



(4) 氢键晶体：在表 1.3 所给出的原子负电性表中，并没有列出氢原子，是因为它非常特殊，尽管它也属于 IA 族元素，但它的负电性($X_H=2.2$)却比其他 IA 族元素大得多，基本接近于 C 原子($X_C=2.55$)。因此，氢原子与其他原子结合时既不容易失去价电子也不容易获得价电子，因而通常以共价键结合，而不是离子键。当 H 原子与一个负电性较大的 A 原子以共价键结合以后，原来球对称型的电子云分布将偏向 A 原子，使得带正电的 H 原子核与负电中心不再重合，从而产生固有的电偶极矩，这时呈正电性的 H 原子核一端又会通过库伦引力与周围分子中的 A 原子相结合(称为氢键)。含氢原子的分子就是以这种方式最终结合成了晶体。这时，晶体中氢原子与 A 原子间的结合可以表示成 $A-H-A$ 或 $A-H-B$ ，其中短划线表示共价键，长划线就表示氢键。显然，氢键比共价键弱得多，它实际上是一种极性分子间的范德瓦尔斯键。由氢键结合成的晶体称为氢键晶体，自然界中典型的氢键晶体如冰(H_2O)、 H_2F 等，图 1.60 给出了一种常见的冰晶体结构。

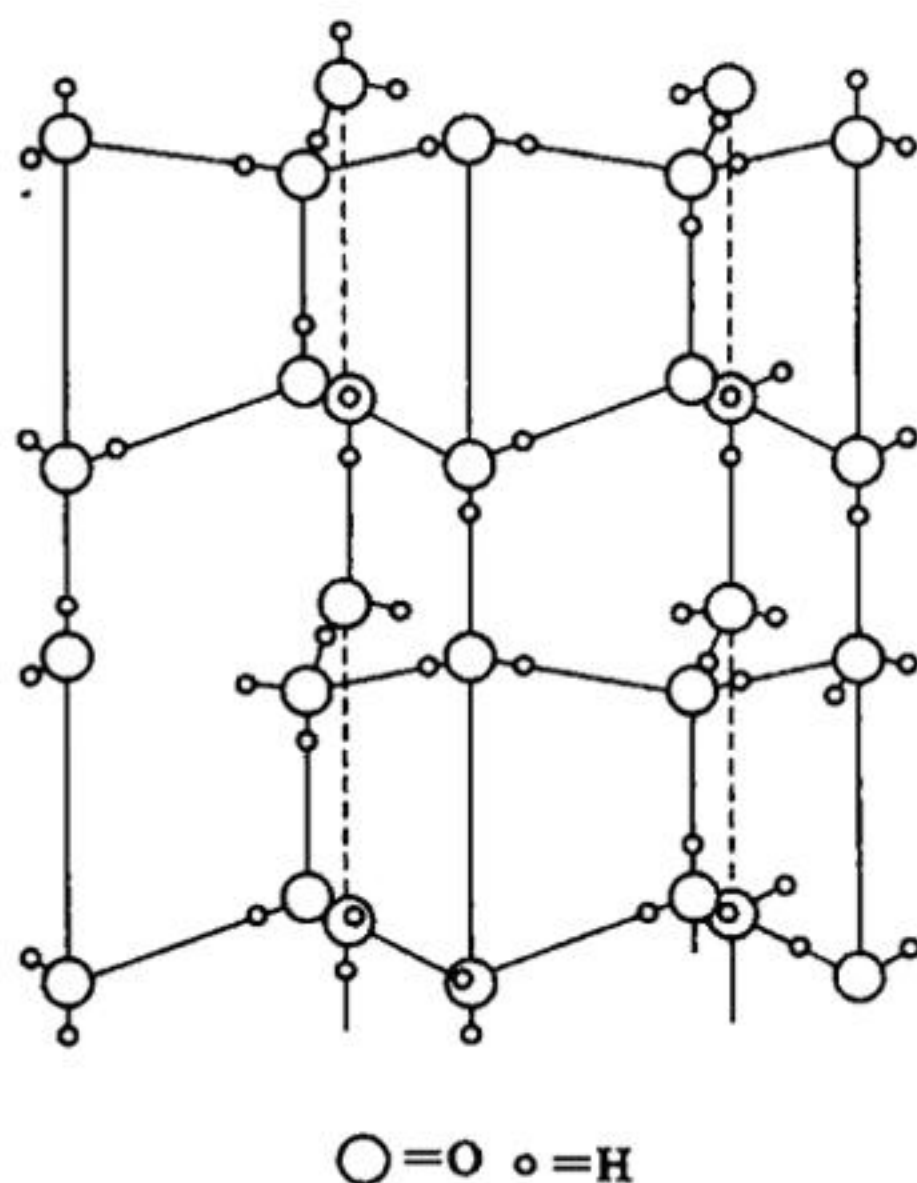
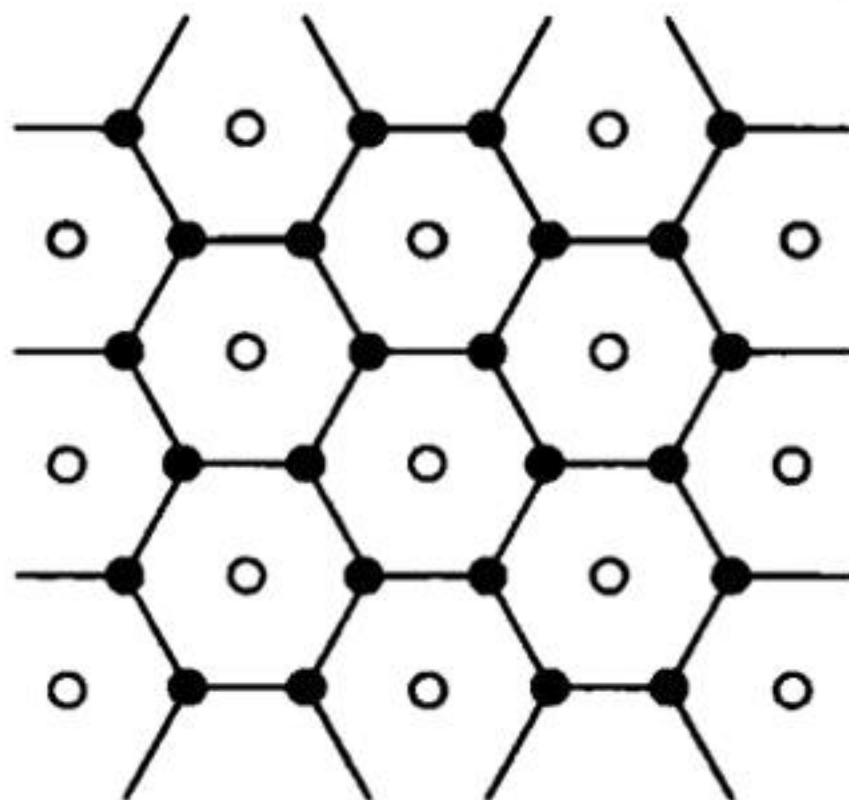


图 1.60 冰晶体中 H_2O 分子的排列方式

1. 已知几种材料的晶格常数： $a_{Cu}=3.61\text{\AA}$ ， $a_{Zn}=2.66\text{\AA}$ ， $a_{Si}=5.43\text{\AA}$ ，试计算其原子体密度($/\text{cm}^3$)。
2. 试推导 SC、FCC、BCC 中初基元胞基矢与轴矢之间的关系(用轴矢表示基矢)。



3. 假设一个由两种元素原子组成的二维晶体结构如题3图所示, 试确定其基元的组成, 并在图中画出它的布拉菲格子、初基元胞和魏格纳-赛兹元胞。



题3图

4. 如果某晶格的基矢为 $\mathbf{a}_1 = a\mathbf{i}$, $\mathbf{a}_2 = a\mathbf{j}$, $\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k})$, 则该晶格是什么结构? 如果 $\mathbf{a}_3 = \frac{3a}{2}\mathbf{i} + \frac{a}{2}(\mathbf{j} + \mathbf{k})$, 又将变成什么结构? 为什么?
5. 试计算 SC、FCC、BCC 以及金刚石结构中最大间隙位置的半径(假设晶格常数 a 已知)。
6. 试证明六方密堆积结构中晶格常数 $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ 。
7. 求立方晶格中常用晶向晶面之间的夹角。
8. 试用倒格子的定义证明: 立方晶系中指数相同的晶向和晶面互相垂直, 即 $[hkl] \perp (hkl)$ 。
9. 证明: FCC 和 BCC 互为倒格子。
10. 证明: 正倒格子初基元胞体积的乘积等于 $(2\pi)^3$ 。
11. 证明: 任意正倒格矢的标积等于 2π 的整数倍。
12. 试证明由一价正负离子组成的一维晶格的马德隆常数为 $A = 2 \ln 2$ 。
13. 试证明金刚石结构中共价键的夹角为 109.47° 。
14. 试求 SiC、GaN 晶体的电离度 f_i 。
15. 晶体结构、布拉菲格子、倒格子之间的关系是什么?
16. 晶体解理面上原子排列的特点是什么?
17. 不同化学键中价电子的转移情况各有什么特点?
18. 正倒格子之间的对应关系是什么?
19. 为什么金刚石结构的原子致密度是最低的, 但硬度却是最大的?



$t > 0$ 时,

$$\int_0^{\infty} C(x) dx = Q$$

扩散方程的解为

$$C(x, t) = \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.7)$$

这时杂质原子的分布是一种高斯分布。

而对于恒定表面浓度扩散, 设晶体表面扩散原子的浓度保持 C_0 不变, 其边界条件可以写成

$$\begin{cases} x = 0, & t \geq 0, & C(0, t) \equiv C_0 \\ x > 0, & t = 0, & C(x, 0) = 0 \end{cases}$$

这时扩散方程的解为

$$\begin{aligned} C(x, t) &= \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{(x-x')^2}{4Dt}} dx' \\ &= \frac{2C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta \\ &= C_0 \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\beta^2} d\beta \right] \\ &= C_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

其中, $\beta^2 = \frac{(x-x')^2}{4Dt}$, $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 称为余误差函数。

因此恒定表面浓度扩散中得到的杂质原子的分布被称为余误差分布。

习题与思考题

1. 由于电中性的要求, AB 型离子晶体中的肖特基缺陷总是成对地产生, 假设 N 为晶体的初基元胞数, n 为晶体中产生的正负离子空位对的数目, ΔE 为形成一对肖特基缺陷所需要的能量。试证明

$$n = Ne^{-\frac{\Delta E}{2k_B T}}$$

2. 设某种晶体中肖特基缺陷的形成能为 1eV, 试计算温度从室温(300K)升高到 1000K 时晶体中肖特基缺陷的浓度增加多少倍。

3. 如果第 2 题所讨论的晶体中间隙原子的形成能约为 4eV, 那么 1000K 时两种缺陷浓度的数量级相差多少?



4. 假设某晶体中只存在肖特基缺陷，且缺陷的形成能为 1eV ，试计算肖特基缺陷浓度为千分之一时晶体所处的温度。
5. 相对于元素晶体，离子晶体中会存在哪些特殊的点缺陷？
6. 从缺陷的角度考虑，为什么一般的金属材料都会因为淬火而变硬？
7. 位错滑移时位错线上原子的受力有什么特点？
8. 为什么 SiC 材料具有同型异构现象，而其他化合物晶体（如 GaAs 、 InP 等）却没有这种特征？
9. 除了掺杂以外，请列举出缺陷还具有哪些积极的作用。



$T \rightarrow 0$ 时, $\bar{n}(\omega) \rightarrow 0$, 即没有声子产生, 也就是格波被冻结(或者说处于基态)。当声子能量 $\hbar\omega = k_B T$ 时, $\bar{n}(\omega) \approx 0.6$, 通常以此为界限, 定性地认为 $\bar{n}(\omega) \geq 0.6$ 的格波已处于激发态, 即只有 $\hbar\omega \leq k_B T$ 的格波在温度 T 时才能被激发。因此, 平均声子数 $\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$ 是反映格波激发程度的一个重要参数。

3.5 晶格振动谱的实验测定

格波的色散关系也称为晶格振动谱(格波谱或声子谱) $\omega(\mathbf{q})$, 是研究晶格振动问题, 解释晶体热现象以及其他宏观性质的基础, 因此晶格振动谱的实验确定在晶格振动理论中具有非常重要的意义。实验中一般是通过中子、光子、X射线等与晶格的非弹性散射来测定晶格振动谱的, 它们的原理基本相同, 下面仅作简单的介绍。

3.5.1 实验原理

假设入射粒子的频率和波矢分别为 ω_i 和 \mathbf{q}_i , 与晶格相互作用后得到的散射波的频率和波矢分别用 ω_s 和 \mathbf{q}_s 表示, 显然, 在这一过程中将满足能量守恒和准动量守恒, 即

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_q \quad (3.40)$$

$$\hbar\mathbf{q}_s = \hbar\mathbf{q}_i \pm \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G}_h \quad (3.41)$$

式中, ω_q 和 \mathbf{q} 分别表示晶体中声子(格波)的频率和波矢, \mathbf{G}_h 为任意倒格矢, 士号表示入射粒子经过晶体后吸收(加号)或放出(减号)一个声子。在这一过程中, 如果吸收或放出的声子为声学声子, 则称为布里渊散射(Brillouin Scattering), 当声子为光学声子时则称为拉曼散射(Raman Scattering)。

于是, 在给定入射粒子的频率 ω_i 和波矢 \mathbf{q}_i 时, 在不同方向(即对应 \mathbf{q}_s 的方向)上测出反射波的频率 ω_s , 就可根据式(3.40)求出晶格中格波的频率 ω_q ; 再由 \mathbf{q}_s 和 \mathbf{q}_i 的大小和方向, 求出格波波矢 \mathbf{q} 的大小和方向, 最终就可确定出晶体的整个声子谱 $\omega(\mathbf{q})$ 。

从式(3.40)和式(3.41)中还很容易看到, 为了精确测量入射粒子经晶格散射以后能量和动量的变化, 就要求入射粒子的频率和波矢尽可能与晶格中的声子相当。对于X射线而言, 尽管它的波矢大小可以与晶格常数相比, 很合适, 但是X射线光子的能量(KeV量级)比晶体中格波的能量(一般在meV量级)大得多, 很难精确测量X射线经晶格散射以后能量的变化, 因此, X射线法在晶



格振动理论的研究中已经逐渐被放弃,而被光子散射和中子散射所取代。

3.5.2 光子散射

晶体在红外波段($10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$)具有红外吸收峰,这是光子与晶格振动相互作用的结果。这时,光子的波矢与晶体布里渊区的大小相比,仍然很小,光子与声子相互作用时所满足的动量守恒关系式(3.41)主要体现在布里渊区中心附近,即 $G_h = 0$, 且 q 很小(对应长波近似)。因此,采用红外光散射主要是测定晶体中的长波。

这时,光波的频率 ω_s 、波矢 q_s 与晶体折射率 n 之间的关系为

$$\omega_s = \frac{c}{n} q_s \quad (3.42)$$

式中, c 为真空中的光速。而晶体中长波声子的频率与波矢间的关系为

$$\omega = v q \quad (3.43)$$

其中, v 为晶体长波的波速度。

于是,根据式(3.40)和式(3.41)就可以得到光子与晶体中长波声子相互作用时满足的矢量关系为

$$q'_s - q_s = \pm q \quad (3.44)$$

图 3.13 中示意地画出了这三个矢量之间的关系,图中 θ 为散射波与入射波之间的夹角,称为散射角,为简单起见,图中只画出了 $+q$ 的情况。对于长波, q 很小,因而有 $q'_s \approx q_s$, $\hbar\omega'_s \approx \hbar\omega_s$, 图 3.13 中的三角形近似为等腰三角形,光子可以被认为是弹性散射。于是,长波声子波矢 q 的大小可以近似地按下式求出:

$$q = 2q_s \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.45)$$

而波矢 q 的方向由光子入射方向与散射方向,即 $(q'_s - q_s)$ 的方向确定,再结合式(3.43)就可以得到散射方向上晶格长声学波的频谱:

$$\omega = \omega(q) \quad (3.46)$$

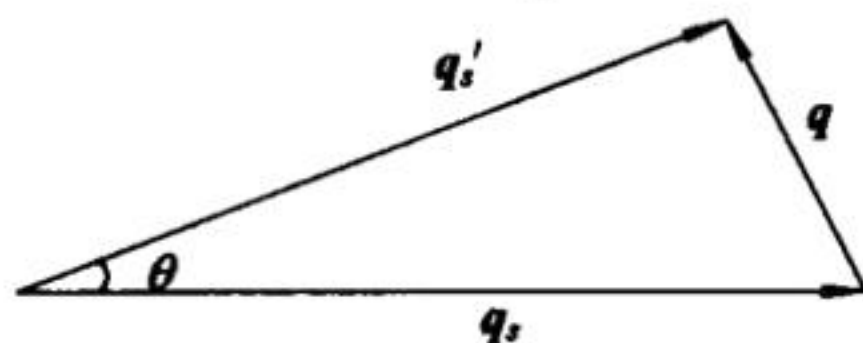


图 3.13 光子散射时波矢之间的关系

从上面的讨论中不难发现,无论是光子散射中的布里渊散射或者是拉曼散射,都只能确定晶体中 q 很小的长波声子(长声学波声子和长光学波声子),而



对于 q 较大的短波声子, 则必须选择波长更短的人射粒子。近年来中子技术的发展使得中子散射法已经成为研究晶格振动谱的重要实验手段。

3.5.3 中子散射

设中子的质量为 m_n , 入射中子和散射中子的动量分别为 \mathbf{P} 和 \mathbf{P}' , 中子与晶体中声子相互作用时满足的能量守恒和动量守恒关系式(3.40)和式(3.41)应该相应地改写为

$$\frac{\mathbf{P}'^2 - \mathbf{P}^2}{2m_n} = \pm \hbar \omega \quad (3.47)$$

$$\mathbf{P}' - \mathbf{P} = \pm \hbar(\mathbf{q} + \mathbf{G}_h) \quad (3.48)$$

式(3.47)和式(3.48)中的加号表示中子经晶格散射以后吸收一个声子的能量, 减号表示释放一个声子的能量。由式(3.47)和式(3.48)很容易计算出晶体中声子的频率和波矢分别为

$$\omega = \frac{|\mathbf{P}'^2 - \mathbf{P}^2|}{2m_n \hbar} \quad (3.49)$$

$$|\mathbf{q} + \mathbf{G}_h| = \frac{1}{\hbar} |\mathbf{P}' - \mathbf{P}| \quad (3.50)$$

值得说明的是, 由于晶格的周期性

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q} + \mathbf{G}_h) \quad (3.51)$$

晶体中声子波矢 \mathbf{q} 的取值被限定在第一布里渊区, 第一布里渊区以外的波矢并没有反映晶格振动的新特点, 因此可以通过一个不等于 0 的倒格矢 \mathbf{G}_h 确定出其对应的第一布里渊区的取值 \mathbf{q} 。于是对式(3.50)可以作以下讨论: 对于中子动量 \mathbf{P} 和 \mathbf{P}' 较小的小角度散射(散射角 θ 较小), $\mathbf{G}_h = 0$; 对于中子动量 \mathbf{P} 和 \mathbf{P}' 较大且散射角 θ 较大的散射, $\mathbf{G}_h \neq 0$ 。

于是, 通过式(3.49)和式(3.50)求出晶体中声子的频率和波矢的大小, 再由 \mathbf{P} 和 \mathbf{P}' 的夹角(散射角 θ)确定出波矢的方向, 就可以确定出晶体沿某方向的振动谱 $\omega(\mathbf{q})$ 。实验中通过改变入射中子的能量、晶体的取向以及探测的方向, 最终就可以测出晶体的整个声子谱, 图 3.8~图 3.10 给出的几种实际晶体的声子谱中的数据点就是通过这种方法得到的。

3.6 晶格热容的量子理论

前面的讨论都是基于简谐近似, 这时三维晶格中总共形成了 $3NS$ 个独立运动的格波, 经量子力学修正后实际晶格可以看做是一个无相互作用的声子气

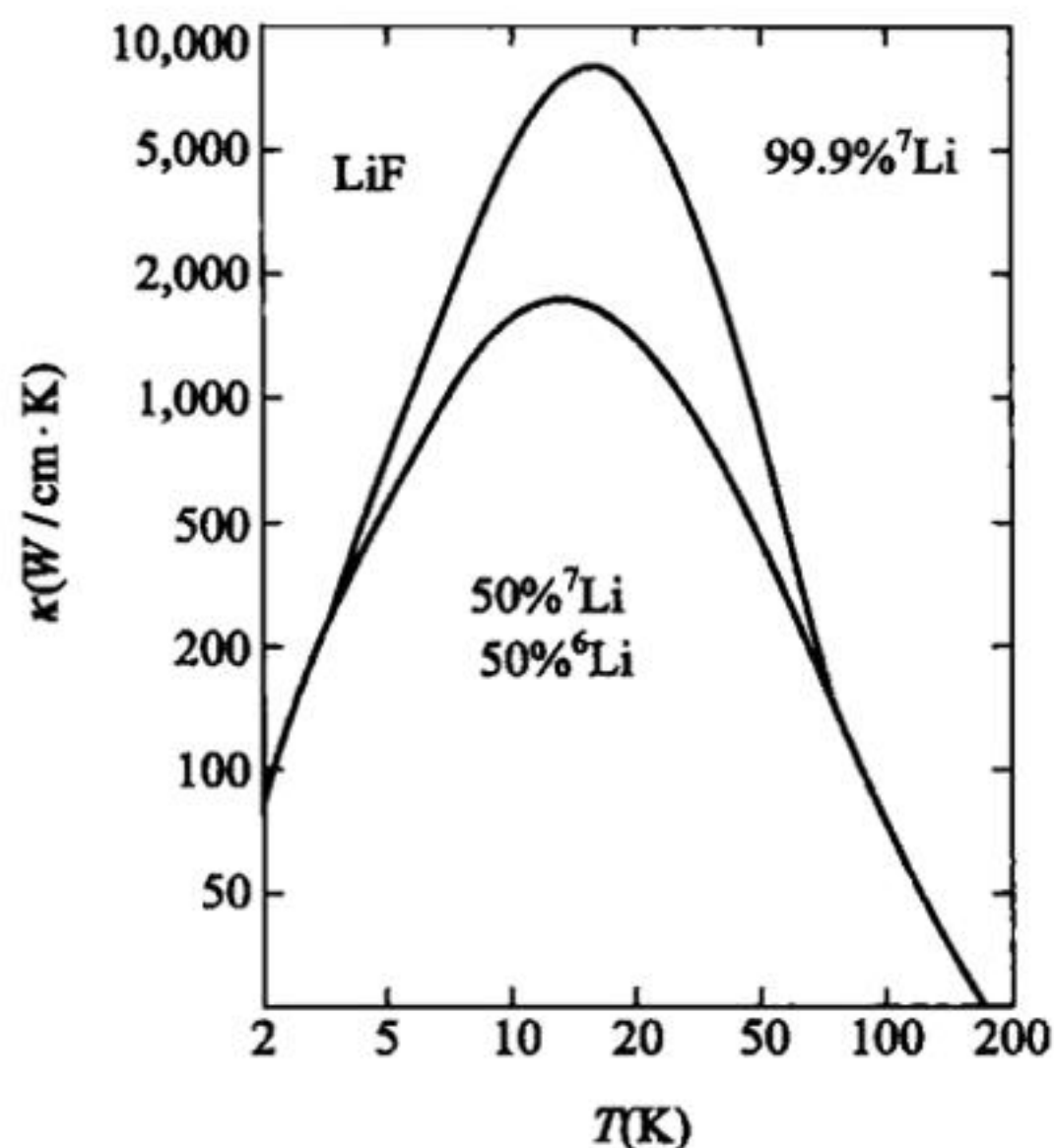
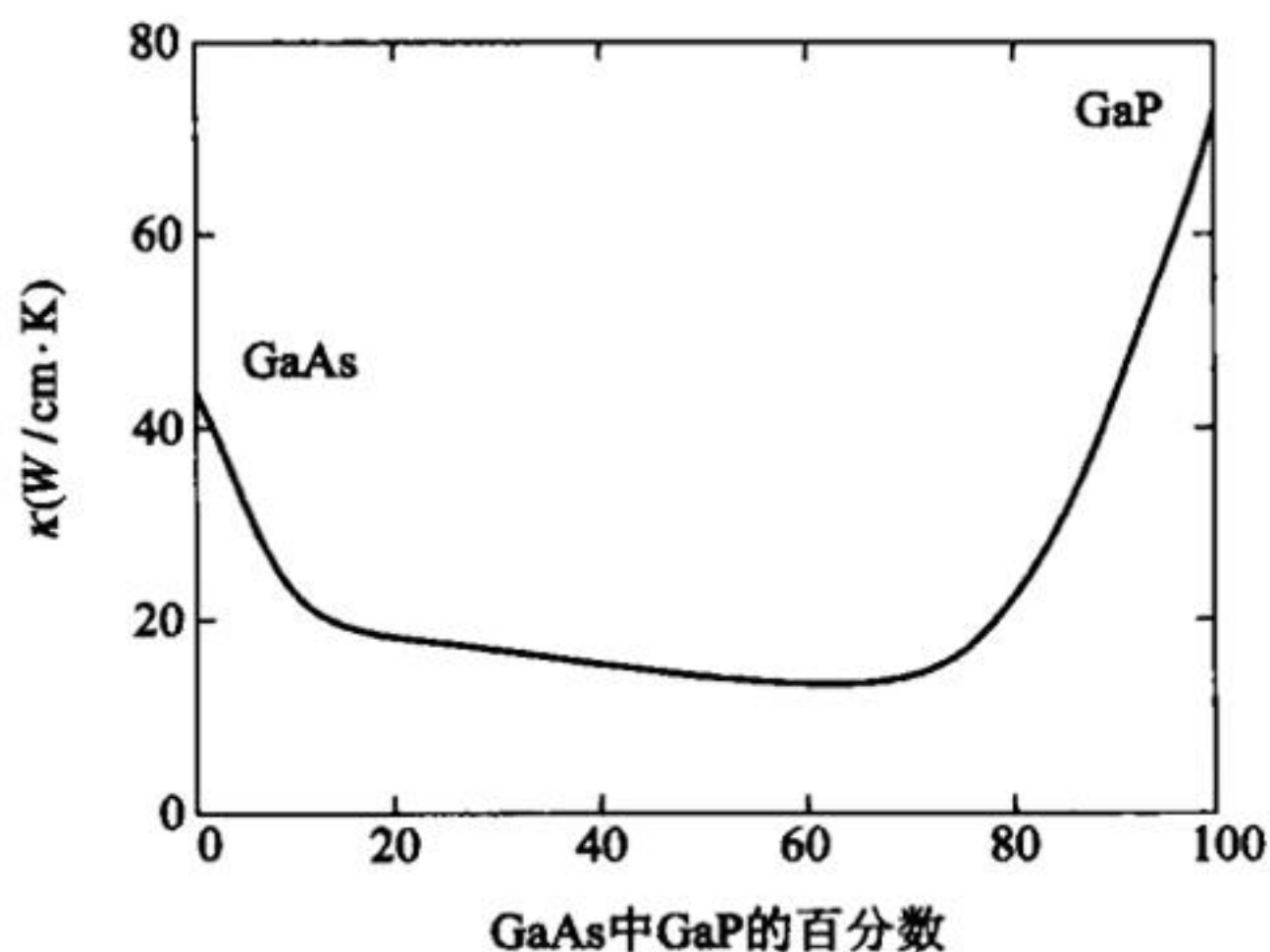


图 3.17 杂质含量对 LiF 晶体热导率的影响

图 3.18 $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ 合金材料的热导率

习题与思考题

1. 在一维双原子链中, 如果基元中两个原子的质量不同, 且原子间距 $d \neq a/2$, 试按照第 3.2 节的思路重新讨论该原子链的振动情况。
2. 上题中如果基元中两个原子质量相同, 且 $d = a/2$, 则情况会发生怎样的变化?
3. 假定一维双原子链中两种原子的质量相等, 且 $d = a/2$, 但原子间弹性



系数交替地等于 β 和 10β , 试计算 $q=0$ 和 $q=\pi/a$ 处的 $\omega(q)$, 并定性地画出其色散关系草图。这种晶格模型对应实际中的什么情况?

4. 试求一维单原子链的频率分布函数 $g(\omega)$, 如果采用德拜模型, 结果又会怎样?

5. 仿照 3.5 节的思路, 试计算二维晶格的热容 C_V , 并讨论其高低温极限。

6. 试根据德拜模型求三维晶体的零点振动能。

7. 根据德拜模型求高低温极限时三维晶体中的声子总数, 试分析低温极限时晶格热容与晶体中声子总数之间的关系。

8. 晶格振动时晶体中所有原子的最大振幅是否都相等?

9. 引入周期性边界条件的理由是什么?

10. $T=0\text{ K}$ 时晶格中是否还存在格波? 是否还存在声子?

11. 晶体中声子数是否守恒?

12. 温度一定时, 光学格波中的声子数是否大于声学格波?

13. 低温时爱因斯坦模型误差较大的原因是什么?

14. 低温时是否可以不考虑光学格波对热容的贡献?



满带，导带及以上均为空带，均不导电。而半导体和绝缘体的主要区别就在于，半导体的禁带宽度(以后专指导带和价带之间的禁带)比绝缘体小，在一定的温度下，价带顶的少量电子可以获得足够的能量跃迁进入导带(这一过程称为本征激发)，从而使导带和价带都变成非满带而具有一定的导电性。另外，半导体中存在的杂质或其他缺陷也会改变其电子填充能带的情况，使导带中出现少量电子，或者价带中出现少量空穴，从而具有一定的导电性。这方面的内容在《半导体物理》中将会进行更深入细致的研究。

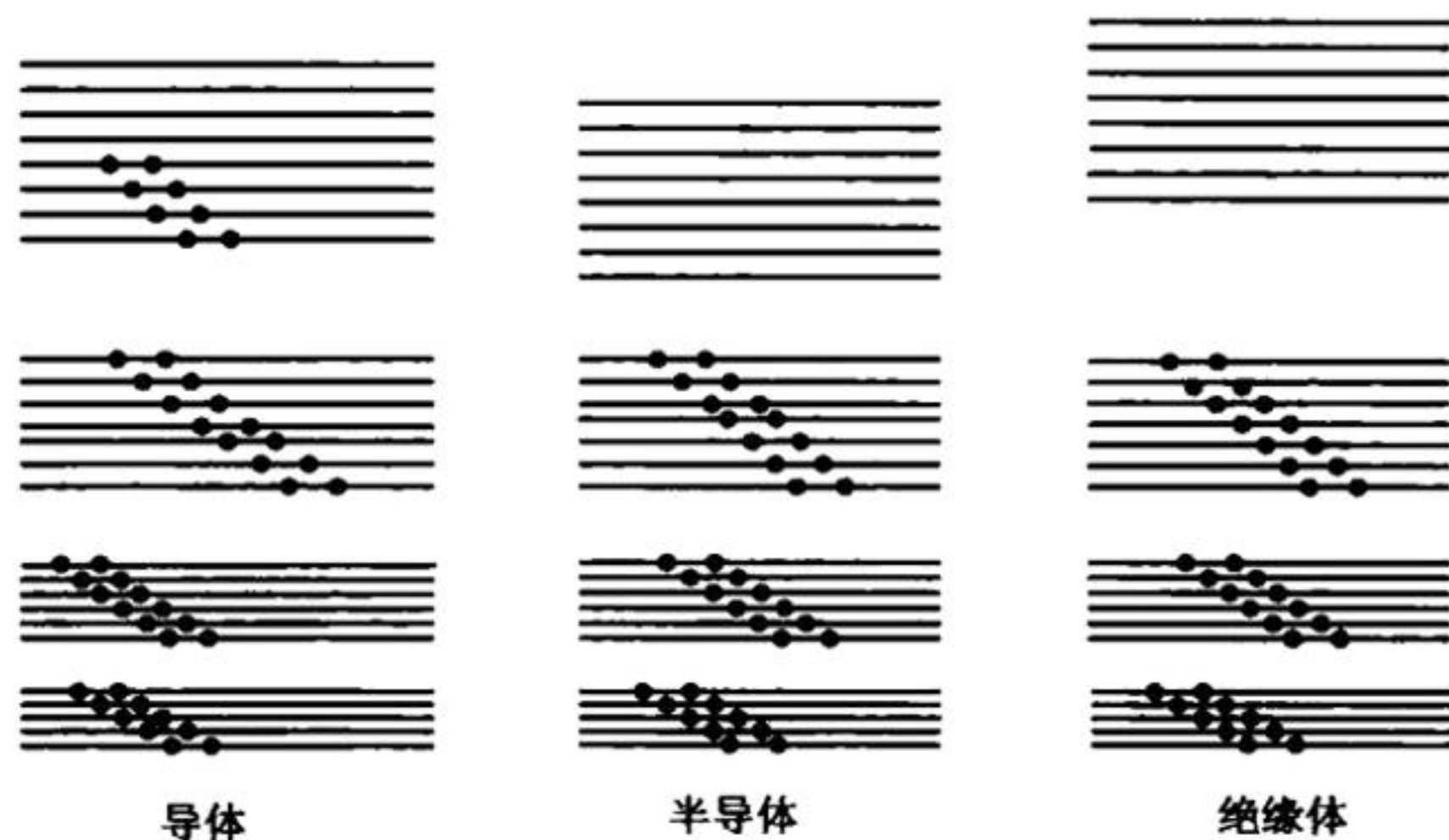


图 4.41 导体、半导体和绝缘体的能带模型

从上面的讨论中还可以看出半导体不同于导体的特点，那就是导体通过电子导电，而半导体则可以通过电子或空穴两种导电机构(载流子)进行导电。

另外需要指出的是，在金属和半导体之间还存在一种中间情况，即导带底和价带顶或者发生交叠或者具有相同的能量(有时称为具有负的禁带宽度或零禁带宽度)，这时往往也会出现导带具有一定量电子而价带同时具有少量空穴的情况，称为半金属。比如金属铋(Bi)，其导带电子密度为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，比典型金属低 5 个数量级，而电阻率比大多数金属高 1~2 个数量级。

习题与思考题

1. 晶格常数为 a 的一维晶格中，电子波函数为

$$(1) \psi(k, x) = i \cos\left(\frac{3\pi}{a}x\right);$$

$$(2) \psi(k, x) = \sum_{l=-\infty}^{\infty} f(x - la), \quad f \text{ 是一个确定函数。}$$



试求对应的电子波矢 k 。

2. 如果一维周期势场为

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}mW^2[b^2 - (x - na)^2], & na - b \leq x \leq na + b \\ 0, & (n-1)a + b \leq x \leq na - b \end{cases}$$

其中, $a=4b$, W 为常数, 试画出此势场的曲线, 并求其平均值。

3. 对于一个简单正方晶格, 试证明其第一布里渊区顶角上自由电子的能量是该区一边中点的 2 倍。如果是一个简单立方晶格, 那么第一布里渊区顶角上电子的能量比该区面心上大多少?

4. 设一维晶格的电子能带可以写成

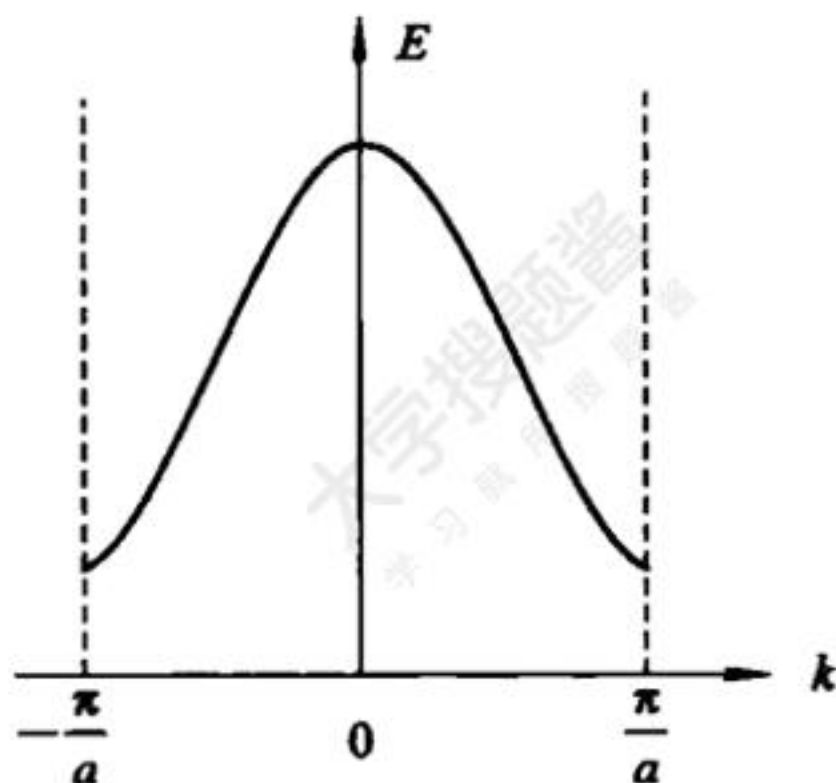
$$E(k) = \frac{\hbar^2}{m_0 a^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$$

其中, a 为晶格常数。试计算:

- (1) 电子在波矢 k 状态的速度;
- (2) 能带宽度;
- (3) 能带顶和能带底的电子有效质量。

5. 试计算二维金属中自由电子的能态密度。

6. 如果晶体某能带的 $E \sim k$ 关系如题 6 图所示, 试定性画出其中电子运动速度、加速度以及电子有效质量随电子波矢 k 的变化曲线。



题 6 图

7. 已知某简立方晶体的晶格常数为 a , 其价电子的能带为

$$E = A \cos(k_x a) \cos(k_y a) \cos(k_z a) + B$$

- (1) 已测得能带顶电子的有效质量为 $m^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2}$, 试求参数 A ;
- (2) 求能带宽度;
- (3) 试判断布里渊区中心附近等能面的形状。



8. 晶格常数为 2.5 \AA 的一维晶格, 当外加 10^2 V/m 和 10^7 V/m 电场时, 试分别估算电子自能带底运动到能带顶所需要的时间。
9. 试计算一维金属中自由电子的费米能级。
10. 为什么晶格振动理论采用牛顿力学展开讨论, 而能带理论则是基于量子力学框架?
11. 中心方程所揭示的物理意义是什么?
12. 布洛赫电子波函数为什么不具有晶格周期性而具有倒格子周期性?
13. 引入电子有效质量的意义是什么?
14. 引入空穴的物理意义是什么?
15. 电子有效质量为无穷大的物理意义是什么?
16. 晶体热膨胀时费米能级如何变化? 晶体温度升高时费米能级如何变化?