

第七章 固体

§1 晶体



§2 晶体中粒子的结合力和结合能



§3 晶体中粒子的热运动

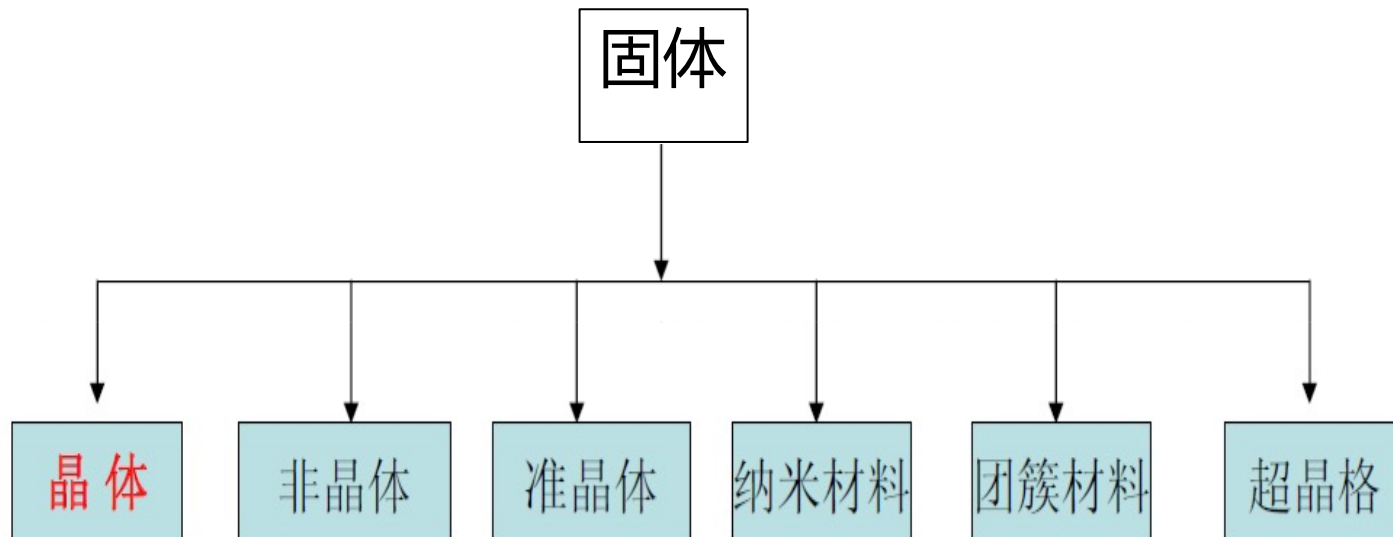


§4 晶体的范性形变和位错（自学）


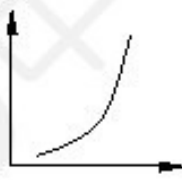




§1 晶体

固体传统上分为晶体与非晶体两大类,近年来有很大的扩展。

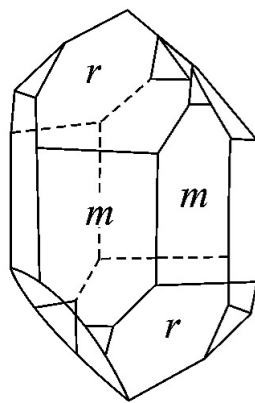
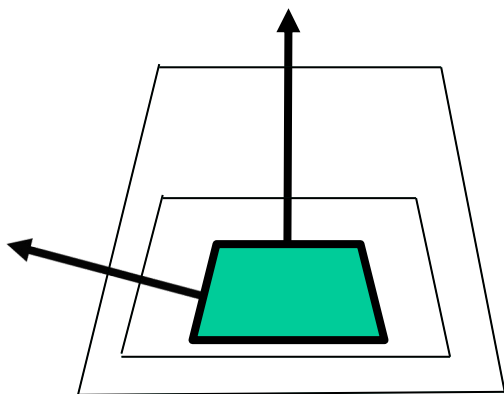


一、晶体与非晶体

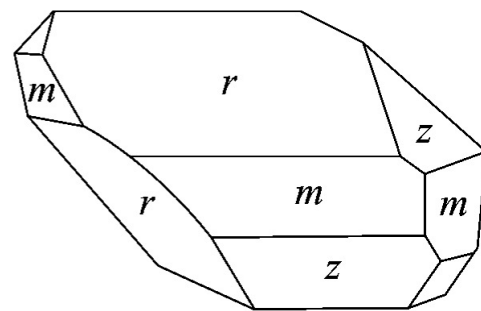
	晶体	非晶体
物质	海波、冰、食盐、石英、水晶、明矾、奈、各种金属	松香、石蜡、玻璃、沥青、蜂蜡
熔点和凝固点	有	无
熔化过程	固液共存，吸收热量，温度不变	吸收热量，先变软变稀，最后变为液态，温度不断上升。
凝固过程	固液共存，放出热量，温度不变	放出热量，逐渐变稠、变黏、变硬，最后变成固体，温度不断降低
熔化图像		
凝固图像		
熔化条件	达到熔点，继续吸热	吸收热量
凝固条件	达到凝固点，继续放热	放出热量

二、晶面角守恒定律

1669年，丹麦科学家斯丹诺(Nicolaus Steno)对水晶、金刚石，黄铁矿等各种晶体进行了大量的研究，发现了晶面角守恒定律。晶体生长过程中，各个晶面都按原来的方向平行地向外发展其间交角不改变。



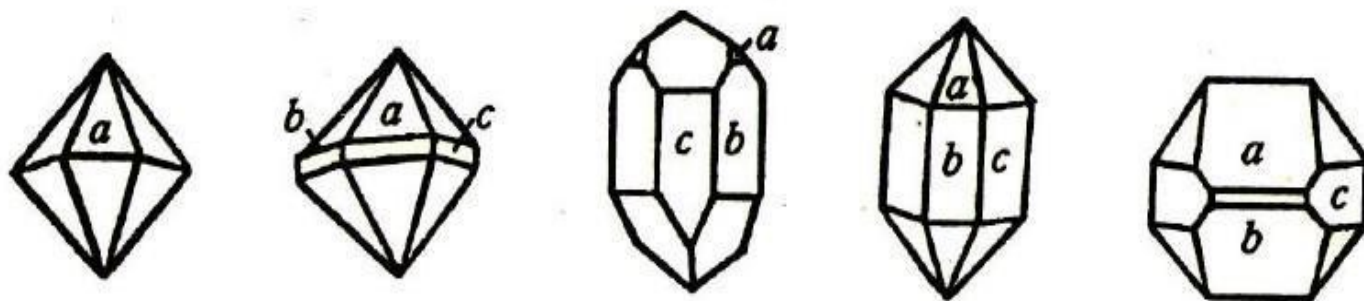
(a)



(b)

晶面角：晶面法线间的夹角

属于同一品种的晶体，两个对应晶面间的夹角恒定不变。



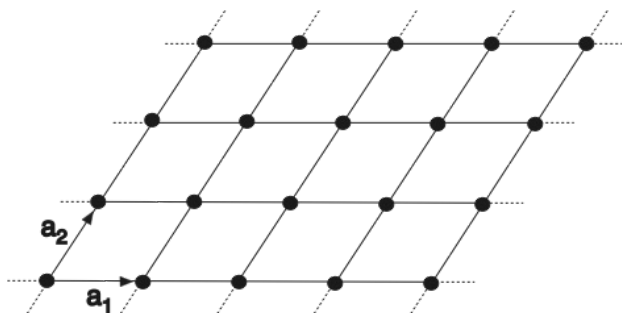
石英晶体的若干外形

石英晶体：

a 、 b 间夹角总是 $141^{\circ}47'$ ； a 、 c 间夹角总是 $113^{\circ}08'$ ； b 、 c 间夹角总是 $120^{\circ}00'$ 。

三、布拉菲格子

X光衍射证实，晶体外形的对称性是其组成原子在空间做有规律的周期性排列的结果。把晶体中按周期重复排列的那一部分原子(结构单元)抽象成一个几何点来表示，忽略重复周期中所包含的具体结构单元内容而集中反映周期重复方式，这个从晶体结构中抽象出来几何点的集合称之为晶体点阵



$$\vec{R}_{mn} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2$$

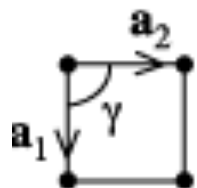
\vec{a}_1, \vec{a}_2 基矢 (primitive vectors)

\vec{R}_{mn} 格矢 (lattice)

1848年由布拉菲 (Auguste Bravais) 提出，晶体点阵也称布拉菲格子 (Bravais lattice)

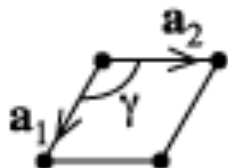
2D 布拉菲格子

可以周期性地填满整个2维平面



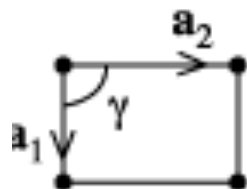
square

$$a_1 = a_2 \quad \gamma = 90^\circ \quad \text{简单正方}$$



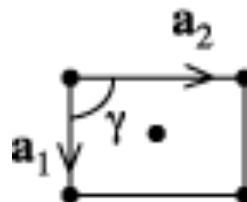
hexagonal

$$a_1 = a_2 \quad \gamma = 120^\circ \quad \text{简单六角}$$



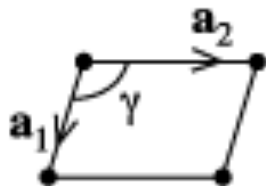
rectangular

$$a_1 \neq a_2 \quad \gamma = 90^\circ \quad \text{简单长方}$$



**centered
rectangular**

$$a_1 \neq a_2 \quad \gamma = 90^\circ \quad \text{有心长方}$$

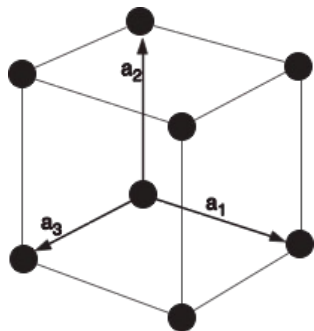


oblique

$$a_1 \neq a_2 \quad \gamma \neq 90^\circ, 120^\circ \quad \text{简单斜方}$$

3D 布拉菲格子

可以周期性地填满整个3维空间

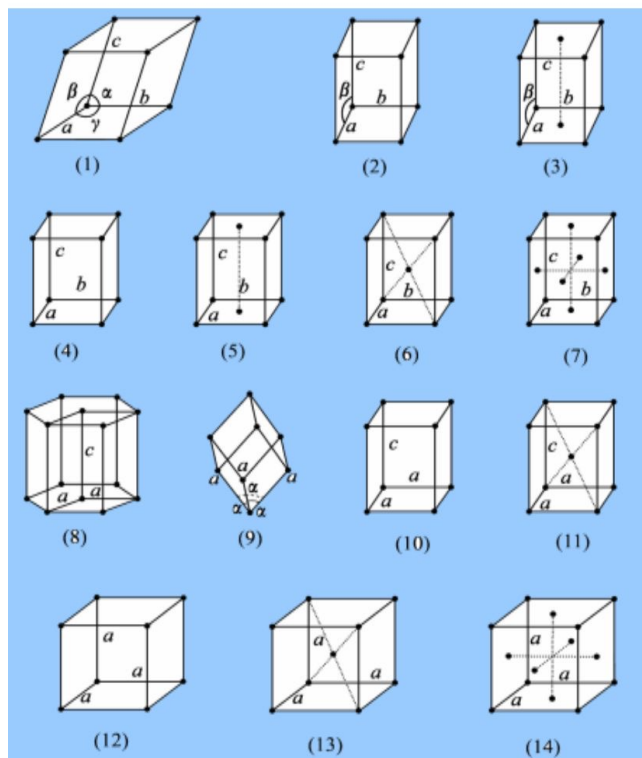


$$\mathbf{R} = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3$$

旋转, 镜面

32个点群

14种布拉菲格子:



1. 简单三斜;
2. 简单单斜;
3. 底心单斜;
4. 简单正交;
5. 底心正交;
6. 体心正交;
7. 面心正交;
8. 六角;
9. 三角;
10. 简单四方;
11. 体心四方;
12. 简单立方;
13. 体心立方;
14. 面心立方。

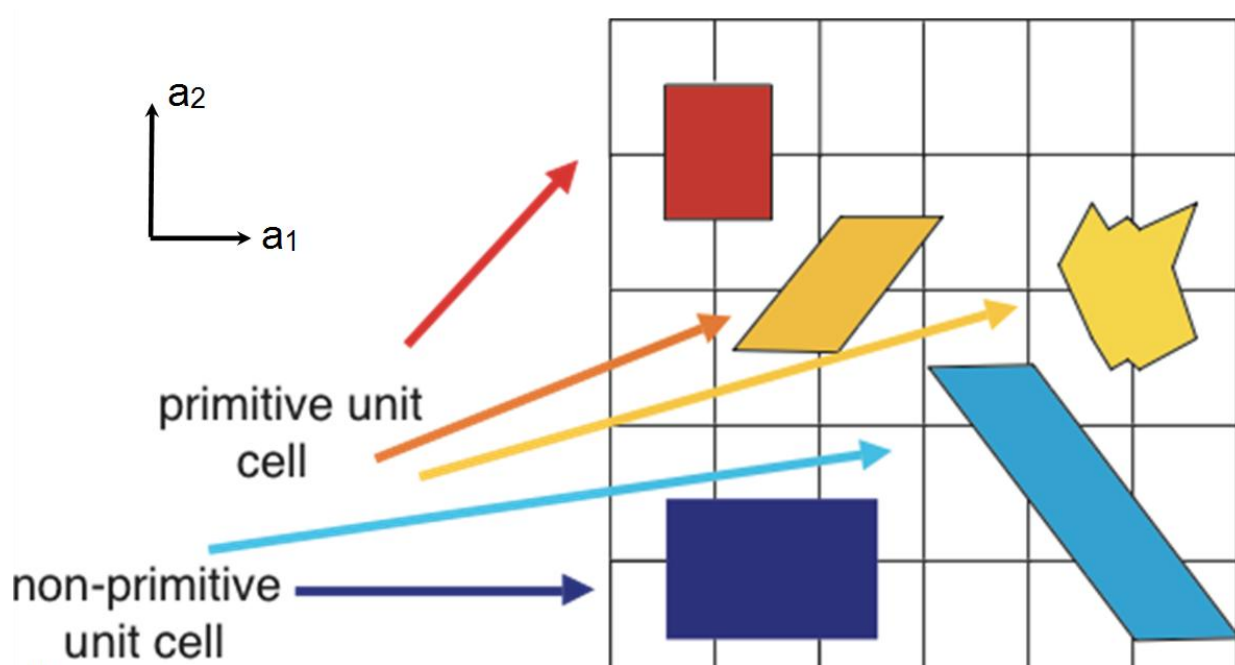
平移

平移群

230个空间群

四、原胞 (primitive unit cell)

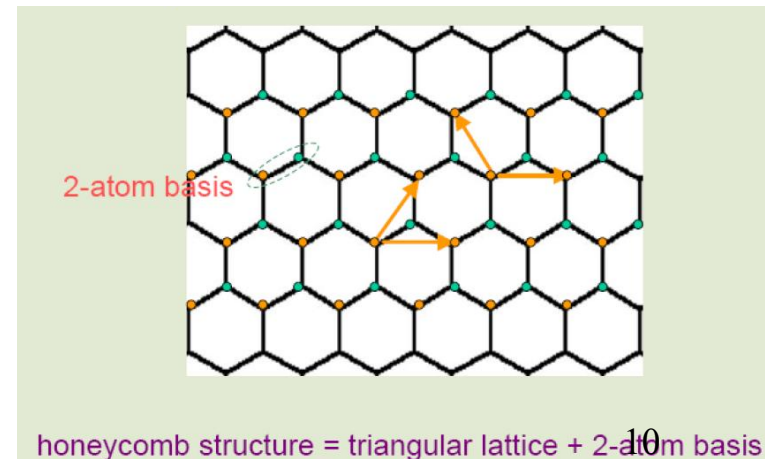
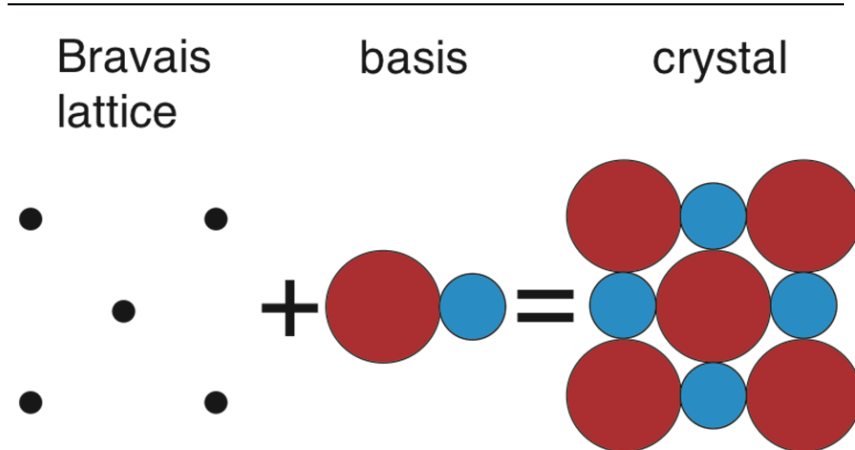
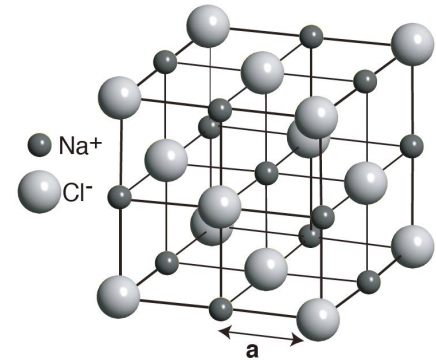
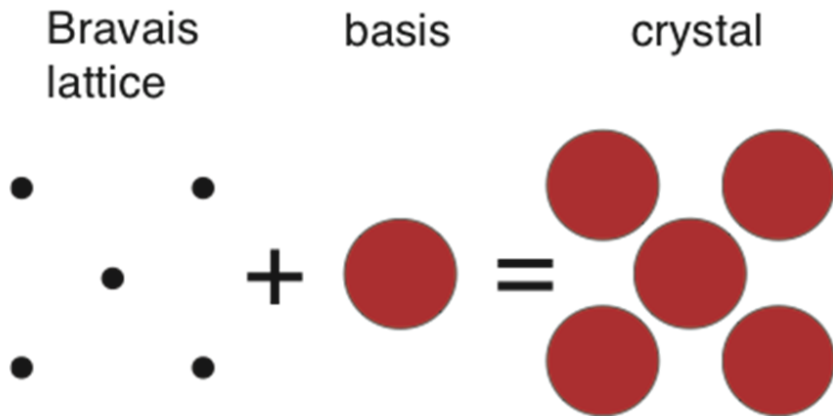
一个晶格的**周期重复单元**称作点阵的晶胞(unit cell), **最小周期重复单元**称作原胞(Primitive unit cell)



以点阵基矢构成平移矢量，可以把原胞复制填满整个空间。

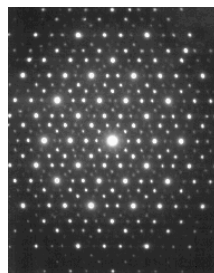
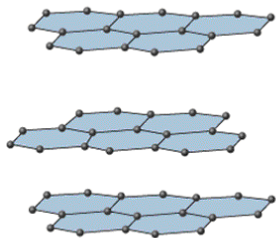
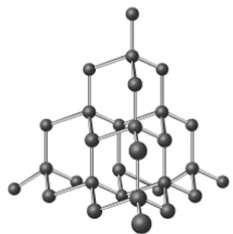
五、晶体的组成

实际晶体可以看成是在每个点上放上一个**基元**组成的。
基元可以是单原子，也可以是多个原子/分子组成的单元



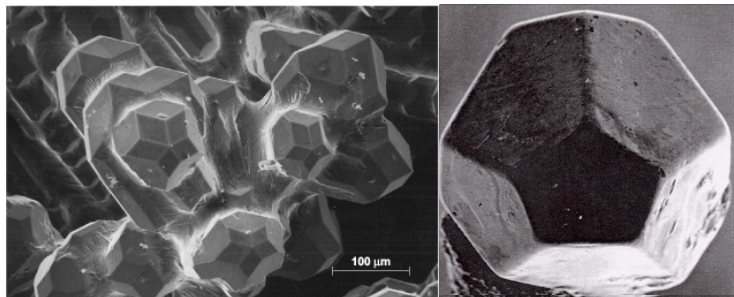
六、准晶体

完美的晶体只具有1, 2, 3, 4, 6次对称轴

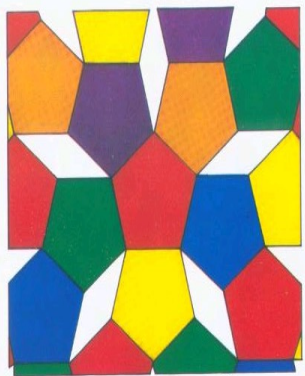


1984年, Shechtman等在寻找既轻又硬的Al合金中,在急冷的Al-Mn合金中获得了具有五重对称,斑点明锐的电子衍射图,定出其点群为 $m\bar{3}5$.

D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, "Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry," *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951-1953.



准晶体



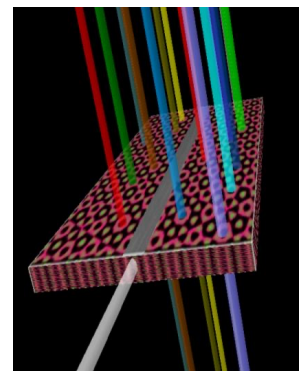
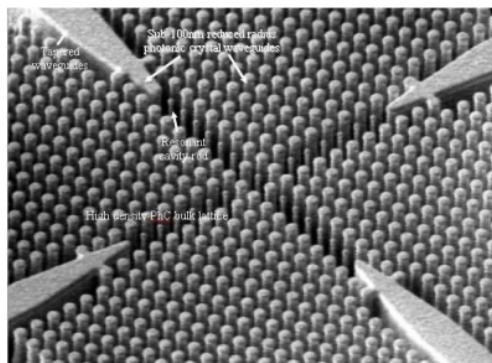
PenrosePattern

郭可信: 五次、八次、十二次对称

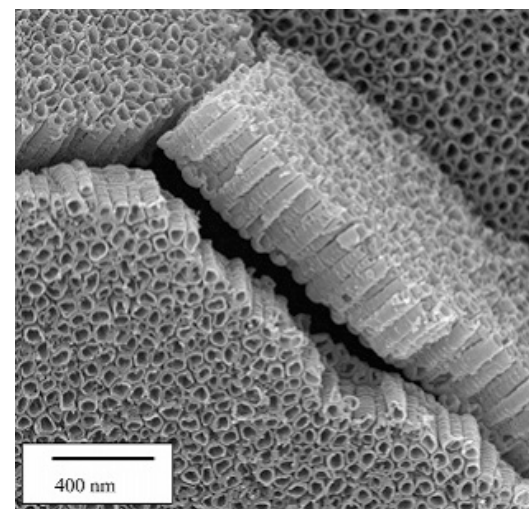
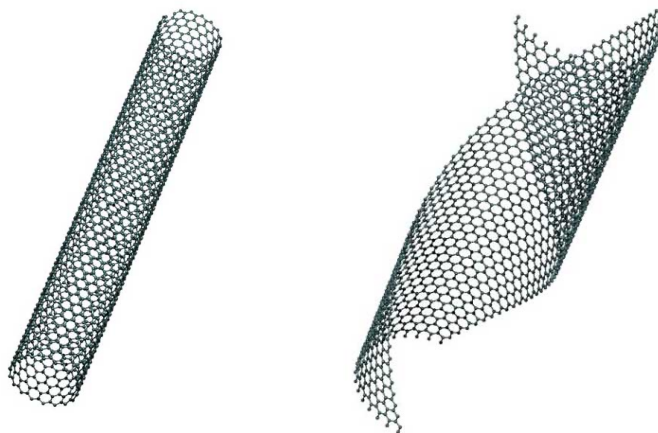


七、新型晶体

光子晶体



纳米材料



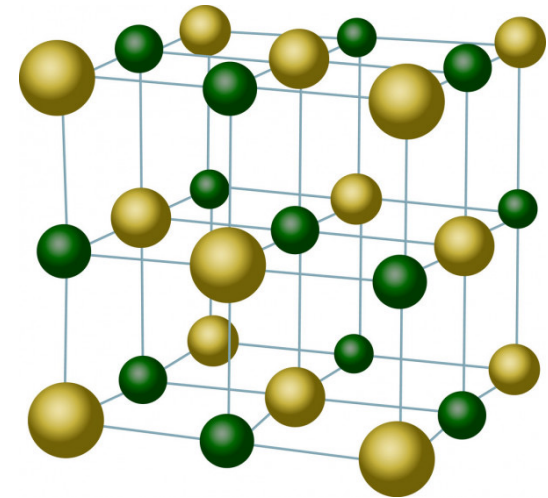
§2 晶体中粒子的结合力和结合能

一、晶体中粒子的结合力

▲ 离子晶体 (Ionic Crystal)

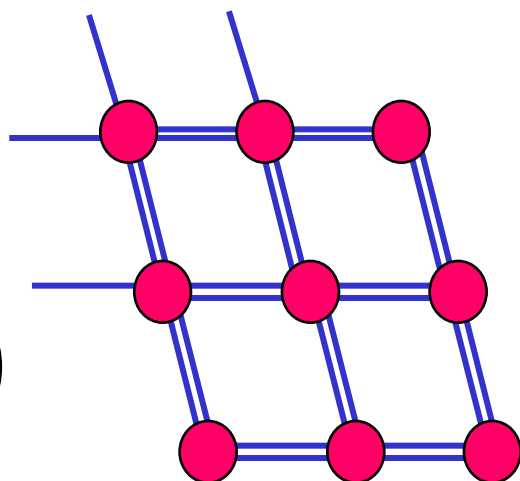
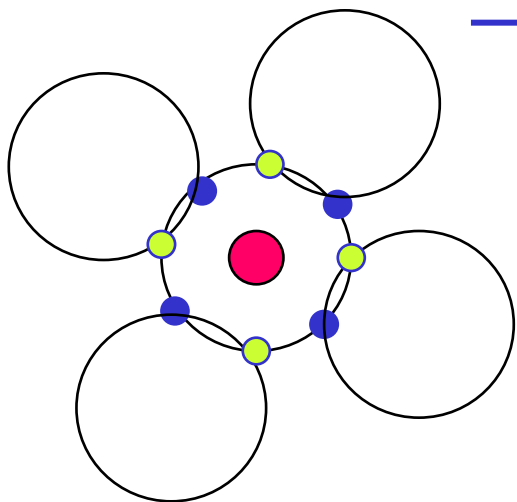
正负离子交替排列形成离子键, 如NaCl 晶体

- 离子间静电力强→熔点高, 硬度好
- 无自由电子→导热导电性差



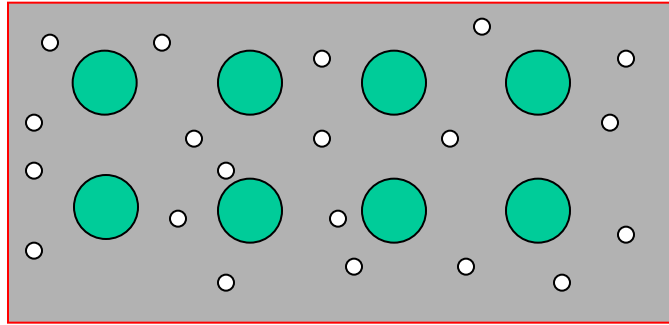
▲ 共价晶体 (Covalent Crystal)

共价键 如：Si, Ge, 金刚石



- 强度高, 坚硬, 不易变形
- 传热导电性不好

▲ 金属晶体 (Metallic Crystal)



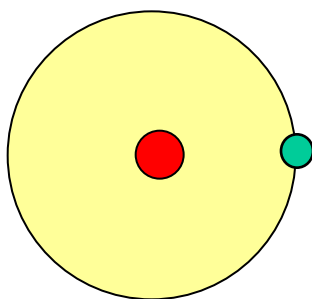
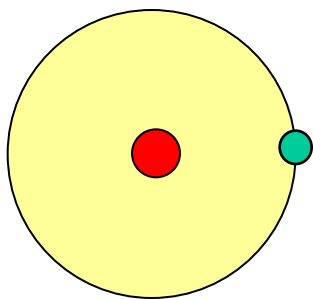
原子贡献出价电子为整个晶体所共有

带正电的原子实周期地排列形成晶体点阵

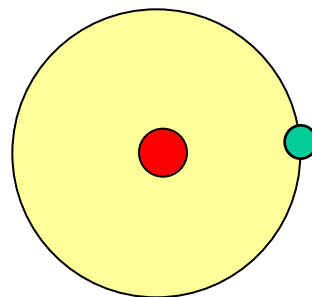
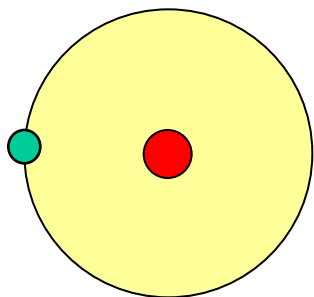
- 导热导电性好 (有自由电子)
- 电子对原子实的排列要求不严, 展延性好

▲ 分子晶体 (Molecular Crystal)

大部分有机化合物晶体
范德瓦尔斯力



吸引，能量低



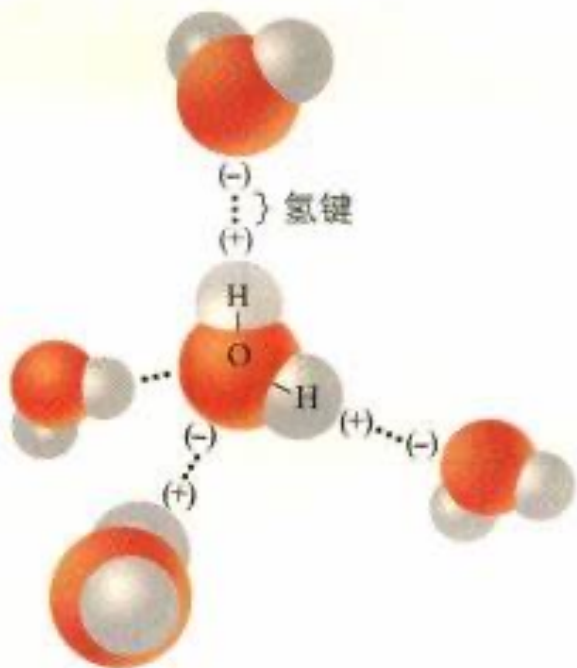
排斥，能量高

- 结合力小：熔点低，硬度小，易变形

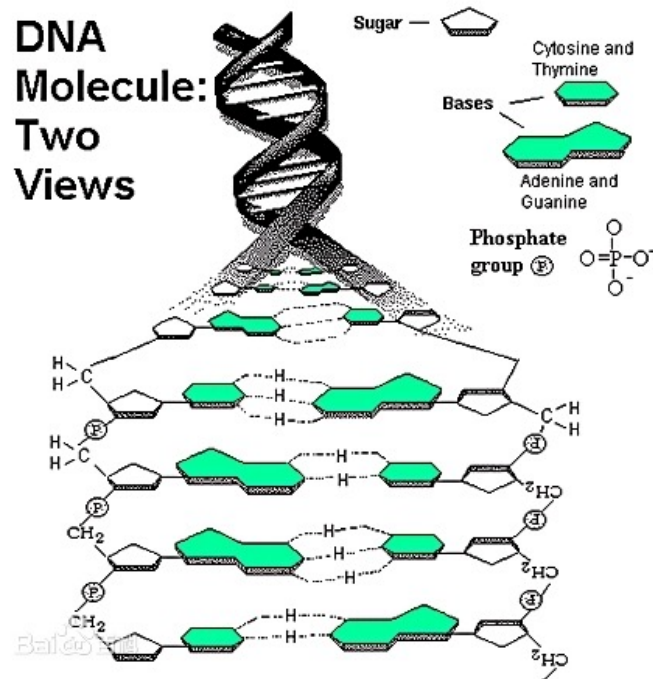


▲ 氢键

由氢原子参与的特殊类型化学键



水分子之间的氢键



DNA之间的氢键

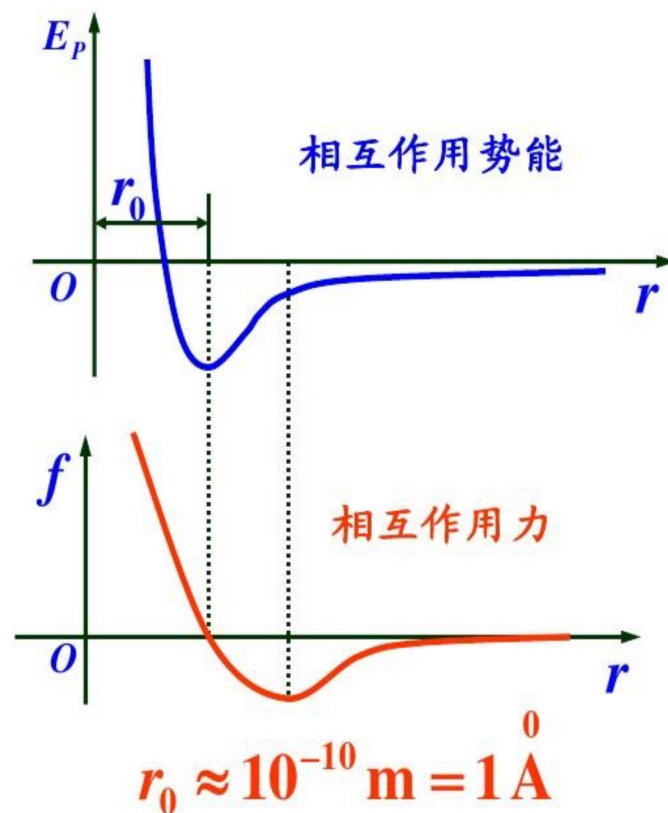
二、结合力的普遍特征 结合能

离子键、范德瓦尔斯键等分子间作用能

$$E_p = \frac{A_m}{r^m} - \frac{A_n}{r^n}$$

排斥 吸引

- 平衡位置 $\left(\frac{dE_p}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$
- 离子晶体 $n = 1$
- 可以由绝热压缩率得到 m



§3 晶体中粒子的热运动

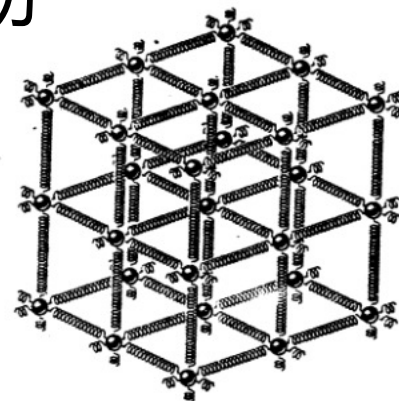
一、杜隆-珀替定律

固体中，粒子排列成晶格点阵，只有振动

$$i = r = 0, s = 3$$

按经典统计物理

$$C_m = 3R$$



常温下个别晶体有较大差异，低温时定律失效。

材料	硼	金刚石	铝	硅	铁	铜	锌	银	镉	锡	铂	金
$\frac{C_m}{R}$	1.26	0.68	3.09	2.36	3.18	2.97	3.07	3.09	3.08	3.34	3.16	3.20

二、爱因斯坦模型 (A. Einstein, 1907)

爱因斯坦意识到固体热容量在低温时违反杜隆-珀替定律的原因是量子效应。

假设固体晶格振动可以近似为一维谐振子运动

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, \dots$$

粒子数（晶格数）在各个能级上的分布就是

$$a_n \propto e^{-\beta\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}, \beta = \frac{1}{kT}$$

粒子的平均能量

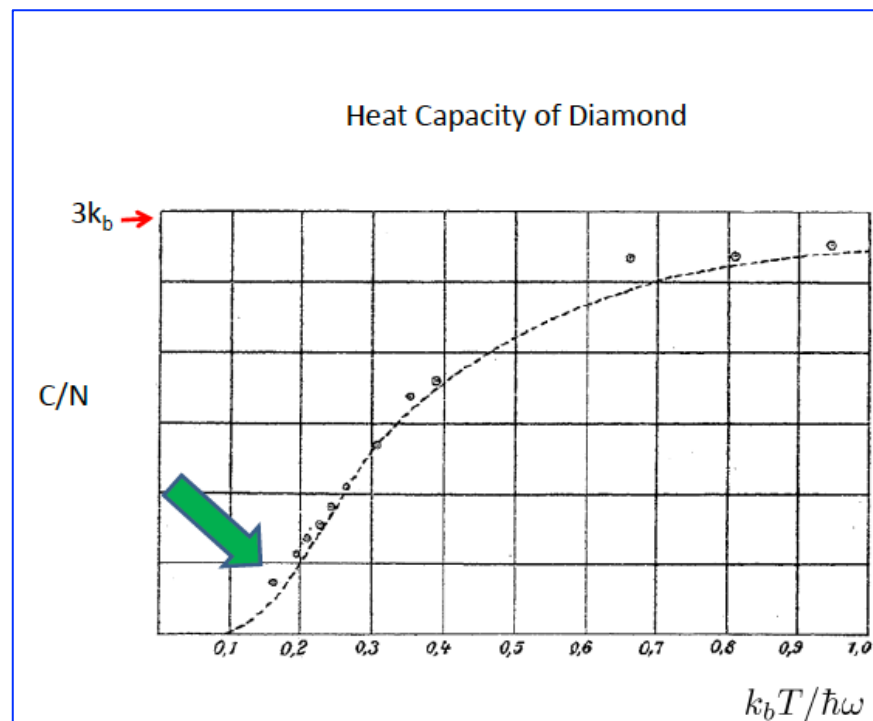
$$u_{1D} = \frac{\sum_n a_n E_n}{\sum_n a_n} = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

三维的情形

$$u = 3u_{1D} = 3\hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$$c/N = \frac{\partial u}{\partial T} = 3k(\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

爱因斯坦模型相当成功。
但在低温时理论和实验
仍有偏差。



三、德拜模型(Peter Debye, 1912)

德拜意识到固体的振动是**集体运动**，结果是声波在固体中的传播。量子化的声波与普朗克处理量子化的电磁波（黑体辐射）类似。

边长为 L 的立方体中，满足周期性边条件的平面波

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), n_i = \text{整数}$$

每个波的模式 \vec{k} ，量子化的能级为

$$\epsilon_n = \hbar\omega(\vec{k})\left(n + \frac{1}{2}\right), n = 0, 1, \dots$$

$$\omega(\vec{k}) = v|\vec{k}|, v \text{ 是声速}$$

$$\epsilon_n = \hbar\omega(\vec{k}) \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, \dots$$

$$\omega(\vec{k}) = v|\vec{k}| = vk, v \text{ 是声速}$$

$$u_{1D}(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k}) \left[n_B(\beta\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right], n_B(x) = \frac{1}{e^x - 1}$$

$$u(\vec{k}) = 3\hbar\omega(\vec{k}) \left[n_B(\beta\hbar\omega(\vec{k})) + \frac{1}{2} \right]$$

总能量!

$$U = \sum_{\vec{k}} u(\vec{k}) \rightarrow \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{k} u(\vec{k})$$

$$= \frac{L^3}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} k^2 dk 3\hbar vk \left[n_B(\beta\hbar vk) + \frac{1}{2} \right]$$

$$= 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega (1/v^3) \hbar\omega \left[n_B(\beta\hbar\omega) + \frac{1}{2} \right]$$

$x = \beta \hbar \omega$, 略去与温度 ($\beta = 1/kT$) 无关的 **零点能项**

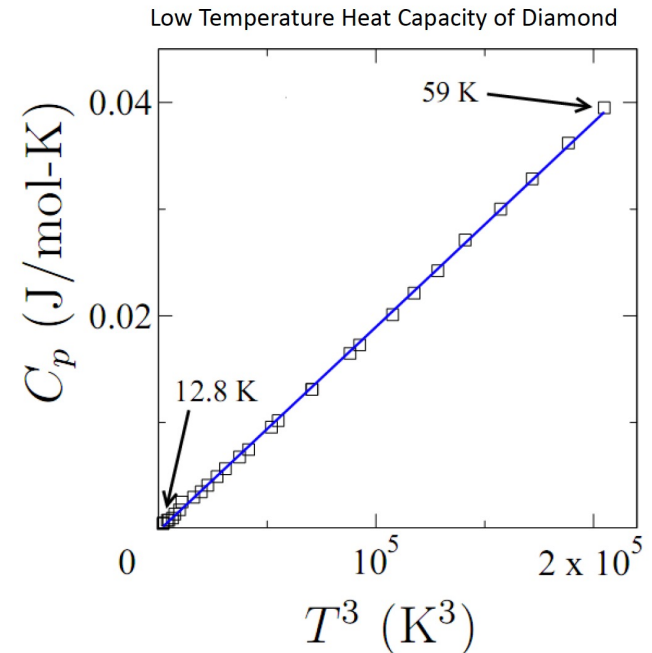
$$U = 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega (1/v^3) \hbar \omega \left[n_B(\beta \hbar \omega) + \cancel{\frac{1}{2}} \right]$$

$$= \frac{3\pi \hbar L^3}{2\pi^2 (\beta \hbar)^4 v^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} \propto T^3$$

德拜模型在低温段与实验一致,

但在高温区 $c \propto T^3 \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \infty$



德拜认为声波的频率应该有上限 ω_D

$$U = 3 \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega (1/v^3) \hbar \omega \left[n_B(\beta \hbar \omega) + \cancel{\frac{1}{2}} \right]$$

高温时应该与杜隆-珀替定律一致

$$n_B(\beta \hbar \omega) = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{kT}{\hbar \omega}$$

$$U = 3kT \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega (1/v^3) \rightarrow 3RT$$

$$3kT \frac{4\pi L^3}{(2\pi)^3 v^3} \frac{\omega_D^3}{3} = 3RT = 3NkT \rightarrow \omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 \left(\frac{N}{L^3} \right)$$

德拜角频率 $\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 n$

$$U = \int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

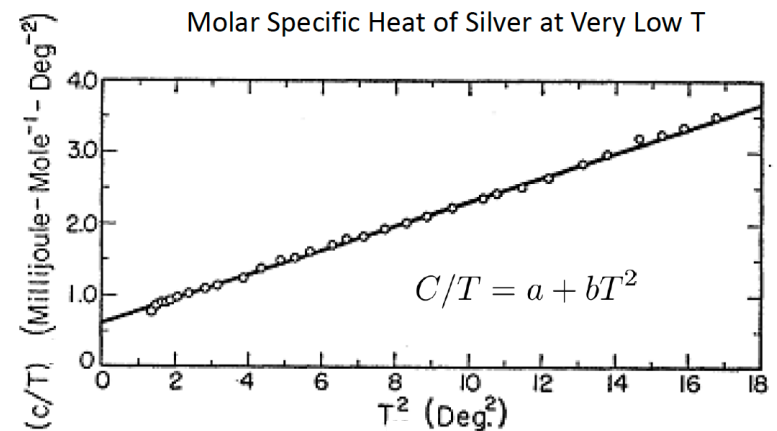
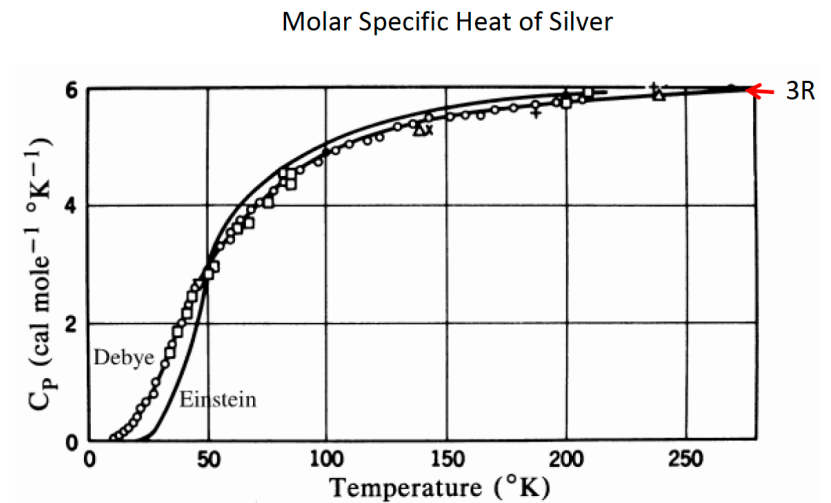
$$g(\omega) = N \frac{9\omega^2}{\omega_D^3}$$

$$c = \frac{\partial U}{\partial T}$$

德拜模型与实验结果符合。
但在极低温时，实验发现
金属的热容

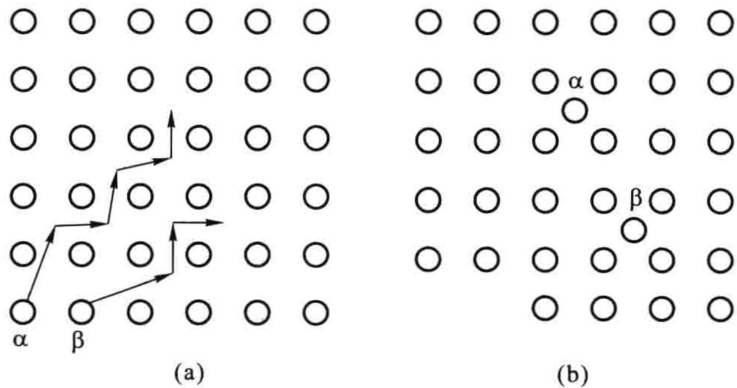
$$c \xrightarrow{T \rightarrow 0} aT + bT^3$$

自由电子气的贡献



四、热缺陷的产生和运动 扩散

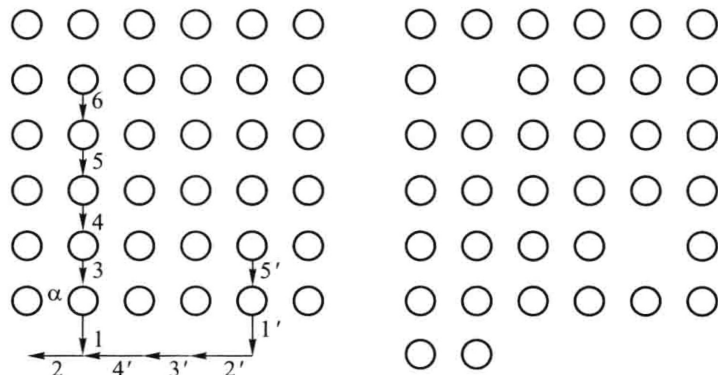
晶体中粒子的热运动能量具有统计分布，一定温度下总有粒子可以脱离平衡位置从而形成缺陷



填隙粒子

粒子由表面移到间隙所需能量

$$n_g = \underbrace{N}_{\text{结点总数}} e^{-\frac{\underbrace{u_g}_{\text{}}}{kT}}$$



空位

粒子由结点移到表面所需能量

$$n_p = N e^{-\frac{\underbrace{u_p}_{\text{}}}{kT}}$$

【例】假设把一个钠原子从钠晶体内部移到边界上，需要能量 1 eV，计算 温度1000 K 下空位数占比。

$$\frac{n_p}{N} = e^{-\frac{u_p}{kT}} \approx 10^{-5}$$

晶体中的扩散

$$dn = -\underbrace{D}_{\text{扩散系数}} \frac{d\underbrace{C}_{\text{浓度}}}{dz} dSdt$$

$$D = D_0 e^{-\frac{\underbrace{Q}_{\text{扩散激活能}}}{RT}}$$

- 填隙粒子扩散
- 空位扩散
- 自扩散
- 异扩散

表 7-4 几种元素的自扩散激活能 Q 和 D_0 之实验值

	一氧化碳	铜	铅	金	银	钨
$D_0 / (10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.367	0.18	4.0	0.157	0.9	11.5
$Q / (10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	2.81	1.95	1.15	2.22	1.92	5.95

表 7-5 几种元素在铅中扩散时扩散激活能 Q 之实验值

扩散元素	铅	铊	锡	金	银	铋	汞	镉
$Q / (10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.15	0.879	0.896	0.544	0.636	0.799	0.796	0.754

空位
间隙
杂质

