N_3$, 周期性边界条件写成

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \Psi(\mathbf{r}) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (6-23)$$

将式(6-5)代入上式得

$$\Psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = e^{i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i} \Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r}) \quad (6-24)$$

这要求

$$e^{i\mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i} = 1 \quad \text{或} \quad \mathbf{k} \cdot N_i \mathbf{a}_i = 2\pi l_i (l_i \text{ 为整数}) \quad (6-25)$$

将波矢 \mathbf{k} 用相应的倒格子基矢 $\mathbf{b}_i (i=1, 2, 3)$ 表示, 即

$$\mathbf{k} = \tau_1 \mathbf{b}_1 + \tau_2 \mathbf{b}_2 + \tau_3 \mathbf{b}_3 \quad (6-26)$$

将式(6-25)代入式(6-24), 并利用正、倒格子基矢之间的正交关系可得

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (6-27)$$

可见, 满足周期性边界条件的布洛赫波的波矢也只能取一些分立值, 波矢 \mathbf{k} 在倒易空间中是均匀分布的。一个分立的波矢量(每一个状态点)在波矢量空间中所占的体积为

$$\Delta \mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{\Omega^*}{N} \quad (6-28)$$

式中 Ω^* 为倒格子原胞体积。由于一个布里渊区的体积刚好等于倒格子原胞的体积, 所以, 在一个布里渊区中共有 N 个分立的波矢, 可容纳 $2N$ 个电子(N 为晶体的原胞数)。

6.4 能带及其图示

6.4.1 能带 (energy bands)

由于布洛赫波函数振幅部分的因子 $u_k(\mathbf{r})$ 具有周期性, 则在倒格子空间中, $u_k(\mathbf{r})$ 可以展开成傅里叶级数形式:

$$u_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}_h) e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}} \quad (6-29)$$

式中: \mathbf{G}_h 为任意倒格子矢量; $C(\mathbf{G}_h)$ 是波矢为 \mathbf{G}_h 的傅里叶分量的系数; 由其逆变换决定:

$$C(\mathbf{G}_h) = \int_{\Omega} u_k(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}} d\tau \quad (6-30)$$

其中 Ω 只为正格子原胞的体积。布洛赫波函数进一步可以写成

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}_h) e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h) \cdot \mathbf{r}} \quad (6-31)$$

上式表明, 波矢为 \mathbf{k} 的布洛赫波可以看成是一系列平面波叠加而成的。这些平面波的波矢量的差值刚好是一些倒格子矢量。由于布洛赫波具有这一性质, 使得波矢相差某一倒格矢的两个布洛赫波是完全等效的。令 \mathbf{G}_m 表示某一倒格矢, Ψ_k 和 $\Psi_{k+\mathbf{G}_m}$ 分别表示两个波矢相差 \mathbf{G}_m 的布洛赫波, 把它们展开成平面波:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h) \cdot \mathbf{r}} \quad (6-32)$$

$$\psi_{k+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h + \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{h}} C(\mathbf{G}'_h) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h) \cdot \mathbf{r}} \quad (6-33)$$

可见, 这两个布洛赫波由同样的平面波分量组成, 只是叠加的顺序不同而已。当把它们代入薛定谔方程来确定各展开式的系数时, 得到的方程组是完全相同的, 因此, 得到的能量本征值也完全相同。若用量子数 n 表示第 n 个能量本征值, 记为 $E_n(\mathbf{k})$, 对应的本征态记为 $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 则有

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (6-34)$$

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (6-35)$$

上面的式子表明, 周期场中运动的电子, 其能量和波函数在倒空间中具有周期性, 周期为倒格子矢量。当 n 值确定时, $E_n(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的周期函数, 本征能量包含着由不同 \mathbf{k} 取值所对应的许多能级, 这些能级只能在一定范围内变化, 有能量的上、下界, 从而构成一能带。不同的 n 值代表不同的能带, 量子数 n 称为带指数, 用来标志不同的能带。

6.4.2 能带的性质

(1) 对于第 n 个能带, 其能量与波函数在 \mathbf{k} 空间均具有对称性, 即

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (6-36)$$

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \psi_{n,-\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (6-37)$$

(2) 能量与波函数都是 \mathbf{k} 的周期函数, 在倒易空间具有倒格子的周期性, 即相差一个倒格子的两个状态是等价的状态, 如上述式(6-34), (6-35)所示。

(3) 由于布洛赫函数在倒易空间具有与倒格矢相同的周期性, 即第 n 个能带波矢为 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ 的电子态与波矢为 \mathbf{k} 的电子态相同。为了建立 \mathbf{k} 与电子状态的一一对应关系, 可以把 \mathbf{k} 的取值范围限制在 \mathbf{k} 空间中的一个区域内, 它应该是 \mathbf{k} 空间的一个最小重复单元, 区域内全部波矢 \mathbf{k} 代表了晶体中单电子第 n 个能带上所有的波矢量是实数的电子态。这个区域外波矢都可以通过平移一个倒格矢而在该区域内找到一个等价的状态点, 通常这个区域被限制在倒格子的威格纳元胞内, 即简约布里渊区内(reduced Brillouin zone)。

设倒格矢的基矢为 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$, 第一布里渊区的体积为 $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$, 将 \mathbf{k} 限制在第一布里渊区, 即

$$\begin{cases} -\frac{\mathbf{b}_1}{2} < \mathbf{k}_1 \leq \frac{\mathbf{b}_1}{2} \\ -\frac{\mathbf{b}_2}{2} < \mathbf{k}_2 \leq \frac{\mathbf{b}_2}{2} \\ -\frac{\mathbf{b}_3}{2} < \mathbf{k}_3 \leq \frac{\mathbf{b}_3}{2} \end{cases} \quad (6-38)$$

将式(6-38)代入式(6-27)可得

$$-\frac{N_i}{2} < l_i \leq \frac{N_i}{2} \quad (i=1, 2, 3) \quad (6-39)$$

式中: N_i 表示沿正格矢 3 个基矢 \mathbf{a}_i ($i=1, 2, 3$) 方向的原胞总数; l_i 共有 N_i 个不同的取值, 即波矢代表点的数目共有 $N = N_1 N_2 N_3$ 个。这里 N 是晶体所含的原胞数目。

因此, 可以得到一个重要结论: 在每一个能带中共有 N 个不同的电子态, 考虑到电子的自旋后, 每个能带共有 $2N$ 个电子态。

6.4.3 能带的图示

由于能带结构式(6-34)在倒格子空间具有周期性, 通常用三种简单的图示方法来表示晶体的能带结构。

6.4.3.1 简约能区图

由于 $E(\mathbf{k})$ 是以 $2\pi/a$ (即布里渊区大小) 为周期的周期函数, 故可以把能带约化到简约布里渊区, 即 $\left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ 的波矢范围内来表达。这样 \mathbf{k} 为简约波矢, 即 \mathbf{k} 被限制在第一布里渊区, 如图 6-3a 所示, 称为简约能区图(reduced zone scheme)。此时, $E(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的多值函数, 对应每一个 \mathbf{k} 值, 各能带都有一个相应的能量值 $E_1(\mathbf{k})$, $E_2(\mathbf{k})$, $E_3(\mathbf{k})$, \dots , 因此, 每一个能带都可以在第一布里渊区中表示出来。这种表示的特点是在简约布里渊区表示出所有能带, 因而可以看出能带结构的全貌, 而且图形紧凑, 是表示能带结构最常用的图示方法。

6.4.3.2 扩展能区图

按照能量的高低, 将不同的能带绘于 \mathbf{k} 空间中不同的布里渊区内, 即在第一布里渊区画第一能带, 在第二布里渊区画第二能带, \dots , 称为扩展能区图(extended zone scheme), 如图 6-3b 所示。其特点是将能量 $E(\mathbf{k})$ 用 \mathbf{k} 的单值函数表示出来。

6.4.3.3 周期能区图

以简约能区图的每个能带为重复单元, 在 \mathbf{k} 空间的各个布里

渊区中做周期性的重复, 重现全能带图样, 称为周期能区图(repeated zone scheme), 如图 6-3c 所示。其特点是在每个布里渊区内表示出所有能带, 构成 k 空间内 $E_n(k)$ 的完整图像。

能带的三种图式是能带的三种不同表示形式, 各自突出了某一方面的性质, 三种图式实质上是等价的。从以上三种能带结构的一维图示中可以看到, 每个能量本征值都在一定范围变化。我们把能量最低的能带称为第一能带, 上面的依次称为第二能带, 第三能带等。相邻能带之间的能量值是不会出现的, 这个范围称为禁带。

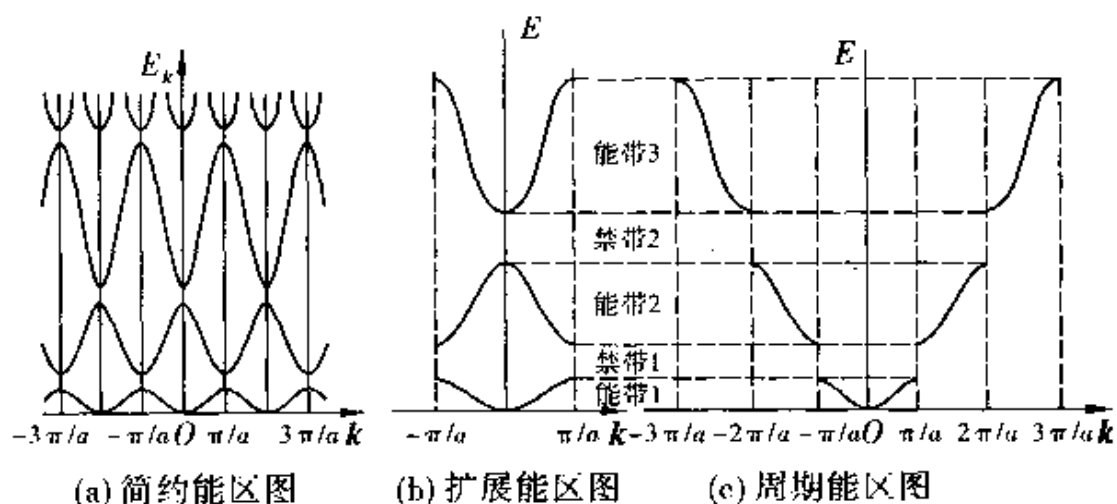


图 6-3 三种简单的能带图示方法

6.5 能带计算的一般步骤

在前面的学习中已经知道, 在绝热近似和单电子近似下, 周期场中电子的状态可用布洛赫波来描述。但是, 布洛赫波只表明晶体中电子状态的一般性质, 并没有给出具体的波函数。利用布洛赫定理和周期场的具体形式, 求出晶体中电子的波函数和能带仍然是一个很复杂的问题。能带计算是固体物理学中一个重要的内容, 自能带理论建立以来, 在对晶体的能带结构研究的过程中, 发展了多种能带计算的方法, 例如, 准经典近似方法以及对应于电子结构的两种极端情形的方法: 平面波方法(近自由电子

近似：把晶体电子视为近自由电子)、紧束缚方法(紧束缚近似：假设电子被一个原子核约束较紧，只能在该原子核周围运动)等。虽然不同方法采取的近似方法不一样，但能带计算过程具有相似的步骤。

首先，要选取某个适当的具有布洛赫波形式的函数集，要求布洛赫波形式的函数集具有正交性和完备性。这个函数集的选取依赖于所选取的模型。如最基本、最常用的平面波方法，所选取的函数集是一系列波矢相差倒格矢整数倍的平面波。所依赖的模型是假定电子的势能比动能小得多，而且势能不随位置的变化而变化的近自由电子近似。

然后，将电子的波函数在所选取的函数集中展开，其展开式中有一组待定的展开系数，将展开后的电子的波函数代入薛定谔方程；利用函数集中各基函数间的正交性，可以得到一组各展开系数满足的久期方程。

求解久期方程组。这个久期方程组是一组齐次方程，由齐次方程组有解条件(即系数行列式为零)可求出电子能量的本征值(也称色散关系)。得出了电子能量的本征值也就是揭示出了系统中电子的能带结构。知道了晶体中电子的能带结构，也就知道了晶体中电子所处的状态，这一步是能带计算的关键所在。

最后，把能量本征值代回久期方程得出波函数的各展开系数，并加以讨论。

6.6 近自由电子近似

对于晶体中周期场较弱的情况，由于周期场的周期性起伏很弱，作为零级近似，可以用势场的平均值代替晶格势场。如进一步讨论，可以将它看成是对自由电子情况稳定势场的微扰，此时晶体中的价电子行为就很接近自由电子的状态，故称为近自由电子近似(nearly-free-electron approximation)，或称为弱周期势近似。这个模型可以作为一些简单金属(如Na, K, Al等)价电子的粗略近似，它虽然简单，却能给出周期场中运动电子本征态的

一些最基本特点。

6.6.1 一维非简并情况

为方便起见,我们先处理一维晶格的情况。设由 N 个原子组成的一维晶格,基矢为 ai ,则倒格矢 $b = (2\pi/a)i$ 。晶体的周期势能可以表示为

$$V(x) = V(x+a) \quad (6-40)$$

式中 a 是晶体常数。晶体电子的哈密顿算符为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad (6-41)$$

能量本征方程为

$$H\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6-42)$$

对于晶体势场的周期起伏比较弱的情况,将晶体的周期势场进行傅里叶级数(Fourier series)展开:

$$V(x) = \sum_n V_n e^{iG_n x} = V_0 + \Delta V \quad (6-43)$$

式中: $|G_n| = |nb| = n \frac{2\pi}{a}$; V_0 是 $n=0$ 的常数项,它等于势场的平均值; $\Delta V = \sum_{n \neq 0} V_n e^{iG_n x}$ 是晶体势场的周期起伏。

晶体电子的能量本征方程可以写为

$$(H_0 + \Delta V)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (6-44)$$

其中

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \quad (6-45)$$

称为零级哈密顿量。 ΔV 是一小量,可以作为微扰处理。选取能量的零点使 $V_0=0$,则零级方程 $H_0\Psi_k^0 = E_k^0\Psi_k^0$ 相应的能量本征值为

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6-46)$$

其相应的归一化本征函数是平面波:

$$\Psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (6-47)$$

晶体电子能量本征值的一级修正值, 亦即一级微扰项为

$$E_k^{(1)} = \langle k' | \Delta V | k \rangle = \int \psi_k^{0*} [V(x) - V_0] \psi_k^0 dx = 0 \quad (6-48)$$

晶体电子能量本征值的二级修正值, 亦即二级微扰项为

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}', \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \quad (6-49)$$

这里, 求和符号中不包含 $k' = k$ 项。式中微扰矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle k' | \Delta V | k \rangle &= \langle k' | V(x) | k \rangle \\ &= \frac{1}{L} \int_0^L e^{-i(k'-k)x} \sum_n V_n e^{inbx} dx = \sum_n V_n \delta_{(k'-k), nb} \end{aligned} \quad (6-50)$$

只有当

$$k' = k + nb \quad (6-51)$$

时, 微扰矩阵元才不为零。所以

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}', \frac{\left| \sum_n V_n \delta_{(k'-k), nb} \right|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} = \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k + nb)^2} \quad (6-52)$$

所以, 晶体电子能量可以写成

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k + nb)^2} \quad (6-53)$$

计入微扰项以后, 晶体电子的波函数可以写成

$$\Psi_k(x) = \Psi_k^0(x) + \sum_{k'}', \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \Psi_{k'}^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u(x) \quad (6-54)$$

式中

$$u(x) = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2m V_n^* e^{-i \frac{2n\pi}{a} x}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + nb)^2} \quad (6-55)$$

容易证明, $u(x)$ 是晶格的周期函数。所以, 把势能随坐标变

化的部分当做微扰项求得的近似波函数，也满足布洛赫定理。这种波函数由两部分叠加而成：

第一部分是波矢为 k 行进的平面波 $\frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ ；

第二部分是该平面波受周期场作用而产生的散射波，其因子 $\frac{2mV_{-n}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + nb)^2}$ 代表有关散射波成分的振幅。

在一般情况下，各原子所产生的散射波位相之间没有任何关系，彼此相互抵消，周期场对前进的平面波影响不大，散射波各种成分的振幅较小。此时微扰处理方法完全适用。但是，如果由相邻原子所产生的散射波成分（即反射波）有相同的位相，则情况就大不一样。如果前进的平面波波长正好满足条件 $2a = n\lambda$ 时，两个相邻原子的反射波就会产生相同的位相，它们将相互加强，使前进的平面波受到很大的干涉。显然，当 $k^2 = (k + nb)^2$ ，即

$$k = -n \frac{b}{2} = -n \frac{\pi}{a} \quad (6-56)$$

时， $E_k^{(2)}$ 趋于无穷大， n 是任意的一个非零常数。这说明，非简并微扰计算对于这些波矢状态不适用。而特殊波矢条件 $2a = n\lambda$ ，用波长表示为 $\lambda = \frac{2a}{n}$ ，这就是布拉格反射条件 $2a \sin \theta = n\lambda$ 在正入射情况下的结果。下面用简并微扰方法，计算这些状态及其附近状态的能量修正。

6.6.2 一维简并微扰情况

当 $k^2 = (k + nb)^2$ 时，即 $k = -n \frac{\pi}{a}$ 以及 $k' = n \frac{\pi}{a}$ 时，由于 $E_k^0 = E_{k'}^0$ ，会导致晶体电子波函数 Ψ_k 及能量 E_k 发散，非简并微扰计算方法不再适用。从量子力学可知，此时一个能量对应两个状态，是简并态的情况，必须用简并微扰方法来处理。

如果认为 $\Psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 是前进的平面波，则 $\Psi_{k'}^0 = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$ 即为布

拉格反射波。此时，零级近似波函数将不是 Ψ_k^0 或 $\Psi_{k'}^0$ ，而是两者的线性组合：

$$\psi^0 = A\psi_k^0 + B\psi_{k'}^0 = A \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + B \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x} \quad (6-57)$$

注意到 $H_0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0$ 和 $H_0\psi_{k'}^0 = E_{k'}^0\psi_{k'}^0$ ，将零级近似波函数 ψ^0 代入能量本征方程式(6-44)，得到

$$A(E_k^0 - E + \Delta V)\psi_k^0 + B(E_{k'}^0 - E + \Delta V)\psi_{k'}^0 = 0 \quad (6-58)$$

上式分别乘以 ψ_k^{0*} 和 $\psi_{k'}^{0*}$ 并积分，得到

$$(E_k^0 - E)A + V_n^* B = 0 \quad (6-59)$$

$$V_n A + (E_{k'}^0 - E)B = 0 \quad (6-60)$$

其中用到 $\langle k' | \Delta V | k \rangle = 0$ 和 $\langle k' | \Delta V | k \rangle = V_n$ 。作为 A 和 B 的线性齐次方程组，有非零解的条件是系数行列式为零，即

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6-61)$$

由此得到能量本征值

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[(E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right] \quad (6-62)$$

下面具体讨论上式的一些取值：

(1) $|E_k^0 - E_{k'}^0| \gg |V_n|$ ，上式近似为

$$E_{\pm} = \begin{cases} E_{k'}^0 + \frac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \\ E_k^0 - \frac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \end{cases} \quad (6-63)$$

其中假设了 $E_{k'}^0 > E_k^0$ 。这属于 k 值与 $n \frac{\pi}{a}$ 或布里渊区边界相距较远的情况，周期场使电子能量产生一个小的修正量，此时晶体电子能量与自由电子能量相差无几。

(2) $|E_k^0 - E_{k'}^0| \ll |V_n|$ 。这表示 k 很接近式(6-56)给出的状态 $k = -n \frac{b}{2} = -n \frac{\pi}{a}$ ，这属于布里渊区边界附近的情况，在这时能量本征值近似为

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_k^0 + E_{k'}^0) \pm |V_n| \quad (6-64)$$

当 $E_{k'}^0 = E_k^0$ 时, 有

$$E_{\pm} = \begin{cases} E_k^0 + |V_n| \\ E_k^0 - |V_n| \end{cases} \quad (6-65)$$

其中, V_n 是晶体的周期势场 $V(x)$ 的傅里叶展开级数的第 n 个展开系数。

6.6.3 能带和带隙

经过微扰理论(perturbation theory)分析计算, 得到周期微扰 $\Delta V(x) = \Delta V(x+a)$ 作用下, 电子的能量与波矢在布里渊区边界

$$k = \frac{1}{2} G_n = \frac{n\pi}{a} \quad (6-66)$$

处, 发生分裂、产生能隙, 其中 $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ 如图 6-4 所示。

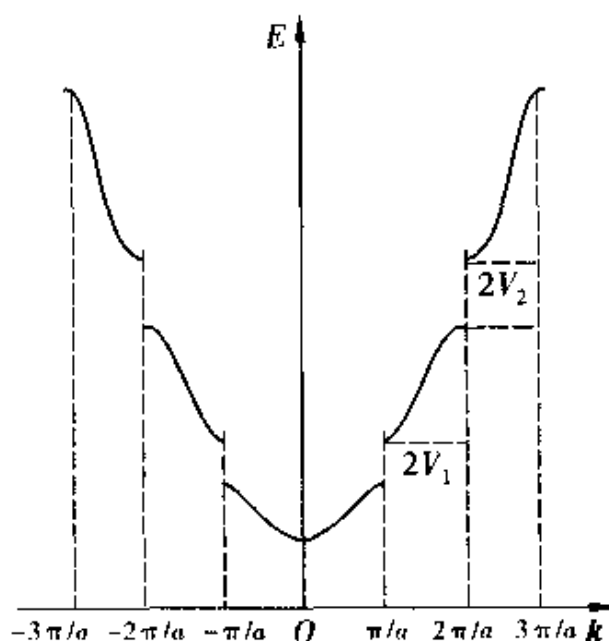


图 6-4 在布里渊区附近能带的能量

能量高的部分 E_+ 要按照式(6-65)上升, 能量低的部分 E_-

要按照式(6-65)下降,于是在布里渊区边界处,出现 $\Delta E_n = E_+ - E_- = 2|V_n|$ 的能量间隔或能隙宽度。在此能隙内的能量不为电子所占有,故将它称为禁带。显然,在近自由电子近似下,周期势场中的晶体电子的能量,具有能带结构,禁带的出现是电子在周期势场中运动的结果。

禁带形成的物理机制可以这样来理解:当电子的波矢离布里渊区边界较远时,波函数用非简并情况下的式(6-54)来表示。正如前面已经讲过的,这个函数的第一项为入射波,第二项为散射波的组合。此时散射波的幅度都很小,对入射波的干扰甚小,于是电子态和自由电子接近。但如果入射的自由电子的波矢接近布里渊区边界 $n \frac{\pi}{a}$, 与此波矢相差为倒格矢 $2n \frac{\pi}{a}$ 的散射波振幅就很大,它们与入射波干涉会形成驻波,这正如式(6-56)所示。其中 ψ_k^0 就代表这一大振幅的散射波,这就使具有这样能量的电子波不能进入晶体,不会在晶体中存在,因此在自由准连续的电子能谱中形成禁带。事实上,由 $k = n \frac{\pi}{a}$ 和 $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (此时 λ 为电子波长)可以得到 $2a = n\lambda$ 。这正是一维布拉格全反射条件:相邻原子的背向散射波干涉相长,使入射波遭到全反射而不能进入晶体内部。

6.7 紧束缚近似

上节所述及的自由电子近似,是认为晶体势场在晶体中大部分空间都接近常数,只是在原子核附近有小的起伏,故电子受原子的束缚较弱,其行为就较接近不受束缚的自由电子。因此,近自由电子近似比较适用于价电子,特别是金属中的价电子。如果电子受原子核束缚较强,且原子之间的相互作用因原子间距较大等原因而较弱,比如内壳层电子及绝缘体中的价电子,此时晶体中的电子就不像弱束缚情况的近自由电子,而更接近束缚在各孤立原子附近的电子。这样,近自由电子近似就不再适用,而应采

用一种新的方法——紧束缚近似(tight-binding approximation)。

6.7.1 原子轨道线性组合 (Linear Combination of Atomic Orbital's 简称 LCAO)

紧束缚近似的出发点是：电子在一个原子附近时，将主要受该原子势场作用，其它原子势场因原子间相互作用较弱而可视为微扰作用。此时，晶体中电子的波函数就不能用自由电子波函数，而应用所有原子的电子波函数(即自由原子波函数)的线性组合来表示。

对于晶体势场的周期起伏很强的情况，晶体中的电子比较紧地束缚于某一原子附近，这时，晶体的周期势场式(6-2)可以写为

$$V(\mathbf{r}) = V^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) + V' \quad (6-67)$$

其中， $V^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是第 m 个原子的电子势场， $V' = V(\mathbf{r}) - V^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是晶体中其它原子提供的势场。

晶体电子的波函数可写为布洛赫和

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (6-68)$$

式中， $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ 是晶体中第 m 个原子的位矢。在紧束缚的情况下， $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 就是第 m 个原子的电子波函数。

晶体电子的能量本征方程可以写为

$$(\mathbf{H}_0 + V') \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (6-69)$$

其中

$$\mathbf{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (6-70)$$

是孤立原子的哈密顿算符， V' 相对于 $V^m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 是一小量，可以作为微扰。

零级近似的晶体电子的能量本征值方程，就是孤立原子的能量本征方程

$$\mathbf{H}_0 \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E^m \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (6-71)$$

其中， E^m 是孤立原子中的电子能级。

6.7.2 能带结构 (energy band structure)

下面具体求解晶体电子的能量本征值方程。将晶体电子的波函数布洛赫和代入方程, 得到

$$\begin{aligned} & \sum_m e^{ik \cdot R_m} [E^{at} + V(r) - V^{at}(r - R_m)] \Phi(r - R_m) \\ &= E \sum_m e^{ik \cdot R_m} \Phi(r - R_m) \end{aligned} \quad (6-72)$$

紧束缚近似适用的条件要求原子间距较 Φ_m 态的轨道大得多, 这样, 不同原子的 Φ_m 重叠很小, 从而有

$$\int \Psi_i^*(r - R_m) \Psi_i(r - R_n) d\mathbf{r} = \delta_{mn}$$

在方程两边同时乘以 $\Phi^*(r - R_n)$, 再在全实空间积分, 得到

$$\begin{aligned} & \sum_m e^{ik \cdot R_m} \left\{ E^{at} \delta_{nm} + \int \Phi^*(r - R_n) [V(r) - V^{at}(r - R_m)] \Phi(r - R_m) d\mathbf{r} \right\} \\ &= E e^{ik \cdot R_n} \end{aligned} \quad (6-73)$$

即

$$\begin{aligned} E - E^{at} &= \sum_m e^{ik \cdot (R_m - R_n)} \int \Phi^*(r - R_n) [V(r) - V^{at}(r - R_m)] \cdot \\ & \quad \Phi(r - R_m) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6-74)$$

上式中的积分项被称为交叠积分。为便于讨论, 引入新的积分变量 $R_l = R_m - R_n$, 上式改写为

$$E - E^{at} = \sum_m e^{ik \cdot R_l} \int \Phi^*(\xi - R_l) [V(\xi) - V^{at}(\xi)] \Phi(\xi) d\xi \quad (6-75)$$

得到紧束缚近似下, 晶体电子的能量表达式为

$$E(k) = E^{at} - J_0 - \sum_{R_l}^{nm} J(R_l) e^{ik \cdot R_l} \quad (6-76)$$

可以看出, 晶体中作公有化运动的电子的能量的本征值, 是在自由(或孤立)原子能级 E^{at} 上加一修正项。修正项(上式的第二、三项)的大小取决于交叠积分 $J(R_l)$, 而交叠积分的大小又与原子间距 $R_l = R_m - R_n$ 有关。

其中

$$J_0 = - \int \Phi^*(\xi) [V(\xi) - V^{\text{av}}(\xi)] \Phi(\xi) d(\xi) \quad (6-77)$$

$$J(\mathbf{R}_l) = - \int \Phi^*(\xi - \mathbf{R}_l) [V(\xi) - V^{\text{av}}(\xi)] \Phi(\xi) d\xi \quad (6-78)$$

J_0 表示 $\mathbf{R}_l = 0$ 时交叠最完全的积分。由于交叠积分即相互作用只有最近邻是主要的，所以在取和中只取最近邻项 (nearest neighbour, nn)，而把其它次要项略去。

由前面的学习知道，由于有限晶体边界条件的限制，在波矢空间中， \mathbf{k} 的取值是有限的，为晶体的原胞数 N ，这样，由式(6-76)表示的晶体能量就构成一个准连续的能带。

对于 s 态电子，与最近邻各原子的电子波函数的交叠积分完全一样，记 $J_l = J(\mathbf{R}_l)$ ，上式简化为

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s^{\text{av}} - J_0 - J_1 \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (6-79)$$

能带决定于最近邻 (nearest neighbour) 各原子的位矢，即决定于具体的晶体结构。

对于简立方晶格的 s 态电子，易得

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s^{\text{av}} - J_0 - 2J_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (6-80)$$

能带宽度 $W = 12J_1$ 。

对于一维单原子链，有

$$E_s(\mathbf{k}) = E_s^{\text{av}} - J_0 - 2J_1 \cos ka \quad (6-81)$$

或写为

$$E_s(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{W}{2}(1 - \cos ka) \quad (6-82)$$

其中， $E_0 = E_s^{\text{av}} - J_0 - 2J_1$ 为能带低的能量， $W = 4J_1$ 为能带宽度。

【例 1】试证明：如只计及最近邻的相互作用，用紧束缚方法导出的简单立方晶体中的 s 态电子的能带为： $E(\mathbf{k}) = E_0 - A - 2J(\cos 2\pi a k_x + \cos 2\pi a k_y + \cos 2\pi a k_z)$ ，并求能带的宽度。

解 若只计及最近邻的相互作用，用紧束缚近似方法处理晶体中 s 态电子所得结果为

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - A - \sum_{\mathbf{R}_n}^{\text{最近邻}} e^{i2\pi\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_0 - \mathbf{R}_n)} J_{nn}$$

式中 \mathbf{R}_0 和 \mathbf{R}_n 分别是参考原子及其最近邻的位矢。在简单立方晶格中, 有 6 个最近邻。如选取 $\mathbf{R}_0 = 0$, 即以参考原子为坐标原点, 则这 6 个最近邻的坐标为

$$a(1, 0, 0), a(\bar{1}, 0, 0)$$

$$a(0, 1, 0), a(0, \bar{1}, 0)$$

$$a(0, 0, 1), a(0, 0, \bar{1})$$

这里 a 是晶格常数。对于 s 态电子, 交迭积分对各个最近邻都相等, 令 $J_{nn} = -J$, 则得

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= E_0 - A - J(e^{i2\pi ak_x} + e^{-i2\pi ak_x} + e^{i2\pi ak_y} + e^{-i2\pi ak_y} + e^{i2\pi ak_z} + e^{-i2\pi ak_z}) \\ &= E_0 - A - 2J(\cos 2\pi ak_x + \cos 2\pi ak_y + \cos 2\pi ak_z) \end{aligned}$$

在能带底处, $k_x = k_y = k_z = 0$, 对应的能量有最小值为

$$E_{\min} = E_0 - A - 6J$$

在能带顶处, $k_x = k_y = k_z = \pm 1/2a$, 对应的能量有最大值为

$$E_{\max} = E_0 - A + 6J$$

因此, 能带的宽度为

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 12J$$

6.8 准经典近似

只要了解了固体中电子的本征值, 就可根据统计物理的一般原理, 研究诸如电子比热容和热激发等与电子统计有关的问题; 了解了电子的本征值和本征态, 就能分析包括光吸收和电子散射在内的各种涉及电子的量子跃迁问题。前面讨论电子在晶体周期势场中运动的本征态(布洛赫波)和本征值(能带 $E_n(\mathbf{k})$), 就是为了研究各种有关晶体电子运动的问题。

还有一类重要的问题是研究晶体中的布洛赫电子在外场中的运动规律。这个外场可以是外加的电场、磁场、掺入晶体的杂质势场等。如果从量子力学出发, 求解有周期势场和外加场的薛定

滞方程，在数学上是很复杂和困难的。即使认为外加场比周期场弱得多，可用微扰理论近似求解，运动过程的图像也远不像经典过程那样直观。因为按照能带论的结果，布洛赫电子的波函数是非局域的，电子出现在任何原胞中等价位置上的几率相等，难以想象电子从晶体的某一个位置迁移到另一个位置。

我们可以利用布洛赫波的波动属性，把波矢在一个很小范围内变化的布洛赫波叠加起来，形成一个“波包”(wave packet)。用波包描述的电子在空间的分布不再具有晶格周期性，而是在某一范围内出现的几率较大。在一定条件下，把布洛赫电子等价于某种波包的运动，引入波包可以解决布洛赫电子在晶体中的位置问题，波包的群速度可以代表电子在 r 空间的平均速度，从而把布洛赫波当成准经典粒子，这种近似在物理上直观，在数学上也简便。外场引起布洛赫电子状态的变化，通过引入有效质量和准动量，也可简单表示为经典力学形式。这种把布洛赫电子作为准经典粒子的近似处理方法叫准经典近似(semi-classical approximation)。本节将用准经典近似讨论布洛赫电子在外场中的运动问题。

6.8.1 晶体中电子的速度

6.8.1.1 布洛赫电子的速度

以一维晶体为例，设电子占有的空间范围为 Δx ，据测不准关系 $\Delta x \cdot \Delta P = \Delta x \cdot \hbar \Delta k \sim \hbar$ ，则晶体电子波矢的变化范围为

$$\Delta k \approx \frac{2\pi}{\Delta x} \quad (6-83)$$

电子的粒子性可以由波矢相近的许多布洛赫波的叠加来表示。这些由波矢不同的布洛赫波叠加而成的局限在一定空间的波叫波包。作为粒子的电子运动的平均速度就是波包的群速度。从波动学知道，一维波包的群速度大小为

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (6-84)$$

据爱因斯坦关系 $E = \hbar \omega$ ，可得布洛赫电子的平均速度大小为

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (6-85)$$

可以看出, 该式也是布洛赫电子能量传播的速度。推广到三维晶体的情况, 布洛赫电子的平均速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (6-86)$$

此式对能带内的任何一个电子都适用。

6.8.1.2 准经典近似的条件

由于布洛赫波有色散, 一个稳定的波包所包含的波矢范围 $\Delta \mathbf{k}$ 应是一个很小的量。布洛赫波有独立物理意义的波矢是被限制在简约布里渊区内, 因此, 波包中波矢的变化范围 $\Delta \mathbf{k}$ 应远小于布里渊区的尺度。即

$$\Delta k < \frac{2\pi}{a} \quad (6-87)$$

由式(6-83)可得

$$\Delta x > a \quad (6-88)$$

这表明, 如果波包的大小比原胞的尺度大得多, 晶体中电子的运动就可用波包的运动规律来描述, 即波包中心的位置相当于粒子的位置, 波包移动的速度(群速度)等于粒子处于波包中心的状态所具有的平均速度。对于输运现象, 只有当电子平均自由程远大于原胞尺度的情况下, 才能将电子看成是一个准经典粒子, 用波包来描述电子的运动。

6.8.1.3 布洛赫电子速度的性质

式(6-86)表明, 平均电子速度仅与能量 $E_n(\mathbf{k})$ 和波矢 \mathbf{k} 有关, 对时间和空间而言, 它是常数, 因此平均速度将永远保持不变而不会衰减。这意味着, 电子不会被晶体中静止的原子所散射, 严格周期性晶体的电阻率为零。

根据式(6-86), 只要知道了电子的能量 $E_n(\mathbf{k})$, 就可来确定晶体电子的平均速度。由于电子能量是 \mathbf{k} 的偶函数, 即 $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, 故可推导出晶体电子速度是 \mathbf{k} 的奇函数, 即

$$v(\mathbf{k}) = v(-\mathbf{k}) \quad (6-89)$$

晶体电子速度的这个性质对解释晶体的导电性起了重要作用。

从式(6-86)还可看出,晶体中电子的平均速度取决于能带结构在 k 空间的变化率。可以作如下的估计:对某一个晶体,波矢的变化范围 Δk 对所有能带都是一样的,即等于布里渊区的尺度,但对能量高的外壳层能带,由于能带宽度大,能量的变化范围 ΔE 就大于内壳层电子,所有电子在外壳层能带的速度远高于在内壳层能带的速度。

以一维为例,图6-5a和b分别给出了 $E_n(k)$, $v(k)$ 在简约布里渊区中随 k 变化的曲线。

由图6-5可知,在能带底(band bottom)和能带顶(band top), $E(k)$ 取极值,则电子速度为零。而在 $d^2E/dk^2 = 0$ 处电子速度取极大值,此即为图中的拐点。假设在 $k=0$ 附近的电子,在电场 E 作用下被加速,波矢 k 会如金属自由电子论中一样按 $\Delta k = -\frac{eE\tau}{\hbar}$ 一样变化。当 k 值达到 C 点,电子平均速度最大;再增加超过 C 点,会出现负微分电导即负阻效应(negative resistance

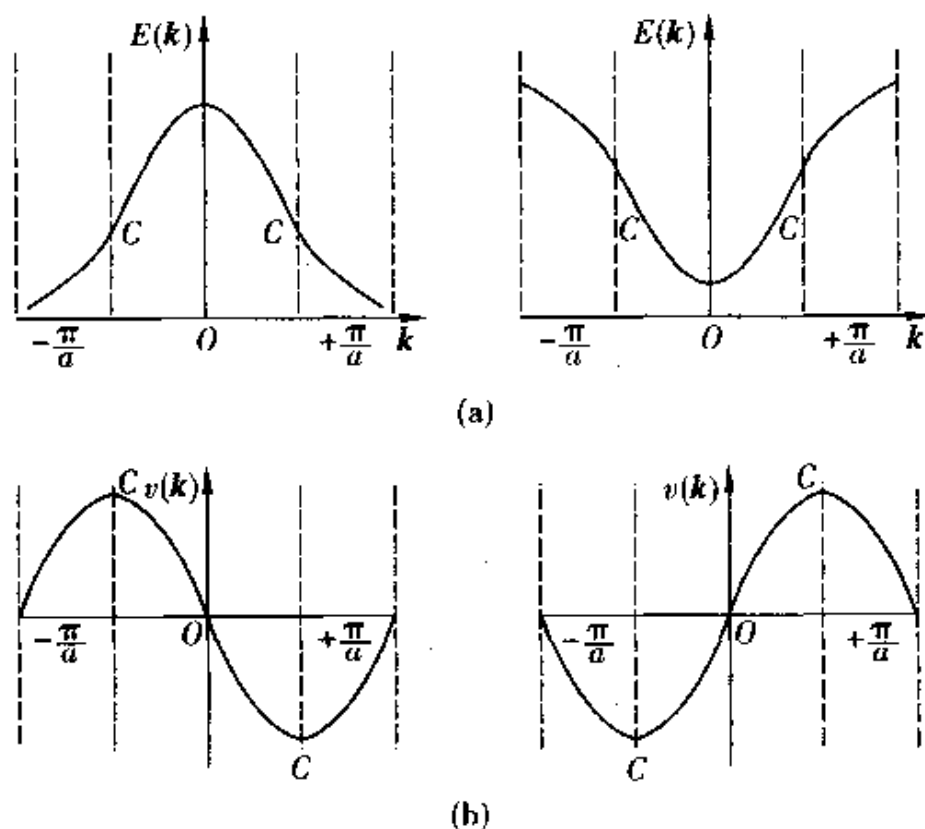


图6-5 $E_n(k)$, $v(k)$ 在简约布里渊区中随 k 变化的曲线

effect), 利用这点可望制成高速电子器件。

6.8.2 晶体电子的准动量

在波矢 \mathbf{k} 空间内, 电子的能量等于定值的曲面称为等能面 (equi-energy surface)。对于自由电子, 能量 $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$, 其等能面为一个个同心球面。从晶体电子的速度表达式 (6-86) 可以看出, 除非等能面 $E(\mathbf{k})$ 是自由电子时的球面, 晶体电子运动的群速度 \mathbf{v} 一般是不等于 $\hbar \mathbf{k} / m$ (经典类比速度) 的。当布洛赫电子被当作经典粒子一样处理时, $\hbar \mathbf{k}$ 并不是真实意义的动量, 只是由于 $\hbar \mathbf{k}$ 具有动量的量纲, 在电子的准经典运动以及其它一些物理过程中, $\hbar \mathbf{k}$ 具有类似于动量的性质, 我们便称 $\hbar \mathbf{k}$ 为电子的准动量 (quasi-momentum) 或晶体动量 (crystal momentum)。

晶体中的布洛赫电子在外场力的作用下状态和动量会发生相应的变化, 用准经典近似模型来研究此问题时, 晶体电子被视为准经典粒子 (quasi-particle), 这时晶体的外加电磁场需满足如下要求:

(1) 外场的波长 λ 要远大于晶格常数 a , 即

$$\lambda \gg a \quad (6-90)$$

这是将外场作用下的晶体电子看成波包所需的必要条件。

(2) 外场的频率 ω 应满足

$$\hbar \omega \ll E_g \quad (6-91)$$

这是因为准经典近似模型只能研究布洛赫电子在晶体能带中的运动, 不适用于电子在能带间的跃迁。外电磁场频率过高, 外场光量子的能量会激发电子跃迁到上一个能带。

在满足上述条件的外场力 \mathbf{F} 作用下, 根据经典力学的功能原理, 单位时间内晶体电子能量的变化为

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} \quad (6-92)$$

由于布洛赫电子能量 $E(\mathbf{k})$ 取决于状态波矢 \mathbf{k} , 因而在外场力作用下, 电子波矢 \mathbf{k} 的变化必将导致电子能量的变化, 即

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{d\mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{v} \cdot \frac{d(\hbar \mathbf{k})}{dt} \quad (6-93)$$

比较以上两式, 可得

$$\frac{d(\hbar k)}{dt} = F \quad (6-94)$$

上式具有和牛顿第二定律类似的形式, 只是以 $\hbar k$ 代替了牛顿力学中粒子的动量。这就是在外力场作用下, 晶体电子状态变化的基本动力学方程。

6.8.3 晶体电子的有效质量

6.8.3.1 有效质量的表达式

在准经典近似模型中, 外场力导致晶体电子状态变化, 因而引起电子速度变化, 故电子的平均加速度(以后简称为加速度)可由下式求出:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k) \right] = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k \partial k} \cdot \frac{dk}{dt} \quad (6-95)$$

再根据晶体电子的动力学基本方程式(6-95), 可得

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k \partial k} \cdot F = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k^2 E(k) \cdot F \quad (6-96)$$

上式写成张量形式, 则为

$$\begin{bmatrix} \frac{dv_x}{dt} \\ \frac{dv_y}{dt} \\ \frac{dv_z}{dt} \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix} \quad (6-97)$$

对比牛顿第二定律形式 $\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m} F$, 可以看出二阶张量 $\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k \partial k}$ 和自由电子质量的倒数 $\frac{1}{m}$ 是相当的, 我们定义其为有效质量(effective mass)倒易张量($1/m^*$), 即

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k \partial k} \quad (6-98)$$

写成分量形式则为

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (6-99)$$

这个二阶张量 (tensor) 是个对称张量。在以张量的主轴方向作为 k_x, k_y, k_z 轴方向的主轴系中, 有效质量倒易张量将被对角化, 即只有 $i=j$ 的分量才不为零:

$$\begin{bmatrix} m_x^0 & 0 & 0 \\ 0 & m_y^0 & 0 \\ 0 & 0 & m_z^0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}} \end{bmatrix} \quad (6-100)$$

式(6-97)可简化为

$$m_i^* \frac{dv_i}{dt} = F_i \quad (i = x, y, z) \quad (6-101)$$

其中

$$m_i^* = \hbar \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)^{-1} \quad (6-102)$$

式(6-101)更清楚地表现出和牛顿第二定律的相似性。

6.8.3.2 有效质量的性质

(1) 晶体中电子的有效质量与自由电子的质量的异同。

① 自由电子的质量是标量, 而有效质量是一个张量。

② 自由电子的质量是常数, 有效质量不是常数, 而是波矢 k 的函数, 与能带结构有密切关系。

以一维情况为例, 有效质量 $m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}}$ 。可见, m^* 反比于

能带的曲率, 即能带的曲率越大, m^* 越小; 能带曲率越小, m^* 越大。内层电子所形成的能带较窄, $\frac{d^2 E}{dk^2}$ 较小, 所以内层电子的

有效质量较大；外层电子的能级较宽， $\frac{d^2E}{dk^2}$ 较大，因此，外层电子的有效质量较小。

③ 有效质量可以取正值，也可以取负值，甚至可以为无穷大。

例如，如图 6-6 所示，在能带底和能带顶， $E(k)$ 各取极小值和极大值，分别具有正值和负值的二级微商。因此，在能带底附近，有效质量总是正的，而在能带顶附近，有效质量总是负的。在电子速度的拐点处，能量 $E(k)$ 的二阶微商为零，有效质量则为无穷大。

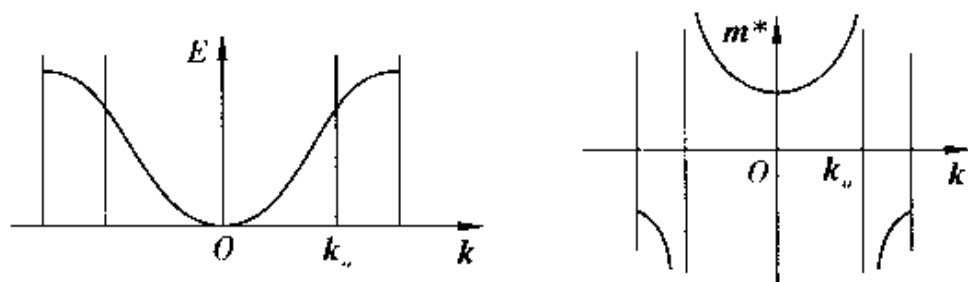


图 6-6 有效质量 m^* 与波矢 k 的关系

④ 在自由电子情况，加速度方向和外场力方向是一致的；但对晶体中电子，由于有效质量是张量，张量的各个分量不一定相等，外场力下电子的加速度方向与外场力方向可能不一致。

⑤ 如果有效质量张量是各向同性的，那么，有效质量退化为标量，牛顿方程、电子准动量以及电子速度分别可以写成

$$\frac{dv}{dt} = F/m^* \quad (6-103)$$

$$P^* = m^* v = \hbar k \quad (6-104)$$

$$v = \hbar k / m^* \quad (6-105)$$

当晶体中周期场很弱时，电子能量与波矢的关系近似为 $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ 。其中 m 为自由电子的质量。这时，电子的速度、有效质量和动量分别为

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (6-106)$$

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{d^2 E}{dk^2}} = m \quad (6-107)$$

$$P = mv = \hbar k \quad (6-108)$$

由此,可得出下列结论:如果有效质量张量是各向同性的,且晶体中周期场很弱,则晶体电子的有效质量近似等于自由电子的质量。

(2) 应该如何理解有效质量这些奇特的性质呢?

这应该从电子与晶格相互作用来加以考虑。晶体中电子除受外场力 F 作用外,还要受晶格力 F_l 的作用。故牛顿方程为

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m}(F + F_l) \quad (6-110)$$

在实际情况下,晶格力 F_l 是难以知道的,为此,可将式(6-109)换成

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m^*} F \quad (6-110)$$

众所周知,晶格场的力是难以预知和处理的,若问题中不直接出现这个力而仅仅出现外力,则较易处理。引入有效质量 m^* 来取代真正质量 m ,使电子的加速度与外力直接联系起来,用人们习惯的牛顿定律描述晶体电子在外场力 F 中的行为,便于处理外力作用下晶体电子的动力学问题。但由于有效质量 m^* 概括了未知的晶格力作用的缘故, m^* 和 m 很不同,因此,晶体中运动的电子是种准粒子,我们将它叫做“晶体电子”或“布拉格电子”。

由式(6-109)和式(6-110)可得

$$\frac{Fdt}{m^*} = \frac{Fdt}{m} + \frac{F_l dt}{m} \quad (6-111)$$

如将冲量 Fdt 用动量增量 ΔP 表示,则从上式可知,当电子从外场中获得的动量大于电子传递给晶格的动量时,上式右边为正,有效质量 $m^* > 0$; 当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时,有效质量 $m^* < 0$; 当电子从外场获得的动量全部交给晶格时, $Fdt/m^* = 0$, $m^* \rightarrow \infty$, 此时电子的平均加速度为零。

由式(6-109)还可知,晶体电子加速度的方向为外场力与晶格力的合力方向,因此,电子加速度的方向可以和外场力方向不一样。

为了进一步了解有效质量的意义,我们来讨论能带极值附近(一般也就是能带顶和能带底附近)电子的行为。为简单起见,仍然考虑一维情况。令 k_0 表示能带极值处的波矢, k_0 附近的波矢 k 可以写成

$$k = k_0 + \Delta k \quad (6-112)$$

将波矢 k 所对应的能量 $E(k)$ 在 k_0 附近进行泰勒级数展开,由于极值处 $E(k)$ 的一阶导数为零,且 Δk 很小,只保留到二阶导数项:

$$E(k) = E(k_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} (\Delta k)^2 = E(k_0) + \frac{\hbar^2 (\Delta k)^2}{2m^*} \quad (6-113)$$

上式说明,在能带极值 $E(k_0)$ 附近,电子的能谱关系同自由电子的能谱关系 $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 类似,所以,在能带极值附近的电子,可以看成是具有有效质量的自由电子。

6.8.3.3 计算有效质量的实例

【例2】以简立方对称晶体中 s 态电子为例,计算晶体电子的速度和有效质量。已知简立方 s 态电子的能量表达式为

$$E_s(k) = E_s^{\text{at}} - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (6-114)$$

解:根据晶体电子平均速度表达式 $\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k)$ 可得

$$\bar{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k} \quad (6-115)$$

式中

$$v_i = \frac{2J_1 a}{\hbar} \sin k_i a \quad (i = x, y, z) \quad (6-116)$$

可以看出在布里渊区中心点 $\Gamma(0, 0, 0)$ 和布里渊区边界点,例如 $R(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ 点,电子的平均速度为零,这与前面的预期符

合。由于 $|\sin k_i a|$ 的极大值为 1, 所以电子的最大平均速度为

$$\bar{v}_m = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} = 2\sqrt{3} \frac{J_1 a}{\hbar} \quad (6-117)$$

对有效质量, 由于其 x, y, z 轴完全等价, m^* 的主轴就是 x, y, z 轴。由式(6-80)的能带结构和式(6-100)的计算公式, 可容易地求出主轴系中电子有效质量分量

$$m_i^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} (\cos k_i a)^{-1} \quad (6-118)$$

在能带底 $k = (0, 0, 0)$ 处, 有

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} > 0 \quad (\text{因为 } J_1 > 0) \quad (6-119)$$

在能带顶 $k = (\pm\pi/a, \pm\pi/a, \pm\pi/a)$ 处, 则有

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} < 0 \quad (6-120)$$

从上两式可看出, 能带底和能带顶有效质量的符号和前面预期一致, 且有效质量张量均退化为一个标量; 此外 $|m^*|$ 反比于交叠积分 J_1 , 而能带宽度又正比于 J_1 , 因此, 一般而言, 宽能带中电子的有效质量比窄能带中电子的小。

【例3】在各向异性晶体中, 其能量 E 可用波矢 k 的分量表示成 $E(k) = Ak_x^2 + Bk_y^2 + Ck_z^2$, 试求出能代替牛顿方程 $F = m_0 \frac{d^2 r}{dt^2}$ 的电子运动方程。

解 因为电子的运动速度可表示成 $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$

所以, 电子加速度为

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dt} \right)$$

由于单位时间内能量增加等于力在单位时间内所作的功为

$$\frac{dE}{dt} = F \cdot \frac{ds}{dt} = F \cdot v = F \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} F \cdot \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \cdot F$$

令 $\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} = \frac{1}{m_{\alpha}^*}$, 再根据题中已给出的能量表达式, 可得

$$\frac{1}{m_{nx}^*} = \frac{2A}{\hbar^2} \quad \frac{1}{m_{ny}^*} = \frac{2B}{\hbar^2} \quad \frac{1}{m_{nz}^*} = \frac{2C}{\hbar^2}$$

于是, 可得各向异性晶体中电子的运动方程为

$$F_x = \frac{\hbar^2 dv_x}{2A dt}, \quad F_y = \frac{\hbar^2 dv_y}{2B dt}, \quad F_z = \frac{\hbar^2 dv_z}{2C dt}$$

【例4】 设有某一维晶体, 在 $t=0$ 时电子位于能带底部, 此时将电场 \mathcal{E} 加入, 求 t 时刻后电子的空间位置。

解 因为电子在外力 F 的作用下, 在 dt 时间内, 能量的增加应等于外力在同一时间内所作的功:

$$dE(k) = Fvdt \quad (1)$$

因而

$$v = \frac{1}{F} \frac{dE(k)}{dk} \quad (2)$$

另一方面, 电子的运动速度又可写作

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (3)$$

比较式(1), (2), 得 $dx = \frac{1}{F} dE(k)$

积分便得 $x - x_0 = \frac{1}{F} [E(k) - E(0)]$

按已知条件, $t=0$ 时, 电子位于能带底部, 取 $E(0) = 0$,

由于 $F = -e\mathcal{E}$, $k = Ft/\hbar = -e\mathcal{E}/\hbar$,

故得 $x = x_0 - \frac{E(k) - e\mathcal{E}/\hbar}{e\mathcal{E}}$ 。

【例5】 设晶格势场对电子的作用力为 F_L , 电子受到的外场力为 F_e , 证明: $m^* = m \frac{F_e}{F_e + F_L}$

式中 m^* , m 分别为电子的有效质量和惯性质量。

解 因为 $P = mv$ 为电子的动量, 所以有

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\Sigma} = F_e + F_L \quad (1)$$

另一方面，加速度

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dk} \frac{dk}{dt} \quad (2)$$

而速度

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

应用关系式

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}, \quad m^* = \hbar^2 / \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right),$$

即得

$$m^* = m \frac{F_c}{F_c + F_l}$$

6.8.3.4 有效质量的实验确定

在实际工作中，常通过电子比热容系数用下式来确定材料有效质量

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{m^*}{m} \quad (6-121)$$

式中： γ_0 是自由电子气体的理论值； γ 是实验测量值。这样确定的 m^* ，有时又称为热有效质量。

总之，有效质量 m^* 虽然只是人为虚拟定义的一个物理量，但它决定了布洛赫电子在外场作用下作准经典运动的动力学特性。其优点是利用实验上确定的有效质量 m^* 来概括未知的晶格势场作用，使很多问题的研究更加方便；其不足之处是它只对极值附近的状态才适用。它是固体物理学中最重要的概念之一。

6.9 能带理论对固体导电的解释

原子结合成晶体后，其价电子不再局域于一个原子，它们在整个晶体中游动而成为公有化电子。如果认为这些电子在外电场的作用下就会定向运动而形成电流，那么所有的晶体都应程度不同地具有导电能力，不会有绝缘体存在。实际上，大量的晶体是绝缘体。它们内部虽然有大量的公有化电子，这些电子却不导

电，这是固体物理学中的一个难题。直至能带理论出现该问题才得到解决。

晶体电子的能量本征值分裂成一系列能带，每个能带均由 N 个准连续的能级组成 (N 是晶体原胞数)，所以，每个能带可以容纳 $2N$ 个电子。晶体电子由最低能带中的能级开始填充，被电子填满的能带称为满带 (full-filled band)，被电子部分填充的能带称为导带，没有电子填充的能带称为空带。

6.9.1 满带电子不导电

当没有外场时，在热平衡状态下，电子服从费米-狄拉克分布即 $f(E)$ 分布。在 k 空间中，电子能量是 k 的偶函数，即

$$E(k) = E(-k) \quad (6-122)$$

因此，电子占据 k 态的几率与占据 $-k$ 态的几率是一样的。由于周期场中电子的速度是 k 的奇函数，即

$$v(k) = -v(-k) \quad (6-123)$$

所以， k 态电子荷载的电流与 $-k$ 态电子荷载的电流正好抵消。由于电子态在 k 空间的分布是均匀的、中心对称的，所以，满带电子荷载的电流互相抵消。这样，晶体的总电流为零。

有外场 E 存在时，电子在外电场作用下，由式 (6-98) 知其波矢将发生变化，满带中的所有电子态的代表点都要在 k 空间中沿电场的反方向同步移动。这样，一部分代表点就会通过第一布里渊区的边界进入第二布里渊区内，这似乎使第一布里渊区内的电子态的分布不再是中心对称。然而，由于能带是 k 的周期函数，周期是一个倒格子矢量 (见式 (6-34))，使从第一布里渊区的边界移出去了的代表点又从另一方的边界返回到第一布里渊区内，实际上电子态的分布并没有发生变化。图 6-7 所示为一维情况下的满带，横轴上的点表示均匀分布在 k 轴上的代表点，它们对应的各态均为电子所填充。无外场时电子充满第一布里渊区 $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$ 内的各态。有外场时，所有电子态沿电场反方向 (在此处是向右) 同步移动，有的电子从 A 点移出去了，相当于又从

A' 点移入第一布里渊区。因此,电子的分布并不发生改变,晶体的总电流为零。

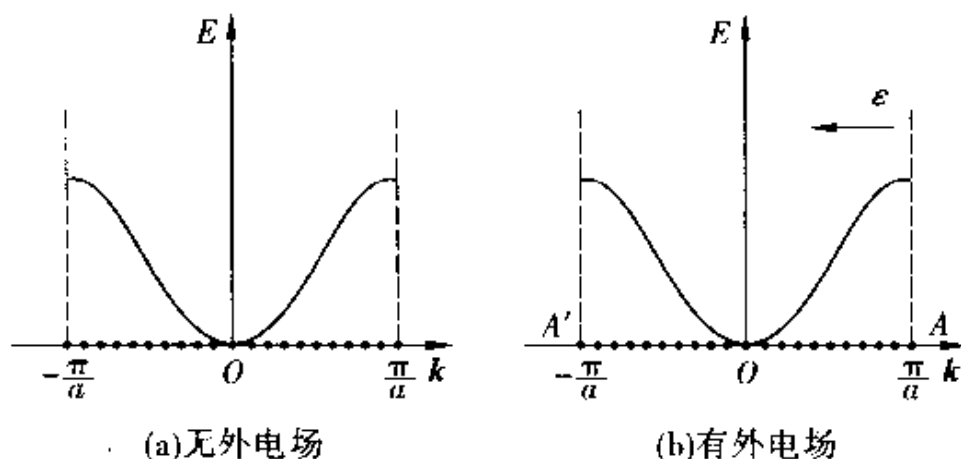


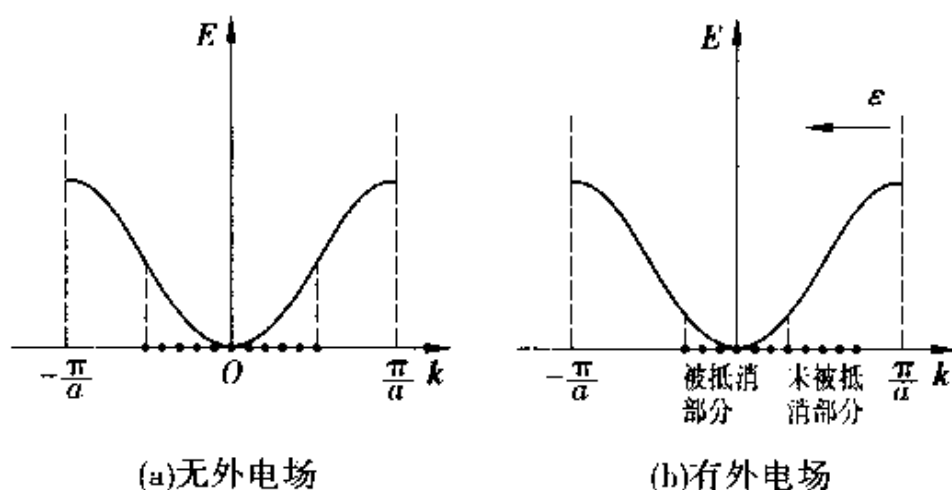
图 6-7 满带电子在 k 空间的分布

6.9.2 不满带电子导电

图 6-8a 示出了不满带电子填充的情况。没有外场时,电子从最低能级开始填充,而且 k 态和 $-k$ 态总是成对地被电子填充的,所以总电流为零。存在外场的情况下,整个电子分布将向着电场反方向移动。由于电子受到声子和晶格不完整性的散射作用,电子的状态代表点不会无限地移动下去,而只是稍稍偏离原来的分布,如图 6-8b 所示。当电子分布偏离中心对称状况时,各电子所荷载的电流将只有一部分被抵消,因而总电流不为零。外电场增强,电子分布更加偏离中心对称分布;未被抵消的电流就更大,晶体总电流也就更大。由于不满带(half-filled band)电子可以导电,因而将不满带称为导带(conduction band)。

6.9.3 空穴

对于一个接近被电子填满的能带,引入“空穴”(hole)的概念来描述其导电性质是很方便的。满带顶附近的电子受热激发而跃迁到上面空带的底部,使原来的空带成为导带,原来的满带成为近满带。设想满带顶部只有 k 态没有电子,其它各态均填满了电子。这种近满带电子荷载的电流为 $I(k)$ 。如果将一个电子放

图 6-8 不满带电子在 k 空间的分布

到 k 态上去, 近满带成为满带, 总电流变成零。一个 k 态电子荷载的电流是 $-ev(k)$, 满带电子荷载的总电流为

$$I(k) + [-ev(k)] = 0$$

$$I(k) = ev(k) \quad (6-124)$$

上式表明, k 态缺失电子的近满带电子的总电流 $I(k)$, 如同由一个带正电荷 e , 速度为 $v(k)$ 的粒子所荷载的电流一样。这个假想的粒子称为空穴。引入空穴概念后, k 态缺失电子的近满带的导电问题, 就与导带中仅有一个 k 态电子的问题很相似。

由于近满带的顶部总是存在为数不少的空穴, 它们都荷载电流。当不存在外场时, 这些电流也总是互相抵消的, 因此, 总电流为零。当有外场时, k 态电子的状态按下式变化:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -e[\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \quad (6-125)$$

空状态(空穴)也以同样的速度在 k 空间移动。这表明空穴的波矢与电子的波矢的变化是一样的。由于带顶的有效质量为负, 故有

$$\hbar \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = -\frac{e}{m^*}[\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] = \frac{e}{|m^*|}[\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \quad (6-126)$$

定义 $m_h^* = |m^*|$ 为空穴的有效质量, 则上式可改成

$$\hbar \frac{d\mathbf{v}(\mathbf{k})}{dt} = \frac{e}{m_h^*}[\mathbf{E} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{B}] \quad (6-127)$$

由上式可以看出, 无论是否有外场存在, 空穴的运动都如同一个具有正电荷 e , 正有效质量 m_h^* 的粒子一样, 其运动速度与 k 态电子速度 $v(k)$ 相同。可将一波矢为电子状态空缺形成的空穴的属性概括如下: 带正电荷, 速度为该电子速度, 有效质量为正, 数值上等于该电子有效质量的绝对值。

引入空穴后, 使近满带的问题与导带底有少数电子的问题十分相似, 所以只需研究其中一个带的问题可以推演出另外一个带的结果。由于空穴及电子均可导电, 因而将它们称为载流子。空穴的引入给导电问题的解释带来方便, 在半导体和某些金属的导电性能研究中起很大作用。比如在前面提到的用自由电子理论无法解释某些金属具有正的霍尔系数, 这是因为自由电子理论中无法说明金属中为什么会有带正电的粒子运送电流。而在能带理论中, 那些主要靠近满带中的空穴导电的晶体, 其电流就是由一些带正电的粒子形成的, 在电磁场同时存在时, 带正电的粒子运动给出的霍尔系数自然为正。所以, 霍尔效应也可以作为能带理论正确性的一个实验依据。

值得注意的是, 通常的能带及能级图都是针对电子而言的, 即都是电子的能带图及电子的能级图。在这样的图中, 不被电子占据的态就是空穴。空穴由较低能级跳到较高能级时, 实际上是电子从较高的能态落入较低的能态(如图 6-9 所示), 因此, 系统的总能量就要下降。空穴在电子能级上的位置越高, 说明系统的能量越低。就是说, 在电子能级图中, 电子是从下往上填充的, 能级位置愈高, 电子能量愈高; 对于空穴则相反, 在电子能级图中, 空穴所在的能级位置愈高, 能量愈低, 空穴是从最上面

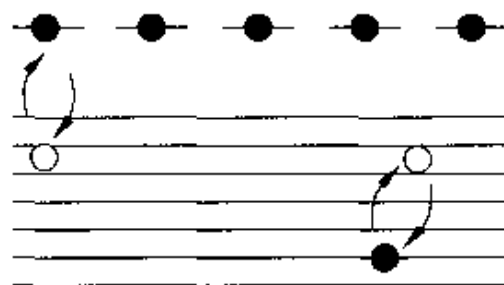


图 6-9 空穴在能级之间的跃迁

的能级开始，自上而下填充的。

【例6】 已知价带边附近电子的能量为 $\varepsilon(k) = -1 \times 10^{-33} k^2$ (J)，将一个电子从 $k = 1 \times 10^7 k_x$ 处移走，于是能带成为不满带，试给出：

- (1) 该空穴的有效质量的符号和数值；
- (2) 该空穴波矢量的方向和数值；
- (3) 空穴的晶体动量；
- (4) 空穴的速度；
- (5) 价带边处该空穴的能量；
- (6) 该空穴所运载的电流。

解 (1) 由 $\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k^2$ (m_e^* 为电子有效质量)，已知条件 $\varepsilon(k) = -1 \times 10^{-33} k^2$ (J) 得

$$m_e^* = -0.5 \times 10^{-28} (g)$$

$$m_h^* = -m_e^* = 0.5 \times 10^{-28} (g)$$

$$(2) k_e = 1 \times 10^7 k_x (\text{cm}^{-1})$$

$$k_h = -k_e = -1 \times 10^7 k_x (\text{cm}^{-1})$$

$$(3) P_h = \hbar k_h = -1 \times 10^{-20} k_x (g \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$(4) v_h = \frac{P_h}{m_h^*} = -2 \times 10^8 k_x (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$(5) \varepsilon_h = -\varepsilon_e \approx 1 (\text{eV})$$

$$(6) j = ev_h = -3.2 \times 10^{-13} k_x (\text{A})$$

6.10 导体、半导体与绝缘体的能带结构

导电性是固体材料重要的电学性质，电阻率是用来表征固体导电性能的物理量。按导电性能的不同，固体可分为绝缘体、导体和半导体三大类。晶体中所有的电子按能量由低而高逐一填充各个许可能带。由于除价电子以外，在原子的情形，内壳层为电子填满，从而过渡到晶体的情形也填满相应的能量，它们对电导自然毫无贡献。为此判断材料的导电性，只需分析价电子填充价

带(valence band)的程度。能带论从金属、半导体和绝缘体能带结构的角对它们导电性的差异做了比较成功的解释。

6.10.1 绝缘体

如果晶体原胞所包含的价电子数目是2的整数倍,则刚好能把其价带填满,形成满带。满价带与它上面最近空带(即激发能带)不交叠,两者之间的禁带宽度 ΔE_g 较宽(约3~6eV),则这类晶体就是不能导电的绝缘体(绝缘体是电介质的一种)。在一般外电场的作用下,或者当晶体受到诸如热激发、光激发等作用时,只会有极少量的电子从下面的满价带跃迁到上面空的激发能带上去,从而使这类晶体具有极微弱的导电性,表现出较大的电阻率($10^{12} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$)。这个极微弱的导电性在一般情况下可以忽略不计,其能带结构如图6-10所示。

惰性气体原子的电子壳层是闭合的,电子数是偶数,所以总能将最低能带填满,而较高的能带完全空着。这些元素形成的固体是绝缘体。

金刚石晶体,它的每个原子上有4个电子,每个原胞内2个原子共有8个电子, N 个原胞内共有 $8N$ 个价电子,正好填满价电子形成的能带,所以金刚石也是绝缘体。

碱卤族离子晶体(如NaCl, KCl, …),由于碱金属的外层电子转移到卤族元素,使得碱金属正离子与卤族元素负离子的最外层电子组态都是满壳层,从而展宽成被填满的能带,即价带是满带,所以,碱卤族化合物是典型的绝缘体。

另外,常见的分子晶体(如 Cl_2 , CO_2 , …)也是绝缘体。

但是,如果外电场很强,致使填满价带的大量电子跃过禁带而到达上面的空带,这时绝缘体就变成了导体,这种现象叫做电介质“击穿”。

总之,绝缘体物质能带结构的特点是,所有能带中,只有全满带或全空带。或者说,其最上面价带被电子填满(成为满带),且与邻近空带之间的禁带宽度为几个电子伏特。

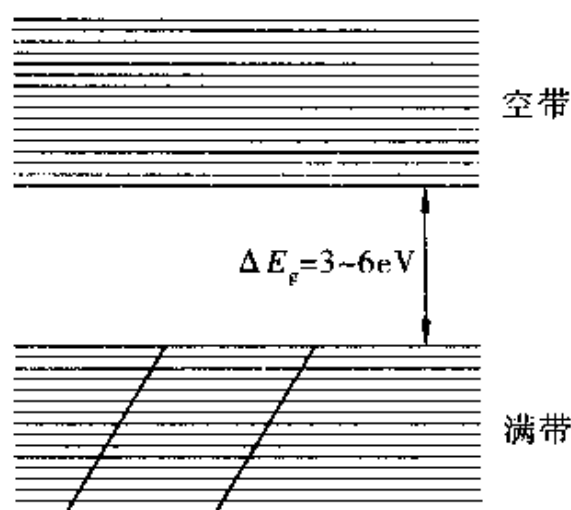


图 6-10 绝缘体的能带结构

6.10.2 导体

在一种固体中，如果存在着未填满的能带，那么它必定是导体。各种金属都是导体，金属中导电电子的密度高达 $10^{29}/\text{m}^3$ 数量级，电阻率在 $10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ 量级。它们的能带结构大致有三种形式。

(1) 一种是单价的金属，导带中只有一部分能级被电子占有，另一部分能级上没有电子。价带中只填入部分电子，在外电场作用下，电子很容易在该能带中从低能级跃迁到较高能级，从而形成电流，这类导体具有电子导电性(电阻率 $\rho = 10^{-8} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)，如图 6-11a 所示。例如，碱金属(如锂、钠、钾等)及贵金属(如金、银等)，每个原子有 1 个价电子，若晶体有 N 个原子，则共有 N 个价电子。而晶体内有 N 个能级，能容纳自旋方向不同的 $2N$ 个电子，一价金属晶体的能带是不满的，实际参与导电的是那些未填满能带中的电子，具有较强的导电能力，所以所有碱金属和贵金属均是导体。

(2) 有些金属，价带虽已被电子填满，但此满带与另一相邻的空带相连或部分重叠，实际上也形成一个未填满的能带，如图 6-11b 所示。在这些情形下，如有外电场的作用，它们的电子很容易从一个能级跃迁入较高的另一能级而显现出很强的导电

性，因而电阻率也就很小。

二价碱土金属(Mg, Be, Zn 等)，晶体中原子数为 N 时，共有 $2N$ 个电子。好像能带刚好被填满，应该是不导电的。但实际上许多二价金属却是导体。其原因是：晶体沿各方向的周期不一样，造成能带重叠。这样，当下面一个能带未被电子填满时，上面一个能带已经开始有电子填入，使得两个能带都是不满的，因此，两个能带的电子都有导电能力。所以碱土金属晶体是导体。

V 族元素铋、锑、砷等晶体，每个原胞内含有 2 个原子，故原胞内含有偶数个电子，这些晶体也应该是绝缘体。但它们有一定的导电性。原因在于这些晶体的能带有交叠，只是交叠部分较少，使能参与导电的电子浓度小于正常金属中的电子浓度，电阻率大约是正常金属的 1×10^5 倍，因而被称为半金属。

(3) 有些金属的价带本来就未被电子填满，而这个价带又与它相邻的空带重叠，如图 6-11c 所示。如金属 Na, K, Cu,

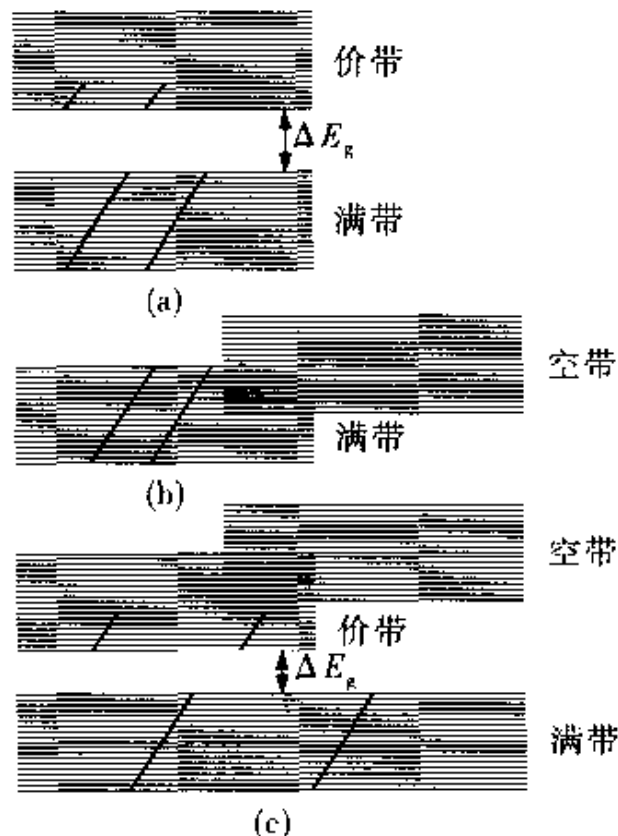


图 6-11 导体的能带结构

Al, Ag 等的能带结构大致是这样的, 它们也具有电子导电性。

总之, 一个好的导体, 它最上面的能带或是未被电子填满, 或是虽被填满, 但这填满的能带却与空带相重叠。

6.10.3 半导体

有些晶体, 下面一个被电子填满的价带(满带)与它相邻的空带(激发带)之间的禁带宽度 E_g 较窄, 约 $0.1 \sim 1.5\text{eV}$ 。对于这样小的禁带宽度, 用不大的能量激发(如热激发、光激发或电激发)就可把满带中的电子激发到空带中去, 如图 6-12 所示。结果使得本无导电能力的两个能带(满带、空带)都变成了不满带, 都具有一定的导电能力。温度越高, 被激发的电子数越多, 晶体的导电能力就越强。这种导电性介于导体与绝缘体之间的一大类物质称为半导体(semiconductor)。如硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)等晶体, 它们的能带结构与金刚石的类似, 只是两个能带间的禁带宽度较金刚石窄得多, 硅为 1.14eV , 锗为 0.67eV 。

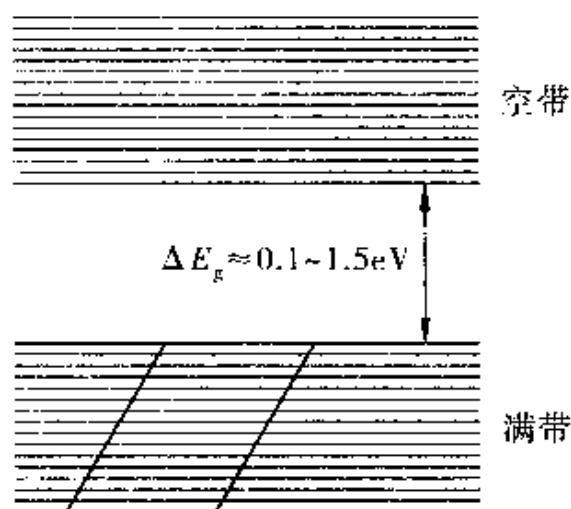


图 6-12 半导体的能带结构

在室温下, 价带顶部的电子有一定的概率被激发至价带之上的空带(常称为导带), 这些少量占据导带底部状态电子, 在外电场作用下, 就可向空带中较高能级跃迁而形成电流, 即半导体具有电子导电性。

此外, 由于部分电子跃迁到空带而在被填满的价带(满带)

顶部附近留下若干空穴。在外电场作用下,原填满的价带中的电子就会受到电场作用而填补这些空穴,而在较低能级上又留下新的空穴,空穴的不断转移,看起来就好像是带正电的粒子在外电场作用下沿着与电子相反方向转移,空穴的转移对导电同样有贡献,半导体中原填满的价带中存在空穴而产生的导电性称为空穴导电性。导带中的电子与价带中的空穴都能对电导有贡献,因此常将它们统称为载流子。半导体的电导率随温度升高而迅速增加,其原因就是由于温度升高使更多的电子被激发而跃迁到空带中去,从而使空带中参与导电的电子和满带中参与导电的空穴急剧增加所致。另外,实际应用中常常是通过掺杂来增加半导体的导电本领的。

总之,半导体物质是填满电子的价带与相邻空带间的禁带宽度很小的物质(约 1eV 或更小),电子相对地易于从满带激发到空带中去。

6.10.4 半导体和绝缘体

半导体和绝缘体都具有充满电子的满带和隔离满带与导带的禁带。正常情况下,导带中没有电子。半导体的禁带较窄,禁带宽度 E_g 一般约从十分之几 eV 到 1.5eV ,如图 6-12 所示;绝缘体的禁带较宽,禁带宽度 E_g 约为 $1.5 \sim 10\text{eV}$,如图 6-10 所示。由此可见,从能带结构上看,半导体和绝缘体在本质上没有什么差别,只是禁带宽度不同。在通常温度下,由于电子的热运动,将使一些电子从满带越过禁带激发到导带中去,被激发电子的多少,主要取决于禁带的宽度。由于绝缘体的禁带较宽,所以在一般温度下,从满带激发到导带中的电子数很少,这样它对外的表现为电阻率很大。半导体的禁带较窄,所以在一般温度下,激发到导带中的电子数也较多,其电阻率比绝缘体就小得多。

6.10.5 半导体和半金属

导电本领介于导体与绝缘体两者之间的材料包括半导体和半金属。这两类材料的导电机理都包括电子导电和空穴导电。

通常, 由于半导体的载流子数密度在 $(10^{16} \sim 10^{21}) \text{ m}^{-3}$ 量级, 远小于金属中导电电子的载流子数密度, 故常温下半导体的电导率较低。在低温下, 半导体的价带是满带, 本质上表现为绝缘体。

还有一类材料, 称为半金属(semimetal)。其中载流子的数密度在 $(10^{23} \sim 10^{26}) \text{ m}^{-3}$ 量级, 电导率也在半导体与金属之间, 同时也存在电子与空穴两类载流子。半金属与半导体最根本的区别在于低温下电子在能带中的分布, 如图 6-13 所示。

为简单计, 图 6-13 中假设能带的极值都在空间原点, 且均为各向同性。图 6-13a 表示低温下半导体的电子恰好填满全部价带, 导带与价带之间隔以禁带, 彼此并不交叠。而在图 6-13b 的情形, 上下两个能带 U 与 D 有少部分交叠, E_F 为费米能级。可见上能带 U 有少量能带底部的电子在 E_F 之下; 而下能带的顶部有少量状态在 E_F 上而成为空穴。这两部分载流子同样都对电流有贡献; 但由于电子与空穴载流子数密度都较小, 电导率常比金属低几个量级。然而与半导体不同的是, 其能带结构本质上是金属性的, 费米能级为电子的许可能级, 可以画出其费米面, 这也正是这类材料称为半金属的原因。石墨与五价元素 As, Sb, Bi 是典型的半金属。

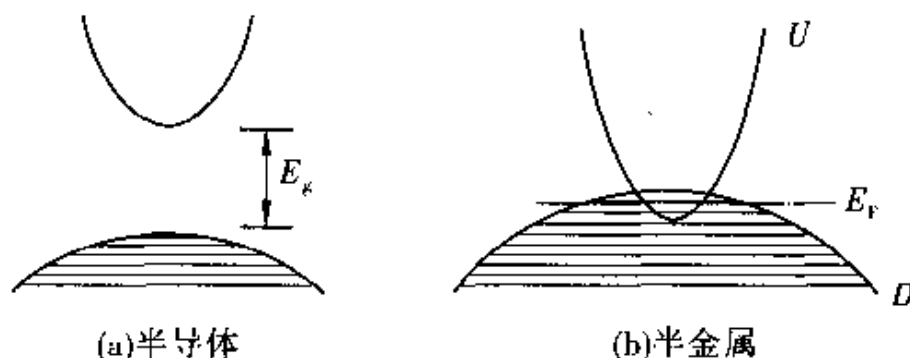


图 6-13 半金属与半导体能带中电子分布示意图

值得注意的是, 无论对半导体还是半金属, 切勿误以为电子与空穴的荷电符号不同而使其对导电性的贡献相消。恰恰相反, 它们对导电性的贡献是相加的。

综上所述, 若晶体中的原胞含有奇数个价电子, 即含有不满

带,这种晶体必为导体。原胞内含有偶数个价电子的晶体,即只含有满带和空带,如果存在能带交叠,则晶体是导体或半金属;如果没有能带交叠,禁带窄(约 $1 \sim 3\text{eV}$)的晶体是半导体,禁带宽(约大于 5eV)的则是绝缘体。

6.11 能带理论的局限性

建立在严格周期势场中单电子近似基础之上的能带理论,是研究固体内电子运动的一个主要理论,它被广泛地应用于导体、绝缘体及半导体的物理性质的研究,为这些领域提供了一个统一的分析方法。例如,用能带是否填满来理解金属与非金属之间的差异,基本是正确的。同时能带论预言能隙的宽度依赖于原子间距,如果施加压力减小原子间距,当压力超过一定值时,随着能带的展宽,能隙将消失,这样原来是满带的非金属将转变为金属,这就是威尔逊(Wilson A H)转变。近年来超高压实验证实了像 Si, Xe 等非金属晶体在高压下可以转变为金属,许多实验已经证实晶体电子能带的存在。

虽然能带理论是为实验所验证的成功的理论,但毕竟是一种近似理论。能带论的基础是单电子理论,是将本来相互关联运动的粒子,看成是在一定的平均势场中彼此独立运动的粒子。所以,能带理论不是一个精确的理论,在应用中就必然存在局限性。

首先,能带论在解释过渡金属化合物的导电性方面往往不符合实际。例如,氧化锰晶体的每个原胞都含有一个锰原子及一个氧原子,因而含有 5 个锰的 3d 电子及 2 个氧的 2p 电子。按能带论分析,2p 电子应是全满的,但并未填满 3d 能带,3d 带和 2p 带没有发生交叠,所以氧化锰晶体应该是导体。实际上,这种晶体是绝缘体,在室温下的电阻率为 $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这并不能归因于 d 带太窄,d 电子的局域性太强。因为同样是过渡金属氧化物,如能带论预言的 TiO , VO , ReO_3 应该是绝缘体,实际上却是良导体,室温下的电阻率为 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$,与铜的电阻率相

近。

其次，根据能带论的分析，晶体每个原胞含电子数为奇数时，这种晶体必然是导体。随着晶体中原子间距的增大，原子间波函数的交叠变小，能带变窄，电子的有效质量增加，晶体的电导率亦逐渐下降。晶体电导率与原子间距的这种关系，可由图 6-14 中的直线表示。然而，实际上往往不是这样。例如钠晶体，3s 电子形成的能带是半满的，因此是导体。现在如果使用某种方法，使钠晶体膨胀，以增大晶格常数，其电导率将逐渐下降。当 a 达到某一临界值 a_c 时，电导率突然下降为零，成为绝缘体；当 $a > a_c$ 时，电导率仍然为零。当晶格常数足够大时，导体就会成为绝缘体，这种现象称为金属-绝缘体转变。能带理论无法解释这种转变。这种转变的原因在于 a 愈大时，所形成的能带愈窄，致使电子的动能愈小而局限于原子的周围，并不参与导电。这样，即使能带是半满的，晶体仍是绝缘体。

其它如超导电性、晶体中电子的集体运动等，都需要考虑电子-声子之间以及电子-电子之间的关联作用。所以，无法用单电子的能带论去解释。

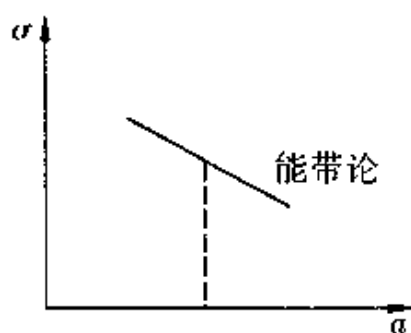


图 6-14 晶体电导率与原子间距的关系

【小结】

1. 能带理论的基本假设：绝热近似、单电子近似、周期场近似。
2. 布洛赫定理：周期场中电子的波函数是一个周期性调幅

的平面波, 该结论称为布洛赫定理。布洛赫定理可表述为下列两种等价形式:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \Psi(\mathbf{r})$$

3. 能带: 若用量子数 n 表示第 n 个能量本征值, 记为 $E_n(\mathbf{k})$, 对应的本征态记为 $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 则有

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}_m}(\mathbf{r}) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

上面的式子表明, 周期场中运动的电子, 其能量和波函数在倒空间中具有周期性。周期为倒格子矢量。当 n 值确定时, $E_n(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的周期函数, 本征能量包含着由不同 \mathbf{k} 取值所对应的许多能级, 这些能级只能在一定范围内变化, 有能量的上、下界, 从而构成一能带。不同的 n 值代表不同的能带, 量子数 n 称为带指数, 用来标志不同的能带。

4. 能带的图示方法: 简约能区图、扩展能区图、周期能区图。

5. 近自由电子近似: 对于晶体中周期场较弱的情况, 由于周期场的周期性起伏很弱, 可以用势场的平均值代替晶格势场, 将它看成是对自由电子情况稳定势场的微扰, 此时晶体中的价电子行为就很接近自由电子的状态, 这种近似称为近自由电子近似, 或称为弱周期势近似。这个模型可以作为一些简单金属(如 Na, K, Al 等)价电子的粗略近似处理。

6. 紧束缚近似: 如果电子受原子核束缚较强, 且原子之间的相互作用因原子间距较大等原因而较弱则可视为微扰作用, 此时晶体中的电子就不像弱束缚情况的近自由电子, 而更接近束缚在各孤立原子附近的电子。此时, 晶体中电子的波函数就不能用自由电子波函数, 而应用所有原子的电子波函数(即自由原子波函数)的线性组合来表示。

7. 准经典近似: 我们可以利用布洛赫波的波动属性, 把波矢在一个很小范围内变化的布洛赫波叠加起来, 形成一个“波包”。在一定条件下, 把布洛赫电子等价于某种波包的运动, 引

入波包可以解决布洛赫电子在晶体中的位置问题，波包的群速度可以代表电子在 r 空间的平均速度，从而把布洛赫波当成准经典粒子。外场引起布洛赫电子状态的变化，通过引入有效质量和准动量，也可简单表示为经典力学形式。这种把布洛赫电子作为准经典粒子的近似处理方法叫准经典近似。

8. 晶体电子的有效质量：
$$m_i^* = \hbar \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2} \right)^{-1}$$

9. 能带理论对固体导电的解释：满带电子不导电；不满带电子导电。

10. 空穴：价带顶部的电子空缺形成的一个状态。其属性概括如下：空穴为一个假想的粒子，带正电荷，速度为该电子速度，有效质量为正，数值上等于该电子有效质量的绝对值。引入空穴概念后， k 态缺失电子的近满带的导电问题，就与导带中仅有一个 k 态电子的问题很相似。

11. 导体、半导体与绝缘体的能带结构特征：

(1) 导体：它最上面的能带或是未被电子填满，或是虽被填满，但这填满的能带却与空带相重叠。

(2) 半导体：填满电子的价带与相邻空带间的禁带宽度很小的物质(约 1eV 或更小)。

(3) 绝缘体：所有能带中，只有全满带或全空带。或者说，其最上面价带被电子填满(成为满带)，且与邻近空带之间的禁带宽度为几个电子伏特(约 3 ~ 6eV)。

习题

1. 矢空间与倒格空间有何关系？为什么说波矢空间内的状态点是准连续的？

2. 当电子的波矢落在布里渊区边界上时，其有效质量何以与真实质量有显著的差别？

3. 本征半导体的能带与绝缘体的能带有何异同？

4. 晶格常数为 a 的一维晶体中，电子的波函数为：

(1)
$$\varphi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x$$

$$(2) \varphi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x$$

$$(3) \varphi_k(x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x-la), f \text{ 是某一函数}$$

$$(4) \varphi_k(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} (-i)^m f(x-ma), f \text{ 是某一函数, 求电子在以上状态中的波矢。}$$

$$5. \text{ 已知紧束缚近似的电子波函数为 } \Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot R_m} \cdot$$

$\phi(r-R_m)$, 试证明 $\Psi(r)$ 具有布洛赫函数的性质。

6. 证明: 应用紧束缚方法于一维单原子链, 如只计及最近邻原子间的相互作用, 其 s 态电子的能带为 $E(k) = E_{\min} + 4J \sin^2 \pi a k$, 式中, E_{\min} 为能带底部的能量; J 为交迭积分。并求能带的宽度及能带底部和顶部附近的电子的有效质量。

7. 一维周期势场为

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2} m W^2 [b^2 - (x-na)^2] & na-b \leq x \leq na+b \\ 0 & (n-1)a+b \leq x \leq na-b \end{cases}$$

其中 $a=4b$, W 为常数,

(1) 画出势能曲线, 并求出势能的平均值。

(2) 用近自由电子模型求出此晶体的第一及第二个禁带宽度。

8. 已知一维晶格中电子的能带可写成

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$$

式中 a 是晶格常数, m 是电子的质量, 试求:

(1) 能带宽度;

(2) 电子在波矢 k 状态时的平均速度;

(3) 能带顶部和能带底部电子的有效质量。

