



功能材料物理

Physics of Functional Materials



Material physics is the use of **physics** to describe the **physical properties** of materials. It is a **synthesis of physical sciences** such as **chemistry**, solid mechanics, **solid state physics**, and **materials science**. Materials physics is considered a **subset of condensed matter physics** and applies fundamental **condensed matter concepts** to complex multiphase media, including materials of technological interest.

Current fields that materials physicists work in include electronic, optical, and magnetic materials, novel materials and structures, quantum phenomena in materials, nonequilibrium physics, and soft condensed matter physics. New experimental and computational tools are constantly improving how materials systems are modeled and studied and are also fields when materials physicists work in.

https://en.wikipedia.org/wiki/Materials_physics



目的

- 了解影响或决定材料物性的一些关键因素；
- 从物理角度加深对材料性能及变化规律的理解；
- 掌握材料的制备方法、研究手段及性能测量方法；
- 初步了解材料中尚待解决的基本问题以及新材料发展的趋势；
- 新材料、新型器件的机遇…



功能材料物理

时 间： 每周三 3-4节课

20120.09.15– 2021.12.29 共15周

地 点： 三教 304

考察方式： 作业+论文

办公地点： 化学院A707

联系方式： 6275 4179 sun@pku.edu.cn

课程内容和材料：

course.pku.edu.cn

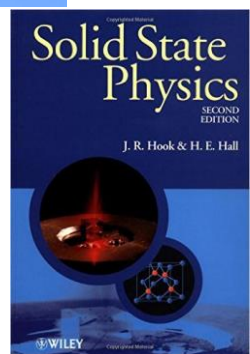
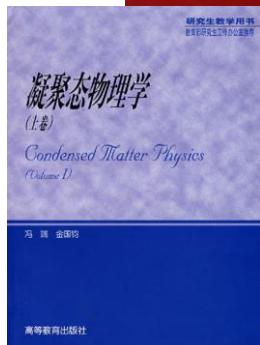
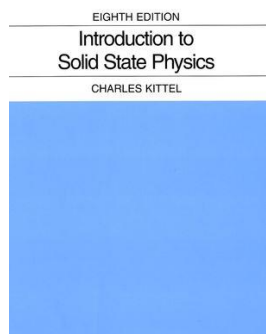
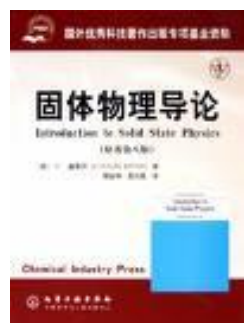
[ftp.chem.pku.edu.cn/sunlingdong/gnclwl/gnclwl](ftp://chem.pku.edu.cn/sunlingdong/gnclwl/gnclwl)



课程内容

- 结构与物性基础
- 基本原理与研究方法
- 晶体结构及研究方法: 晶体衍射和倒格子
- 晶格振动及声子
- 金属中的自由电子概述
- 磁性、磁共振和磁性(纳米)材料
- 能带理论概述
- 导电性与超导材料
- 半导体中的电子概述
- 介电和铁电体(多铁电)材料
- 固体的介电和光电性质
- 量子限域效应与半导体量子点
- ...

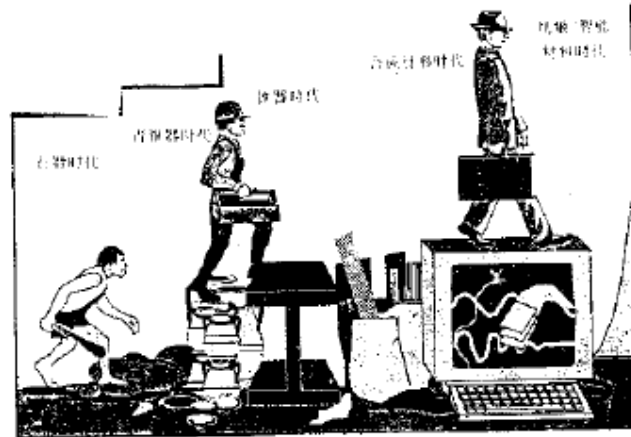
参考书





人类历史的演变与材料科学的发展

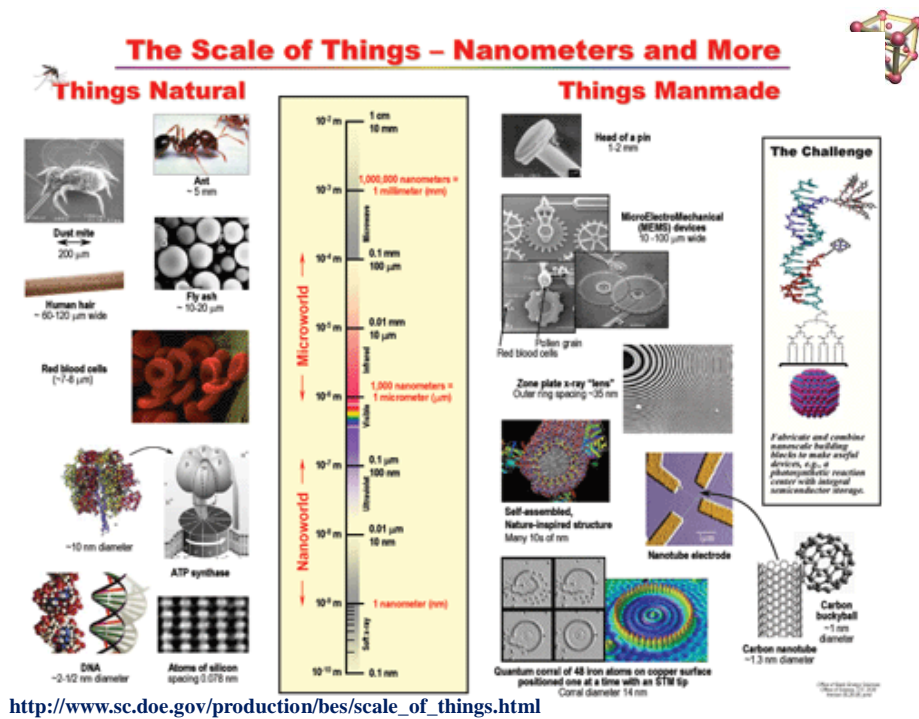
固体物质材料标志历史时代：石器→青铜器→铁器→硅→？



多层次的物质结构

Matters are organized differently at different length scale

- 宏观：Macroscopic ($>0.1\text{mm}$)
Structure elements on the scale visible with human eye.
- 微观：Microscopic ($0.1\text{micron}-0.1\text{mm}$)
Grain or other mesoscopic objects consisting of a group of atoms and observable with a light microscope
- 介观：Mesoscopic ($1-100\text{nm}$)
Structure between atomic and microscopic
- 原子：Atomic ($0.1-1\text{ nm}$)
Arrangement of atoms in materials, electronic bondings
- 亚原子：Subatomic ($<0.1\text{ nm}$)
Electrons, protons, neutrons



- 材料科学—上世纪60年代
 - 固体物理、无机化学、有机化学、物理化学等学科的发展
 - 冶金、金属、高分子、陶瓷等学科的发展
 - 与实际应用结合密切, 多学科交叉
- 发展中的科学





Event	Date	Event	Date
William Bragg knighted for inventing crystallography with his son Lawrence	1920	Scanning tunnelling microscope invented	1981
The plastic PET – now widely used for bottles – discovered in UK	1941	First high-temperature superconductor discovered	1986
First photovoltaic solar cell unveiled by Bell Labs	1954	Sony sells the first commercial rechargeable Li-ion battery	1991
The MOSFET signals the dawn of the Silicon Age	1959	Graphene's remarkable properties exposed	2004
Semiconductor lasers and LEDs – the basis for modern telecommunications – developed	1962	The 'queen of carbon science' Mildred Dresselhaus is awarded the Presidential Medal of Freedom	2014
RCA announces they have built the first liquid crystal display	1968		



材料和物理发展的相关性

新材料的研究催生新的物理学研究领域。

1908年，Onnes液化氦成功，1911年发现汞具有超导电现象，随后超导物理学发展；

多层膜的制备技术(MBE)与半导体、量子霍尔效应...

从物理的角度对材料进行理解反过来指导新材料的开发；如**稀土元素4f电子**具有很大的磁矩，科学家预测稀土化合物能成为很好的磁性材料；

新材料的发现—偶然的发现，从物理的角度研究和理解。

材料物理是材料科学的升华和物理科学的延伸。



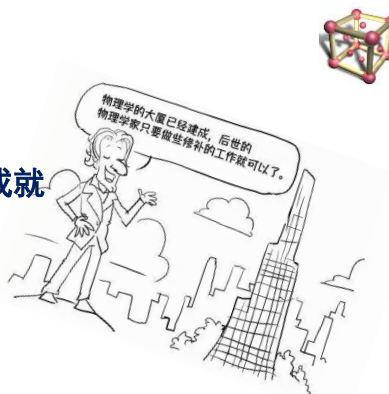
- 根据晶体中原子规则排列的特点，建立晶格动力学理论，引入声子的概念，阐明了固体的低温比热和中子衍射谱
- 金属的研究：抽象出电子公有化的概念，再用单电子近似的方法建立能带理论
- 物质的铁磁性：研究了电子与声子的相互作用，阐明低温磁化强度随温度变化的规律
- 超导的理论：研究电子和声子的相互作用，形成库珀电子对，库珀对的凝聚表现为超导电相变

1919

与材料有关的物理

19世纪末,经典物理学理论已取得的成就

- 宏观物理的机械运动（牛顿力学）
- 电磁现象（麦克斯韦方程）
- 光现象（光的波动理论）
- 热现象（热力学与统计物理学）

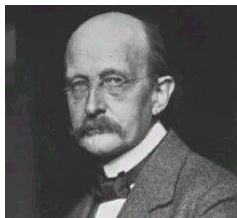


多数物理学家认为物理学的重要定律均已发现，理论已相当完善，以后物理学的任务只是提高实验精度和研究理论的应用。

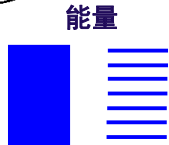
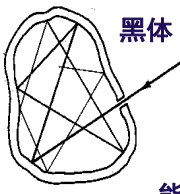
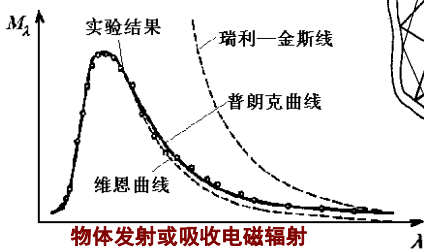
经典物理学所面临的困难

黑体辐射
光电效应
原子的光谱线系
固体在低温下的比热
.....

马克斯·普朗克-量子假说 (1858-1947)



1918年诺贝尔物理学奖



热力学	维恩公式	长波部分不一致	经典	量子
经典电动力学	瑞利-金斯公式	短波部分完全不一致		
统计物理学				

普朗克量子假设: $\epsilon = h\nu$ $M_\lambda = 2\pi hc^2 \lambda^{-5} / (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)$

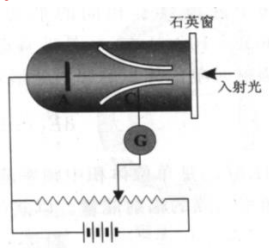
辐射过程不是连续的，而是最小的分量一份份进行；
量子假说：这个最小能量单位叫量子，并给出了公式。对量子论的发展起了重大的作用

光电效应和爱因斯坦的光量子论



光照射到金属材料上，会产生光电子；
但产生条件与光的频率有关，与光的强度无关。

爱因斯坦光电效应方程 $\frac{1}{2} mV_0^2 = h\nu - A$
红限频率 $h\nu_0 = A$



由相对论知识可知

$$E = h\nu$$
$$m_\phi = E / c^2 = h\nu / c^2$$
$$P = E / c = h\nu / c = h / \lambda$$

德布罗意的物质波(due de Broglie, 1892-1960)



微粒的波粒二象性



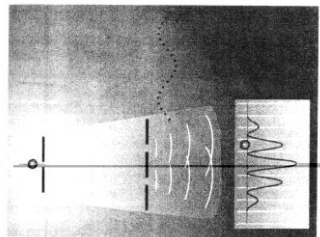
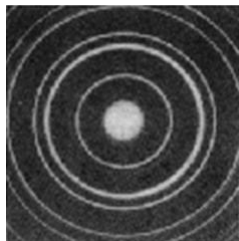
1923年，德布罗意试图把粒子性和波动性统一起来。1924年，在博士论文《关于量子理论的研究》中提出德布罗意波，同时提出用电子在晶体上衍射实验的想法。

爱因斯坦觉察到德布罗意物质波思想的重大意义，誉之为“揭开一幅大幕的一角”。

德布罗意关系：

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

$$\vec{p} = \frac{h}{\lambda} \vec{n} = \hbar \vec{k}$$



C₆₀分子的双缝干涉示意图

薛定谔方程 (Erwin Schrödinger, 1887–1961)



薛定谔在德布罗意思想的基础上，于1926年在《**量子化就是本征值问题**》的论文中，提出氢原子中电子所遵循的波动方程(薛定谔方程)，并建立了以薛定谔方程为基础的波动力学和量子力学的近似方法。薛定谔对原子理论的发展贡献卓著，于1933年同英国物理学家狄拉克共获诺贝尔物理奖。

薛定谔还是**现代分子生物学**的奠基人，1944年，他出版《什么是生命 -- 活细胞的物理面貌》一书。

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

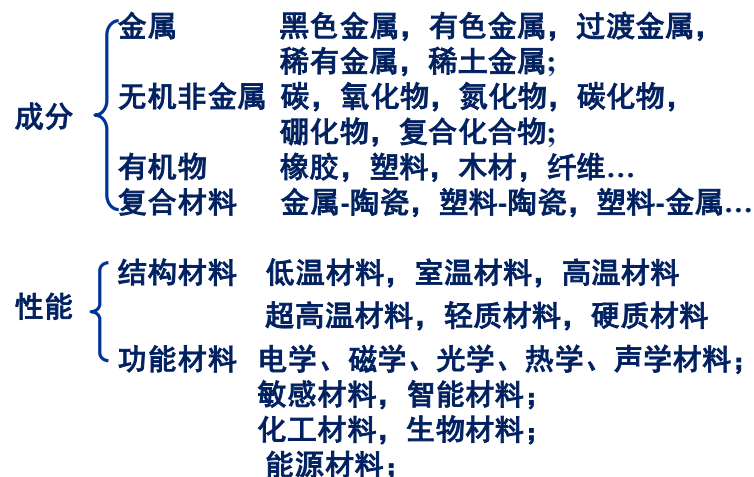
哈密顿算符
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x, y, z)$$



- 材料物理是一门实验学科
为阐明材料(固体)表现出的现象与内在本质的联系,
建立和发展关于材料(固体)的微观理论;
- 固体材料是一个复杂的客体
每一立方米中包含有约 10^{29} 个原子/电子, 且它们之
间的相互作用相当强;
- 固体的宏观性质
大量粒子之间的相互作用和集体运动的总表现;



材料分类



热力学状态: 结晶态, 准晶态, 亚稳态, 非晶态

材料形状和尺寸: 零维材料, 一维材料, 二维材料, 三维材料

材料物理的研究对象



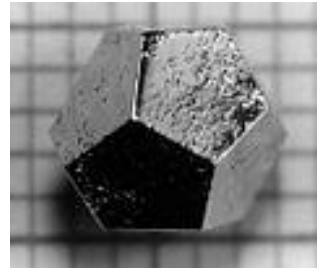
研究材料(固体)结构及其组成粒子(原子、离子、电子)之间相互作用与运动规律，以阐明其性能与用途。

固体分类

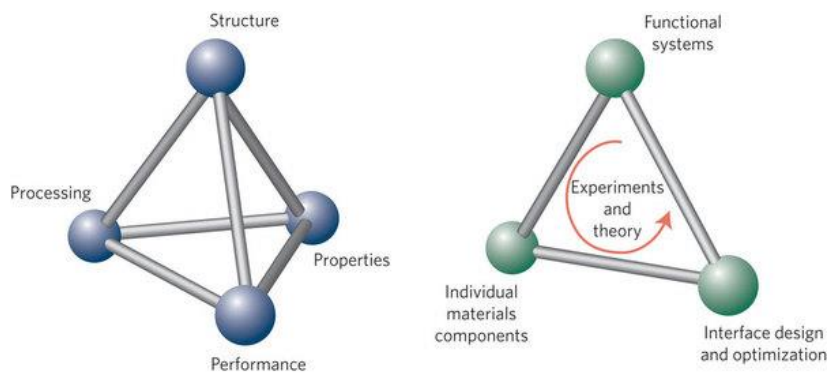
晶体 原子按一定的周期排列规则的固体(长程有序)
天然的岩盐、水晶以及人工的半导体锗、硅单晶等；

非晶体 原子的排列没有明确的周期性(短程有序)
玻璃、橡胶、塑料等；

材料科学与其他学科的关联？



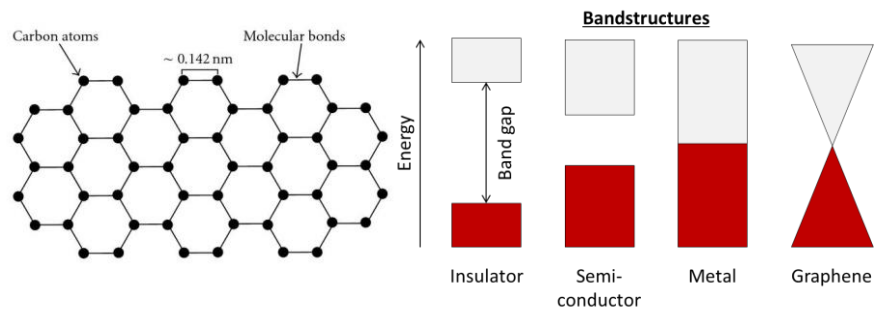
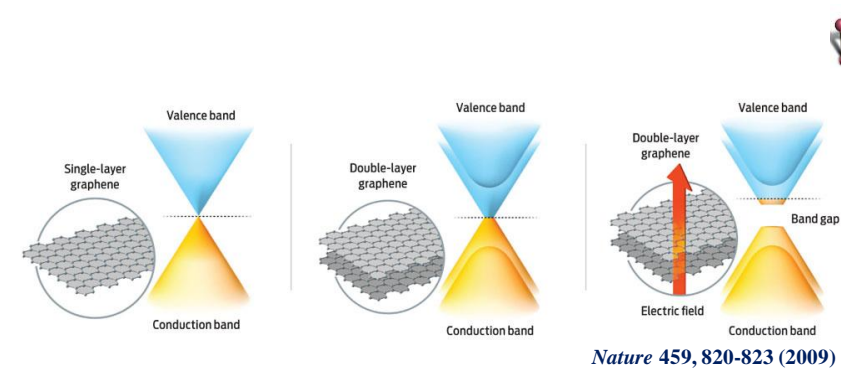
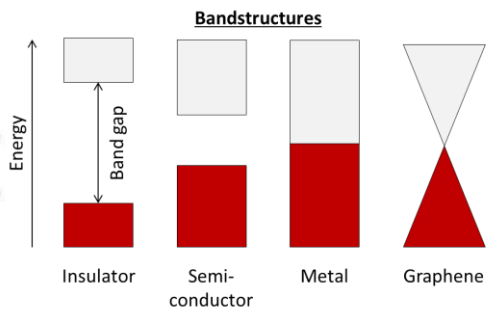
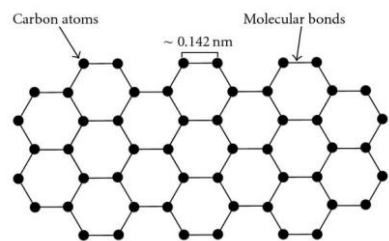
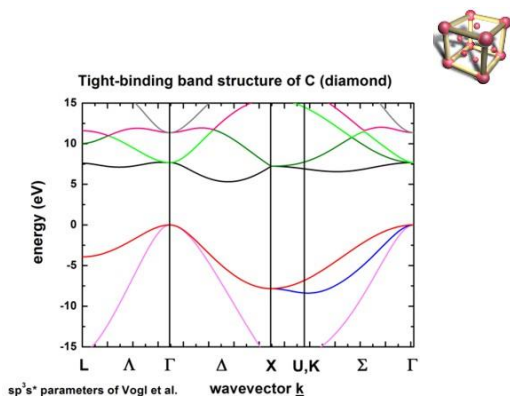
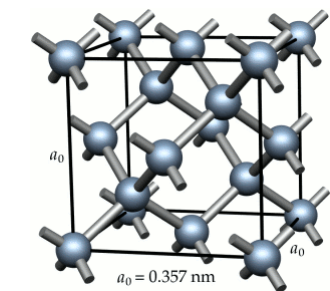
Towards systems materials engineering



The traditional materials science tetrahedron (left) versus the emerging systems materials engineering triangle (right).

Nature Materials, 11, 560–563 (2012)

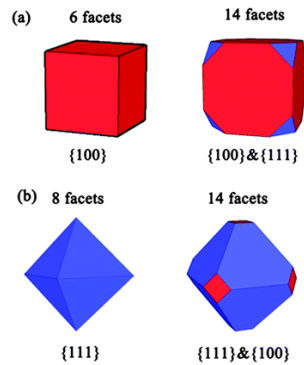
碳材料





不同生长条件下NaCl晶体

晶体 在微米量级的范围是有序排列的-长程有序



在熔化过程中，晶态固体的长程有序解体时对应确定的熔点；

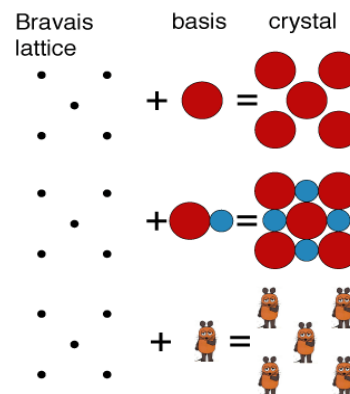
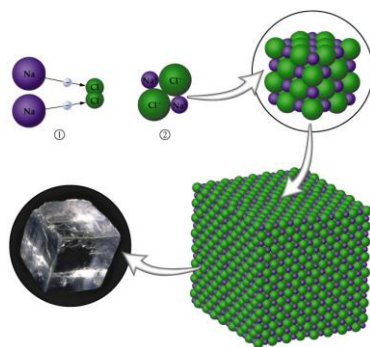
晶体具有规则的外形，晶面有规则、对称地配置；

晶面角守恒，即同种晶体两个对应的晶面间夹角恒定不变；

多晶体 由两个以上的同种或异种单晶组成的结晶物质，单晶通过晶界结合；

液晶 当加热至温度 T_1 时，转变为介于固体与液体之间的物质，在一维或二维方向上长程有序，当继续加热至 T_2 时，转变为液体，用于显示器件；

晶体



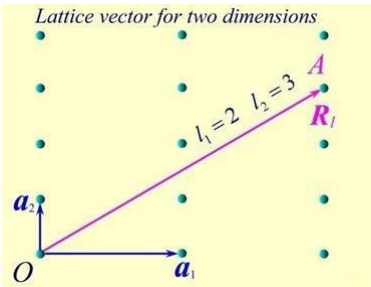
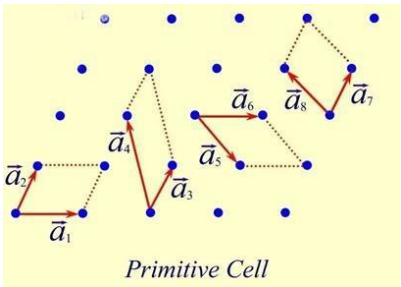
晶体长程有序+平移对称性

晶体结构=点阵+基元

原子(团)的周期性排列

(原子或原子团)的堆积

晶格结构的基元和点阵

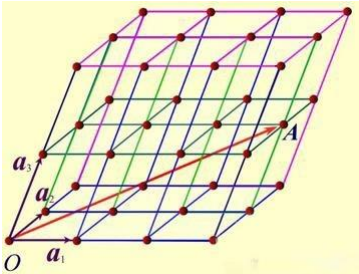


基矢：原胞的边矢量

原胞：晶格中最小的重复单元
只有一个格点(基元)

不唯一

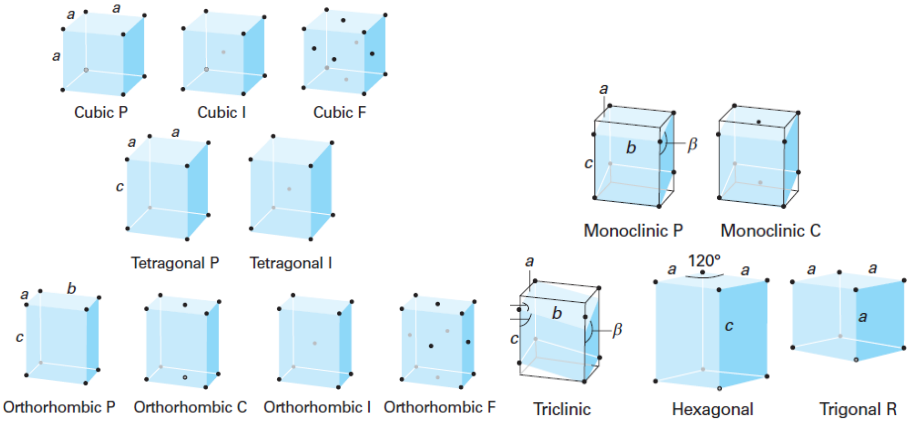
面积相同



二维空间中，有几种晶格？



14种Bravias 晶格

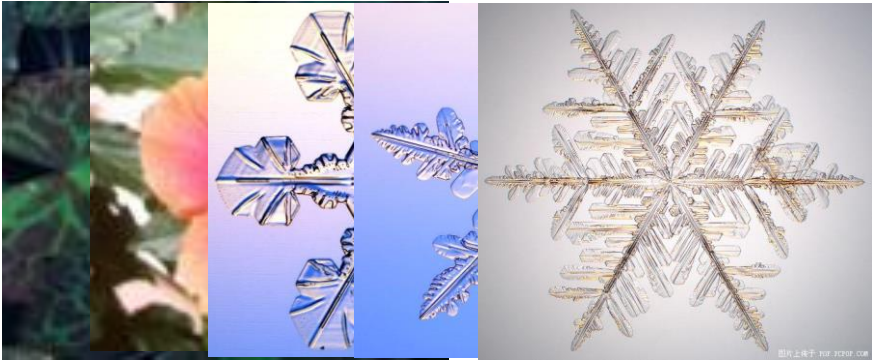


P denotes a primitive unit cell (R is used for a trigonal lattice), I a body-centred unit cell, F a face-centred unit cell, and C (or A or B) a cell with lattice points on two opposite faces.

对称性



“凡草木多五出，雪花独六出”《韩诗外传》(西汉时代)
“五重对称在生物界中相当常见，但在晶体这一非生物界最完美的对称体中却从未发现” 数学家Hermman Wely(1952)
“雪花六角是其内部周期性结构的体现” J. Kepler (1611)



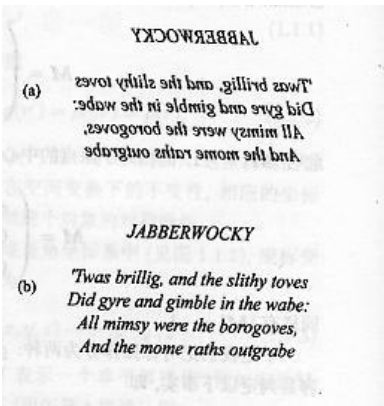
对称操作



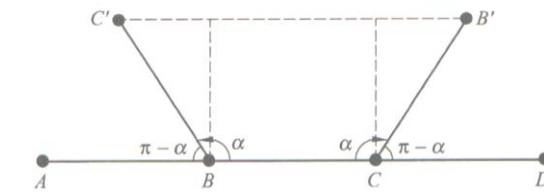
空间变换下的不变性 $\rho(r') = \rho(gr) = \rho(r)$

- 第一种对称操作— 通过实际运动实现
- 第二种对称操作— 镜面反射和空间反演

第二种对称操作相继做偶数次与第一种对称操作等价

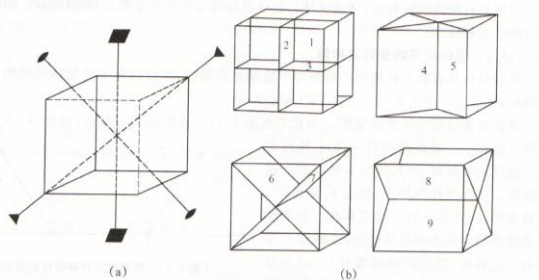


旋转对称轴



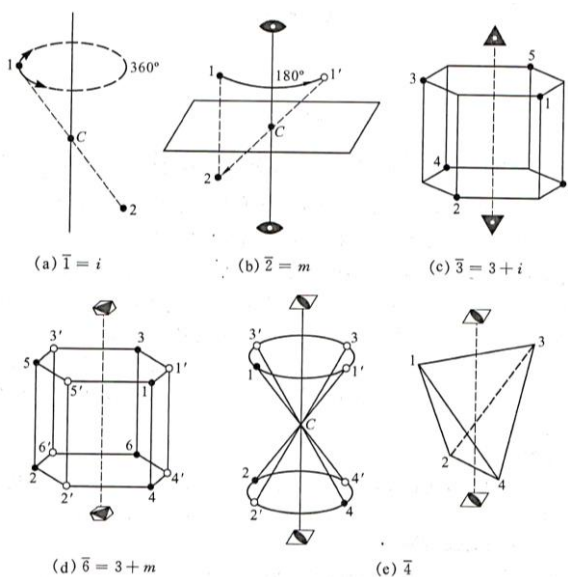
晶体中只存在2、3、4、6重旋转轴

立方轴：3*3 9个操作
面对角线：6*1 6个操作
体对角线：4*2 8个操作



立方体的对称轴与对称面

n 重旋转反演对称轴

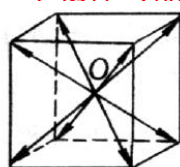




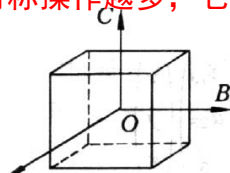
简单立方体的对称操作

- 绕4条体对角线可以旋转 $2\pi/3$, $4\pi/3$, 共8个对称操作;
- 绕3个立方轴可以旋转 $\pi/2$, π , $3\pi/2$ 共9个对称操作;
- 绕6条棱对角线可以转动 π , 共6个对称操作;
- 恒等操作, 1个;
- 立方体体心为中心反演, 以上每一个操作加上中心反演后, 仍为对称操作;
- 因此立方体共有48个对称操作。

一个物体可能的对称操作越多, 它的对称性就越高。



4条体对角线



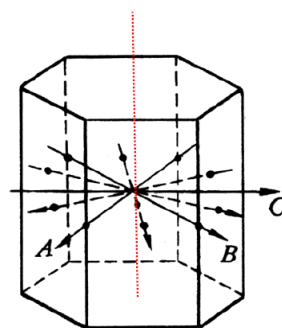
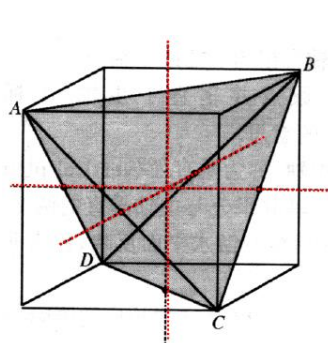
3个立方轴



6条棱对角线



正四面体、正六方柱允许的对称操作?



正四面体允许的对称操作24个;
正六方柱允许的对称操作24个。

参见黄昆《固体物理学》p22-24



晶体学点群

点群：在点对称操作基础上组成的对称操作群
必须保证晶体的平移对称性

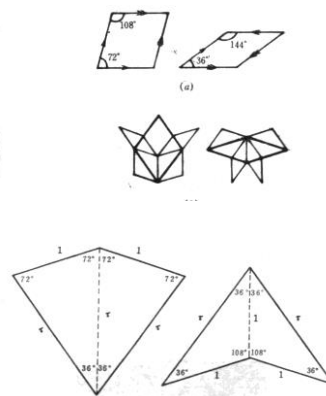
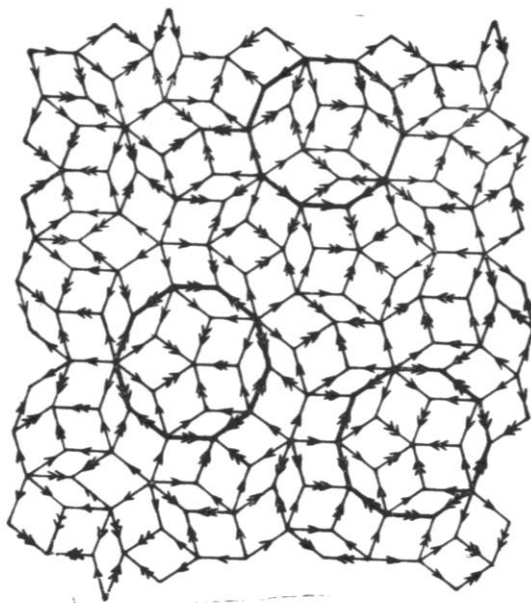
晶体中只有8种独立的对称元素：

$$1, 2, 3, 4, 6, i, m, \bar{4}$$

实际晶体的对称性就是由以上八种独立点对称元素的各种可能组合之一；

只能有32种不同的组合方式，称为32种晶体学点群；

为什么不能有5重轴？能否存在7重轴及高次旋转轴？





32个点群

没有任何对称性: C_1

包含一个旋转轴: C_2, C_3, C_4, C_6

包含n重旋转轴和n个与之垂直的二重轴: D_n

加入反演中心和镜面

$$C_1 \rightarrow C_i, C_s$$

$$C_n \rightarrow C_{nh}, C_{nv}, \quad h, v \text{ 分别表示镜面垂直、包含主轴;}$$

$$D_n \rightarrow D_{nh}, D_{nd} (n=2,3) \quad d \text{ 表示镜面包含主轴且等分副轴;}$$

$$C_n \rightarrow S_n (n=4,6)$$

$$T_n, T_d, O_h$$



点群的Schönflies符号

主轴: C_n : n次旋转轴;

S_n : n次旋转—反演轴;

D_n : n次旋转轴加上n个与之垂直的二次轴

T: 四面体群;

O: 八面体群。

脚标:

h : 垂直于n次轴(主轴)的水平面为对称面;

v : 含n次轴(主轴)在内的竖直对称面;

d : 垂直于主轴的两个二次轴的平分面为对称面;

i : 中心反演;

s : 反映面;

参见黄昆《固体物理学》p29-33

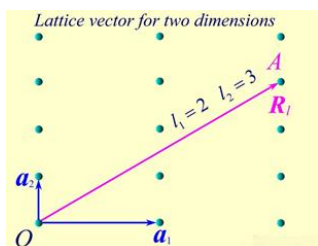


晶向的标志 用 $l_1\bar{a}_1 + l_2\bar{a}_2 + l_3\bar{a}_3$ 表示空间格点
 l_1, l_2, l_3 一组整数

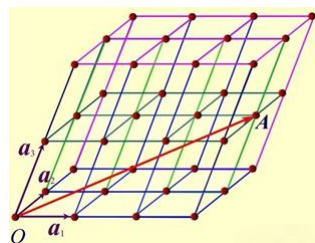
晶向指数 $[l_1 l_2 l_3]$

位移矢量 $\bar{R}_A = 2\bar{a}_1 + 3\bar{a}_2$

$\bar{R}_A = 3\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3$



晶向指数 $[230]$



晶向指数 $[311]$

简单立方晶格的晶向标志

立方边OA的晶向 $[100]$

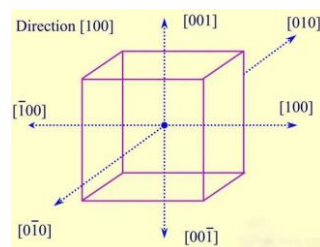
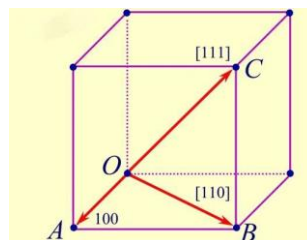
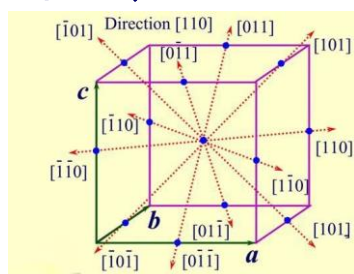
共有6个不同的晶向；

$[100], [\bar{1}00], [010]$

$[0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$

面对角线OB的晶向 $[110]$

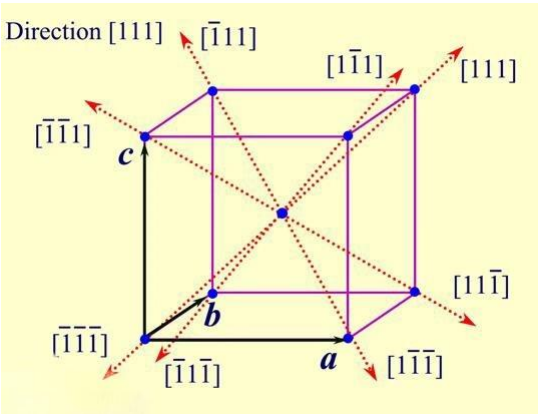
共有12个晶向；



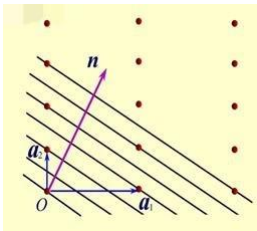


体对角线OC的晶向 $[111]$
共有8个；

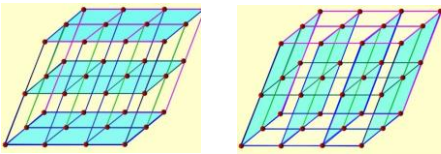
由于立方晶格的对称性，
以上3组晶向是等效的，
表示为 $\langle 100 \rangle$
 $\langle 110 \rangle$
 $\langle 111 \rangle$



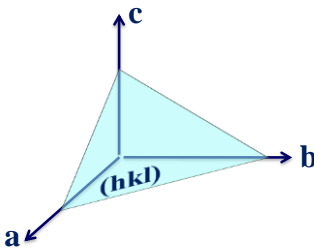
密勒指数 (h, k, l)



最靠近原点的晶面在坐标轴上的截距： $\frac{a_1}{h}, \frac{a_2}{k}, \frac{a_3}{l}$



同一个格子，两组不同的晶面族



立方晶系中，方向 $[hkl]$ 垂直于与之具有相同指数的晶面 (hkl) .

布拉维格子中一族相互平行、等间距的平面。

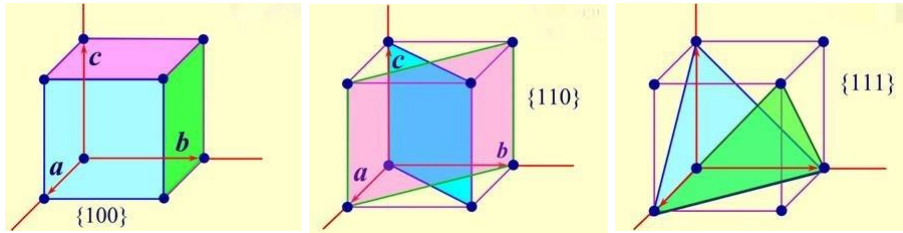
晶面间距 d_{hkl} ?



(100) 面等效的晶面表示为{100}

(110) 面等效的晶面表示为{110}

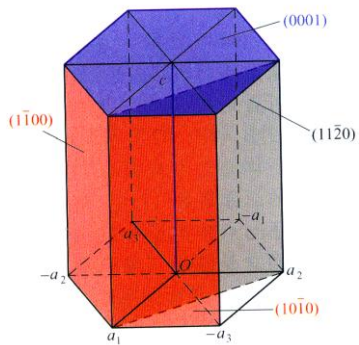
(111) 面等效的晶面表示为{111}



符号相反的晶面指数只是在区别晶体的外表面时才有意义, 在晶体内部这些面都是等效的



六方晶系的晶向指数与晶面指数



$$(hkl) \longrightarrow (hkil)$$

$$i = -(h+k)$$

(10-10)、(01-10)、(-1100)、(-1010)、(0-110)、(1-100)归结为{10-10};

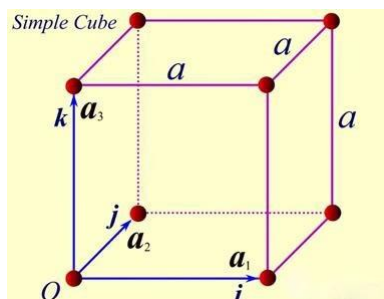
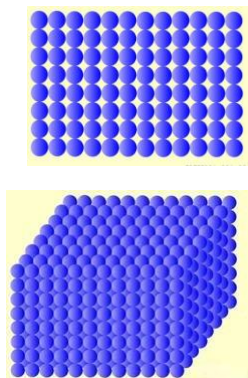
晶向指数类似: $[uvtw]$; $t = -(u+v)$

晶体中原子的排列



1. 简单立方晶格 (sc)

原子球在一个平面内呈现为正方排列

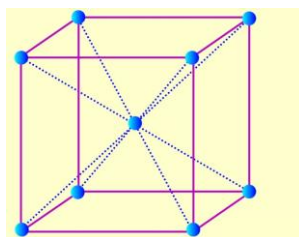
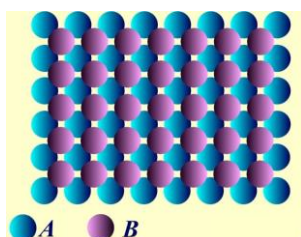


基矢 $\vec{a}_1 = a\vec{i}$, $\vec{a}_2 = a\vec{j}$, $\vec{a}_3 = a\vec{k}$

原胞体积 $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = a^3$

原胞中只包含一个原子

2. 体心立方晶格



原子球排列方式表示为 ABABAB

体心立方晶格中，A层中原子球的距离等于A-A层之间的距离，A层原子球的间隙 $\Delta = 0.31 r_0$

r_0 原子球的半径

体心立方晶格结构的金属Li、Na、K、Rb、Cs、Fe等；

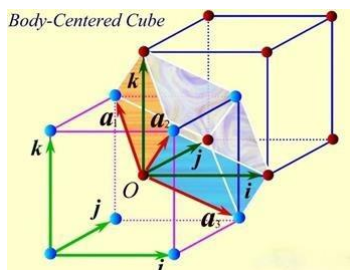
体心立方 (bcc)

由立方体的中心到三个顶点的三个基矢 $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(-\bar{i} + \bar{j} + \bar{k})$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(\bar{i} - \bar{j} + \bar{k})$$

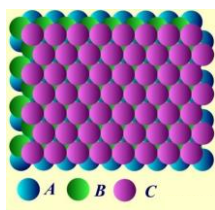
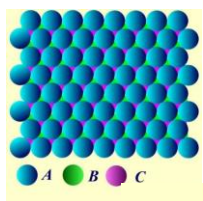
$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\bar{i} + \bar{j} - \bar{k})$$



原胞中只包含一个原子

原胞体积 $V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = \frac{1}{2} a^3$

3. 面心立方晶格

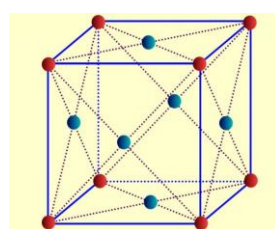


ABCABCABC



C层原子球排列

层的垂直方向是对称性为3的轴
是立方体的空间对角线



面心立方晶格结构晶体Cu、Ag、Au、Al,
密堆积配位数12;

面心立方 (fcc)



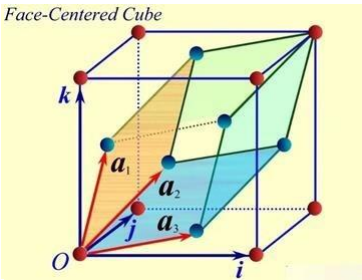
立方体的顶点到三个近邻面心的三个基矢 $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

基矢

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{k} + \vec{i})$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j})$$



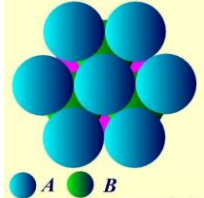
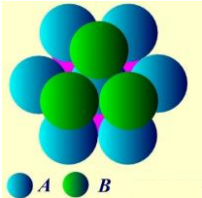
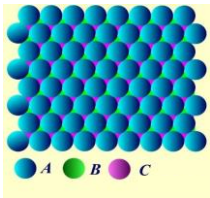
原胞体积

$$V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$$

$$= \frac{1}{4}a^3$$

原胞中只包含一个原子

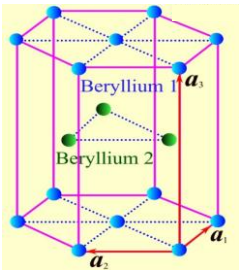
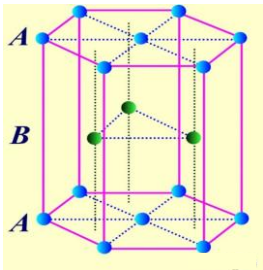
4. 六方晶格



每个球周围有空隙B、C

六方密排晶格

密堆积所对应的配位数 — 晶体结构中最大的配位数 12;



六角密排晶格结构晶体

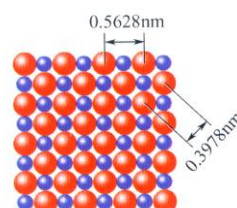
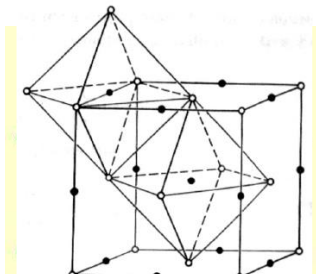
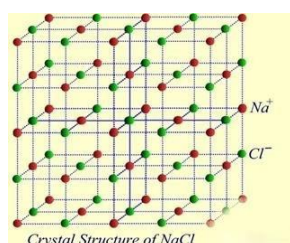
Be、Mg、Zn、Cd

一个原胞中包含A、B层原子各一个，共两个原子

NaCl 结构

典型的离子晶体，配位数为6；

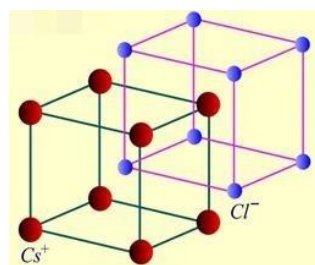
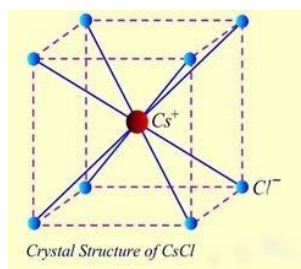
Na^+ 、 Cl^- 分别构成面心立方格子；



碱金属卤化物(除 CsX)、碱土金属氧化物和硫化物、卤化银(AgBr 外)均具有氯化钠结构。

CsCl 结构

典型的离子晶体，含两套简单立方子晶格；



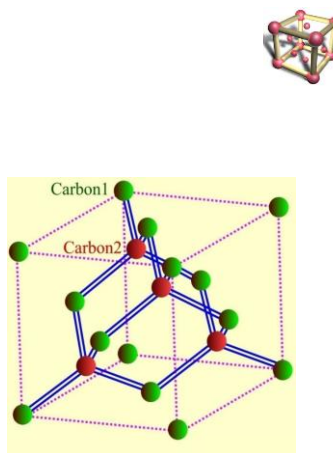
铯的卤化物（除 CsF ）、一些络合物如 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ 、 $[\text{SnCl}_4]$ 等具有氯化铯结构。

金刚石晶格结构

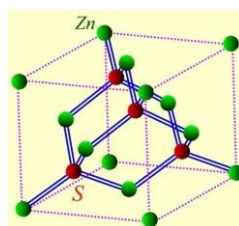
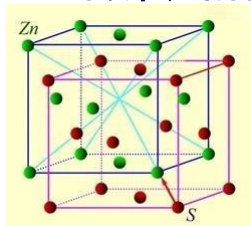
碳原子构成的面心立方原胞内，四个体对角线的 $1/4$ 处还有四个原子；
一个碳原子和其它四个碳原子构成一个正四面体；

两种碳原子；

半导体晶体Ge、Si等具有金刚石结构；

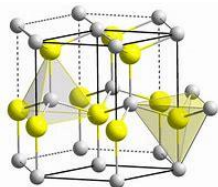


ZnS结构 —— 闪锌矿结构



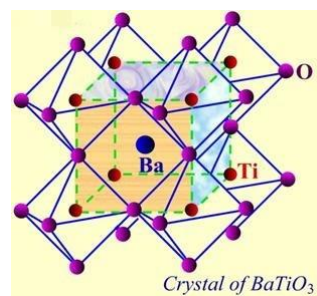
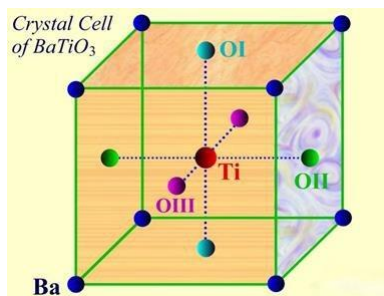
金属硫化物/硒化物、金属磷化物、SiC、亚铜的卤化物等；

ZnS结构 —— 纤锌矿结构



MnS、ZnO、金属(Al、Ga、In)氮化物等；

钙钛矿结构——氧八面体的排列



重要介电晶体

钛酸钡 (BaTiO_3)

锆酸铅 (PbZrO_3)

铌酸锂 (LiNbO_3) 等

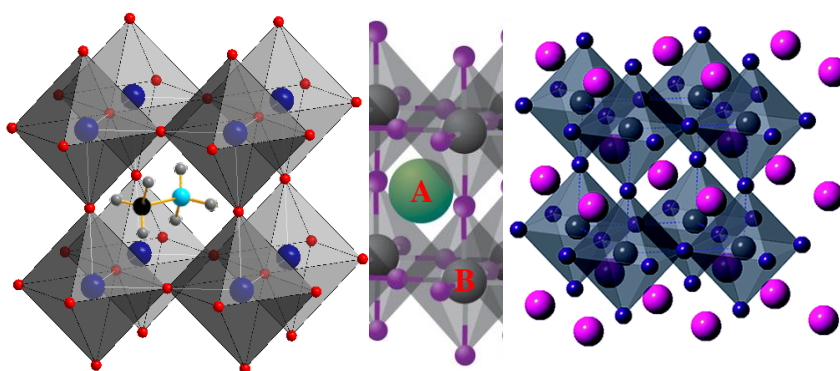
钙钛矿型: ABO_3

BO_3 称为氧八面体基团

A: 二价或一价的金属

B: 四价或五价的金属

钙钛矿(ABX_3)结构 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



$\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$,

$\text{B} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

$\text{A} = \text{Cs}^+$,

$\text{B} = \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

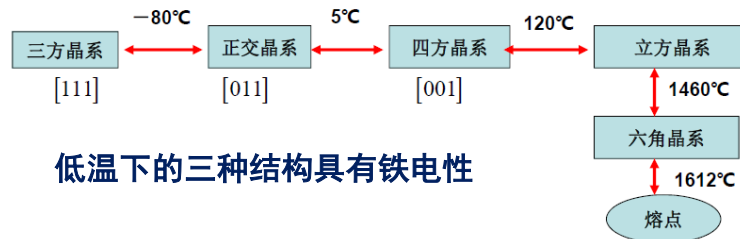
Gratzel et al., *Nat Mater.* **2014**, 13, 838-842.



多晶型和结构相变

the ability of a solid material to exist in more than one form or crystal structure

Crystallization depends on temperature, pressure...



钛酸钡(BaTiO_3)的相变



结构与磁结构

铁氧体的亚铁磁性

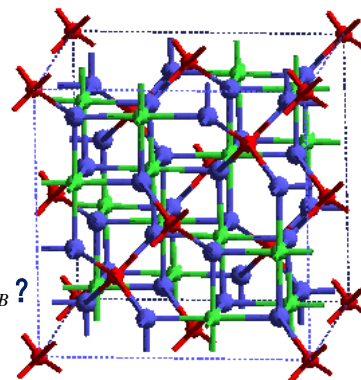


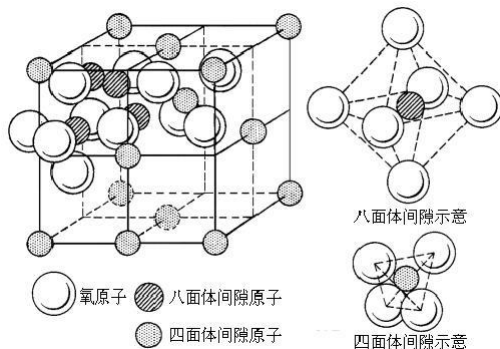
Fe^{2+} 有4个3d单电子, $4\mu_B$

Fe^{3+} 有5个3d单电子, $5\mu_B$

每个分子对饱和磁矩的贡献为 $14\mu_B$?

实际测量值为 $4.08\mu_B$





B位, M^{3+}

A位, M^{2+}

尖晶石结构: 8个A位 (四面体空隙), 16个B位 (八面体空隙)

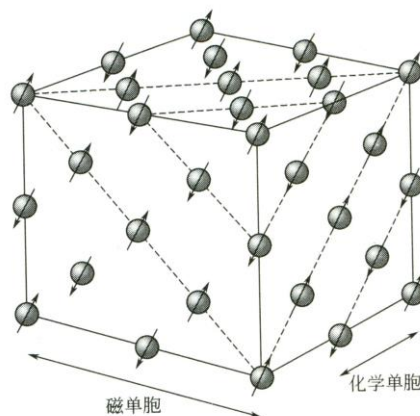
Fe_3O_4 反尖晶石结构: Fe^{2+} 占据B位;

Fe^{3+} 占据A位和B位;

假设: A位和B位的磁矩反平行排列

Fe^{3+} 磁矩抵消, 只有 Fe^{2+} 贡献磁矩, Fe_3O_4 贡献 $4\mu_B$

磁性或磁结构?



MnO (NaCl结构), Mn^{2+} 由(111)面密排成面心立方结构

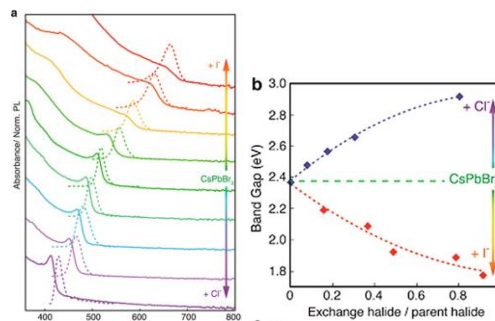
CdS_xSe_{1-x} crystals



Quantum Dots



“Bowing effect” of semiconductors



J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 23, 7236-7239



谢谢各位！