

大物3复习之固体物理

作者：Yuki Zhang（自动化钱2401）

量子物理回顾

黑体辐射与Planck公式

- 热辐射：物体内的分子、原子受到热激发而发射电磁辐射的现象。
- 维恩经验公式： $M(\lambda, T) = C_1 \lambda^{-5} e^{-C_2/\lambda T}$, 适用于短波长
- 瑞利-金斯公式： $W(\lambda, T) = C \lambda^{-4} T$, 适用于长波长
- 普朗克公式： $W(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$
- 普朗克提出量子假设：能量既不是连续的也不是无限可分的。

光的波粒二象性

- Einstein提出光子假设及**光电方程**，由密里根油滴实验验证

原子结构

- 汤姆孙阴极射线实验（阴极射线在磁场中发生偏转）证明了阴极射线是带电粒子流
- 卢瑟福提出原子核模型，并提出中子假设，由卢瑟福的学生查德威克证实（1935年诺贝尔奖：发现中子）
- Bohr原子结构模型的基础：
 - 普朗克和爱因斯坦提出了“量子化”概念
 - 卢瑟福提出了“**原子核核式结构**”模型
 - 描写氢原子可见光谱线的波长的经验公式（巴耳末公式： $\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ）
- **Bohr模型的两个基本假设**
 - **定态条件假定**：作绕核圆周运动的电子只能处在一些**分立的允许轨道**上运动，且不存在能量辐射。也就是说电子只允许在一些有确定分立半径和分立能量大小的“定态”轨道上运动；
 - **频率条件假定**：当电子从一定态能量为 E_m 的允许轨道跃迁到另一定态能量为 E_n 的允许轨道时，会以电磁波形式，释放与吸收能量。释放光子能量为 $h\nu = E_m - E_n$
- Bohr轨道半径与能量

- $r_n = \frac{0.0529}{Z} n^2 \text{ nm}$
- $E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$
- Bohr理论的问题
 - 理论中同时存在经典的连续性与量子的不连续性

物质波

- 1924年，德布罗意提出所有物质粒子都具有波粒二重性的假设
- 德布罗意关系式： $\lambda = \frac{h}{p}$
- 戴维森-革末实验、汤姆孙电子散射实验（证实电子衍射存在）为德布罗意假设提供证据
- 薛定谔波动方程： $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi$
- 薛定谔理论中，粒子是波集中在一起形成的波群，即所谓的波包
- 统计解释： $|\Psi|^2$ 是概率密度

固体物理概述

物质状态分类

- 物质可以分成四大类：等离子体、气体、液体和固体
- 固体是一个相当复杂的客体—单位立方米内包含约个原子、电子，而且它们之间的相互作用相当强。
- 固体的宏观性质—是大量粒子之间相互作用和集体运动的总表现。
- 固体物理是一门实验性学科—为阐明固体表现出的实验现象与内在本质的联系，需要建立和发展关于固体的微观理论
- 固体物理的研究对象：
 1. 组成粒子(原子、离子、电子)
 2. 固体结构（举例：金刚石：面心立方结构、石墨：层状结构）
 3. 组成粒子之间相互作用与运动规律（举例：石墨与金刚石导电性能不同，原因在于差别在于电子与原子周期势场的相互作用：结构完全相同、电子能带分布十分相似，但是由于金刚石的禁带宽度(5.5eV)比硅单晶(1.17eV) 的禁带宽度宽，所以导电性能就不一样。)

固体分类

- 晶体 —— 原子按一定的周期规则排列的固体(长程有序)（例：天然的岩盐、水晶以及人工的半导体锗、硅单晶等等）
 - 长程有序是指 $10^3 \sim 10^4 \text{ \AA}$ 量级以上排列有序

- 短程有序是指 $10^2\text{\AA}$ 以下量级排列有序
- 非晶体 —— 原子的排列**没有明确的周期性**
(短程有序) (例: 玻璃、橡胶、塑料)
- 准晶体 —— 原子排列具有**准周期性**(长程的取向序, 无长程平移对称序)
- 固体物理中的两类问题: 1) 理想完整晶体, 近完整晶体 2) 基态问题, 低激发态问题

晶体结构

- 晶格: 晶体中原子相对排列的具体形式, 不区分物理、化学成分, 每个原子都是不区分的, 只有原子的相对几何排列有意义 (排列规则相同则晶体结构相同)
- 在理想情况下, 晶体是相同的原子团在空间无限重复排列而构成的。这些原子团被称为基元(basis)。在数学上, 这些基元也可以抽象为几何点, 这些点的集合就是晶格。在三维情况下, 晶格可以通过三个平移矢量 a_1, a_2, a_3 来表示。通过某一点 r 去观察原子在晶体内的排列时, 通过取平移矢量(a_1, a_2, a_3)的整数倍得到点 r' 所观察到的原子排列情况在各方面都完全一样, 即

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3$$

三个矢量的夹角分别为 $\langle a_1, a_2 \rangle = \alpha, \langle a_2, a_3 \rangle = \beta, \langle a_3, a_1 \rangle = \gamma$.

- 晶格结构: 晶格中一个典型单元的原子球用几何点表示后, 形成的结构
- 晶格分类:
 - 简单立方晶格 (simple cubic, sc): Po钋, 配位数6
 - 体心立方晶格 (body-centered cubic, bcc): Li、Na、K、Rb、Cs、Fe 等 (主要是碱金属), 配位数8
 - 六角密排晶格(hexagonal close pack, hcp): Be、**Mg**、**Zn**、Cd, 配位数12
 - 面心立方晶格 (face-centered cubic, fcc): **Cu**、**Ag**、**Au**、Al, 配位数12
 - 金刚石晶格结构: Ge、Si半导体晶体等, 配位数4
 - 化合物晶格: NaCl (Na, Cl成面心立方晶格)、CsCl (体心立方)、ZnS (闪锌矿, 六方、立方)、CaTiO₃

晶格的对称性

七大晶系的布拉伐格子、晶胞和所属点群

晶系	单胞基矢的特性	布拉伐格子	所属点群
三斜晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	简单三斜	C_1, C_s
单斜晶系	$a_2 \perp a_1, a_3$ $a_1 \neq a_2 \neq a_3$	简单单斜 底心单斜	C_2, C_s, C_{2h}
正交晶系	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$ $a_1 \perp a_2 \perp a_3$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	D_2, C_{2v}, D_{2h}
三角晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$	三角	C_3, C_{3i}, D_3 C_{3v}, D_{3d}
四方晶系	$a_1 = a_2 \neq a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	C_4, C_{4h} D_4, C_{4v} D_{4h}, S_4, D_{2d}
六角晶系	$\angle a_1 a_2 = 120^\circ$ $a_3 \perp a_1, a_2$ $a_1 = a_2 \neq a_3$	六角	C_6, C_{6h}, D_6, C_{3v} D_{6h}, C_{3h}, D_{2h}
立方晶系	$a_1 = a_2 = a_3$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	T, T_h, T_d O, O_h

晶体衍射

- X射线初发现：1895.11
- 1912年，劳厄发现了X射线在晶体内的衍射现象（1914 Nobel Prize）。
- X射线与晶体相互作用机理：
 - 首先被电子所散射，每个电子都是一个新的辐射源，向空间辐射出与入射波相同频率的电磁波，可以认为原子的所有电子都近似地从原子中心发出散射波。
 - 各个原子的散射波相位不同且互相干涉，由于**晶体原子的有序性**，使散射波在一定的方向形成衍射极大。
- 衍射线在空间的分布规律和散射的强度：
 - 由晶胞的大小和形状决定
 - X光波长一定时，取决于原子中电子的数目和分布
- Bragg公式：假设入射波在原子平面作镜面反射，但每个平面只反射很小部分（另外部分穿透），当反射波发生相长干涉时，就出现衍射极大。（只有入射的 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 被每个面反射）相邻两个晶面反射线的光程差为： $\delta = 2d \sin \theta$ ，其中

d 为两个晶面的间隔。极大值条件为 $2d \sin \theta = n\lambda$ 。

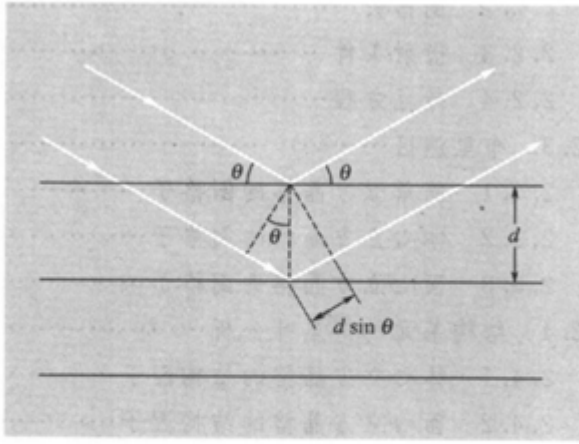


图2 推导布拉格方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ 的示意图。其中， d 为平行原子平面间的距离， $2\pi n$ 是相继原子平面反射辐射之间的相位差。反射面与具体样品的表面无关。

- 成立条件：
 1. $\lambda \leq 2d$, 不能使用可见光
 2. 要求 θ 匹配的 λ
- 扫描隧道显微镜 (STM)
 - 宾尼(G. Binnig)与罗雷尔(H. Rohrer)于1982年初发明 (1986 Nobel Prize)
 - 利用了量子力学的隧道效应：
 - 将原子线度的探针和被研究表面作为两个电极，当针尖与样品距离非常接近(0.1nm)时, 在外加电场作用下，电子穿过两电极间势垒流向另一电极
 - STM可以采取守恒电流扫描模式或守恒高度扫描模式
 - STM的局限性：
 - 只能用于导电材料，绝缘体也须在样品表面镀上导电层
 - 测量的是电子云分布
 - 原子力显微镜 (AFM)：结构原理同STM，但可用于绝缘体。通过测量探针与样品之间的原子力来探测表面构型，通常保持原子力为一常数，记录探针位置。可以实现**单原子操控**。

晶体结合

- 内聚能/结合能定义：0K时把相距无限远、静止的中性自由原子组合成晶体所降低的能量，定义为 $W = E_N - U_0$. 其中 U_0 是晶体在0K时的总能量， E_N 是N个自由粒子能量之和。如果取 $E_N = 0$, 则 $W = -U_0$.
- 原子的相互作用分为吸引力（主要是库伦引力）与排斥力（主要是库伦斥力与泡利原理引起的斥力）。一对粒子之间的相互作用势一般可以表示为引力势和斥

力势之和，定义为 $u(r) = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$ ，其中四个参数 a, b, m, n 均为正，由实验确定。第一项为吸引能，第二项为排斥能，稳定粒子需要满足参数 $n > m$ 。

- 四种结合类型：离子性结合、共价结合、金属结合、范德瓦尔斯结合；
- 五类晶体：离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体、氢键晶体；
- **离子性结合**
 - 常见元素与物质：
 - I 族碱金属元素 —— Li、Na、K、Rb、Cs；
 - VII 族的卤素元素 —— F、Cl、Br、I
 - 结合为离子晶体 —— NaCl, CsCl(碱金属-卤族), MgO (碱土金属-氧族)
 - 半导体材料 —— CdS、ZnS
 - 结合特点：离子为结合单元，电子分布高度局域在离子实的附近，形成**稳定的球对称性的电子壳层结构** (可当作点电荷)
 - 结合能：
 - $W = \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$ ，式中 α 为马德隆常数。
 - NaCl的结合能为-7.9eV
 - 结合能中，主要贡献来源于库仑吸引能，而排斥能只占库仑能的 $\frac{1}{n}$ 。
 - 结合力：
 - 库伦吸引力
 - 排斥力：靠近到一定程度，由于泡利不相容原理，两个离子的闭合壳层电子云的交迭产生强大的排斥力
 - 排斥力与吸引力相互平衡时，形成稳定的离子晶体。
 - 物理性质：导电性能差、熔点高、膨胀系数小
- **共价结合**
 - 共价结合是靠两个原子各贡献一个电子 —— 形成共价键
 - 常见元素与物质：
 - IV 族元素C (Z=6)、Si、Ge、Sn (灰锡)等晶体，属金刚石结构
 - 共价键的现代理论：以氢分子的量子理论为基础
 - 两个氢原子在自由状态下各有一个电子，各自的电子轨道用归一化波函数 φ_A, φ_B 描述，两个氢原子组成氢分子后，形成的分子轨道可以用波函数 ψ 表示，由原子轨道进行线性组合形成两个分子轨道：

$$\psi_+ = C_+(\varphi_A + \varphi_B), \quad \psi_- = C_-(\varphi_A - \varphi_B)。$$
 - 前者能量相对于原子能级降低，能够容纳两个自旋相反的轨道，使体系的能量下降，意味着有相互吸引的作用，前者即成键态（成键轨道），后者为反原子能形成共价键的数目有一个最大值，每个键含有2

个电子，分别来自两个原子键态（反键轨道）。成键态能量相对较低。

- 共价键的特性：

- **饱和性：**

- 原子能形成共价键的数目有一个**最大值**，每个键含有2个电子，分别来自两个原子，每个键含有两个电子，分别来自两个原子。
 - 价电子壳层如果不到半满，所有电子都可以是不配对的，因此成键的数目就是价电子数目；
 - 价电子壳层超过半满时，根据泡利原理，部分电子必须自旋相反配对，形成的共价键数目小于价电子数目。

- **方向性：**

- 原子只在**特定的方向**上形成共价键，各个共价键之间有确定的相对取向；
 - 根据共价键的量子理论，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**；
 - 一个原子在**价电子波函数最大的方向**上形成共价键。

- **金属结合**

- 特点：电子的共有化。组成晶体时，每个原子最外层电子不再束缚在所在原子上，而是在整个晶体中运动，为所有原子所共有，原子实则沉浸在电子气中，因此具有良好的**导电性**。
- 常见元素与物质：I族、II族元素及过渡元素，最外层电子一般为1~2个。
- 金属晶体的平衡依靠库仑作用力和一定的排斥力
 - 吸引力：电子云和原子实的库仑吸引力。
 - 体积越小，电子云密度越高，库仑相互作用的能愈低，使原子聚合起来的作用；
 - 共有化电子(价电子)的动能与束缚在单个原子内相比有所降低。
 - 排斥力：
 - 体积减小，电子云的密度增大，电子的动能将增加；
 - 原子实相互接近到一定的距离时，它们的电子云发生显著的重叠，将产生强烈的排斥作用。
- 金属性结合对原子的排列没有特殊的要求，容易造成原子排列的不规范性，使其具有很大的范性（解释：塑性）。
- 晶格类型：
 - 面心立方晶格 —— Cu、Ag、Au、Al（配位数12）
 - 六角晶格 —— Be、Mg、Zn、Cd（配位数12）
 - 体心立方 —— Li、Na、K、Rb、Cs、Mo（配位数8）

- 结合能比前面两种晶体要低一些，但过渡金属结合能较大
- **范德瓦尔斯结合（分子晶体）**
 - 由分子**偶极矩的静电吸引作用**而结合，价电子在结合过程中保持原来的电子状态。（前三种结合中电子状态都发生了变化）（1873年范德瓦耳斯(Van der Waals) 提出在实际气体分子中，两个中性分子间存在着“分子力”）
 - 非极性分子晶体——依靠瞬时偶极矩的相互作用而结合的晶体。对于VIII族元素(惰性元素)在低温时结合成的晶体有：
 - 惰性元素最外层8个电子，具有球对称的稳定封闭结构；
 - 某一瞬时正负电中心不重合使原子呈现出瞬时偶极矩，使其它原子产生感应极矩；
 - 瞬时偶极矩的相互作用力非常微弱；
 - **熔点特低**，Ne、Ar、Kr、Xe分别为24K、84K、117K和161K；
 - 透明的绝缘体，分子结合时紧密排列，以使势能最低Ne、Ar、Kr、Xe的晶体都是面心立方。
- **氢键结合**
 - 氢键是一种由于氢原子结构上的特殊性所形成的特殊相互作用。它是发生在H原子与O、N、F原子之间的最强的分子间力。
 - 氢键结合原理：H原子只有一个1s电子，可以同时和两个负电性较强的而半径较小的原子结合，如O、F、N
 - 其中与一个结合较强，具有共价键性质。短键符号表示“—”。共价键中电子分布趋向负电性强的O、F、N原子，H原子核就相对露在外面，显示正电性。
 - 另一个靠静电库仑作用结合—— 氢键，长键符号表示“...”。
- **元素和化合物晶体结合的规律性**
 - 原子的负电性：用来标志原子得失电子能力的物理量
 - Mulliken原子负电性定义：负电性=0.18(电离能+亲和能)
 - 电离能 —— 使原子失去一个电子所需要的吸收能量。电离能越大，原子对价电子的束缚能力越强。
 - 亲和能 —— 中性原子得到一个电子成为负离子所放出的能量。
 - 负电性变化规律：
 - 周期表由上到下，负电性逐渐弱；
 - 周期表越往下，一个周期内负电性的差别也越小。
 - 一个周期内，负电性由左到右不断增强。
 - IA、IIA、IIIB负电性低的元素对电子束缚较弱，价电子易于摆脱原子束缚成为共有化电子，因此在形成晶体时便采取典型的金属结合。

- IVB、VB具有较强的负电性，它们束缚电子的能力较强，适于形成共价结合。
- 周期表左端的元素负电性弱，易于失去电子；而右端的元素负电性强，易于获得电子，因此它们形成离子晶体。

总结：

类型	结合力	特点	形成	代表	结合能
离子晶体	离子键：正、负离子相间排列，通过库仑静电力相互吸引	熔点高，硬度大，膨胀系数小，易沿解理面劈裂，高温下有良好的离子导电性	周期表左右两边负电性差异大的原子之间相互结合	NaCl CsCl LiF	强 数eV/键
共价晶体	共价键：两原子共有自旋相反的配对电子而键合	硬度大，熔点高，低温下导电性较差，为绝缘体或半导体。化学惰性大，由于饱和性、方向性，决定了原子排列只能取有限的几种形式	负电性接近且较大的原子或同种原子相互结合	金刚石 Si Ge InSb	强 数eV/键
金属晶体	金属键：共有化价电子云与处在其中的正离子实通过库仑力而键合	电导率、热导率高，密度大、延展性好。对原子排列无特殊要求，取密堆积排列	负电性小的原子相互结合	Na, Cu Ag, Au Fe	较强 ~1eV/键
分子晶体	范德瓦尔斯键：由偶极矩的相互作用聚合	低熔点、低沸点、易压缩、电绝缘，对原子排列无特殊要求，取密堆积排列	惰性原子，周期表右下方负电性大的原子之间相互结合	惰性(气体)晶体、有机化合物晶体	弱 ~0.1eV/键
氢键晶体	氢键：氢原子的电子参与形成共价键后，裸露的氢核与另一负电性较强的原子通过静电作用结合	熔点和沸点介于离子晶体和分子晶体之间，密度小，有许多分子聚合的趋势，介电系数大	氢原子和负电性很大的原子(O, F, N, Cl)相互结合	冰 HF NH ₃	弱 ~0.1eV/键

晶格振动

静止晶格模型（晶体点阵模型）

- 描述：认为周期性排列原子在格点上固定不动
- 解决的问题：X 光衍射发生的条件、晶体的结合能、能带论、**由电子运动所决定的晶体物理性质**
- 静态晶格模型的缺陷：
 - 不能解释比热、热膨胀等平衡性质
 - 不能解释电导、热导等输运性质等
 - 不能解释多种辐射与晶体相互作用的过程
- 为了解决这些缺陷，引入晶格振动。即使在绝对零度，根据测不准原理，静止模型也不成立，有所谓的“零点振动”

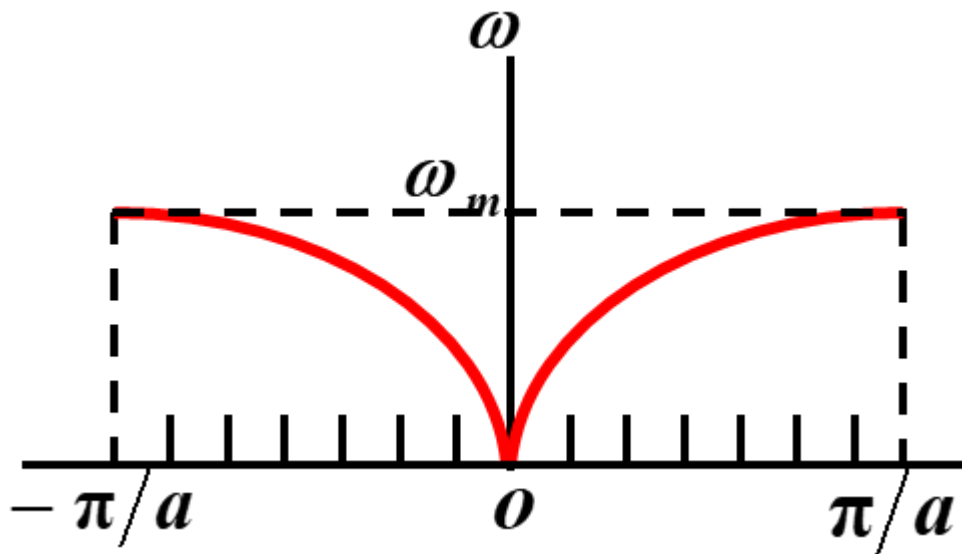
科学史

- 晶格振动的研究始于固体热容研究，19 世纪初人们就通过杜隆—珀替(Dulong-Petit) 定律 ($C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B$) 认识到：热容量是原子热运动在宏观上的最直接表现
- 杜隆-珀替经验规律的解释：一摩尔固体有 N_A 个原子，有 $3N_A$ 个振动自由度，按能量均分定律，每个自由度平均热能为 $k_B T$ ，摩尔热容量 $3N_A k_B = 3R$ 。实验表明在较低温度下，热容量随着温度的降低而下降，且温度趋近 $0K$ 时趋近于 0。

- 20世纪初Einstein利用Plank量子假说解释（量子理论）。
- 1912年，Debye热容理论(格波理论)已经可以很好地解释热容量，但后来更为精确的测量却表明了Debye模型不足。
- 1935年，Blakman在玻恩（Born, 1954年Nobel物理学奖获得者）和冯卡门（Von-Karman）于1912年发表的晶体点阵振动的论文（首次使用了周期性边界条件）的基础上，发展了现代晶格动力学理论。
- 后来，黄昆先生在晶格振动研究上取得突出成就，特别是**1954年和Born共同写作**的《晶格动力学》一书已成为该领域公认的权威著作。

一维晶格振动

- 模型：一维无限长的单原子链，原子间距 (晶格常量)为 a ，原子质量为 m 。
- 格波：原子都以同一频率 ω ，同一振幅 A 振动,相邻原子间的位相差为 aq 。晶格中各个原子间的振动相互间都存在着固定的位相关系，即原子的振动形成了波，这种波称为格波。
- 色散关系
 - 色散关系： $\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}}|\sin \frac{aq}{2}|$
 - ω 是波矢 q 的周期性函数,且 $\omega(-q) = \omega(q)$ 。
 - 简约布里渊区： $-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}$ ，作为振动方程的定义域



- 格波
 - 格波方程： $x_n = Ae^{-i(\omega t - naq)}$
 - 波长： $\lambda = \frac{2\pi}{q}$ ，波矢： $q = \frac{2\pi}{\lambda}n$
 - 格波相速度： $v_p = \frac{\omega}{q}$
 - 不同原子间位相差： $n'aq - naq = (n' - n)aq$
 - 相邻原子的位相差： $(n + 1)aq - naq = aq$

一维双原子链(复式格)的振动

- 模型：一维无限长原子链，原子质量为 m 和 M ，且 $m < M$ 。相邻原子间距均为 a ，恢复力系数为 b 。(晶格常量为 $2a$)
- 色散曲线： $\omega_o^2 = \frac{\beta}{mM} \{(m+M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2aq)]^{1/2}\}$ 、
 $\omega_A^2 = \frac{\beta}{mM} \{(m+M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2aq)]^{1/2}\}$
 - 仍满足 $\omega(-q) = \omega(q)$, $\omega(q) = \omega(q + \frac{\pi}{a})$
 - 当 $q = 0$, $\omega_{o\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{\mu}}$, $\omega_{A\min} = 0$
 - 当 $q = \frac{\pi}{2a}$, $\omega_{o\min} = \sqrt{\frac{2\beta}{m}}$, $\omega_{A\max} = \sqrt{\frac{2\beta}{M}}$
- 当晶体中的原子发生集体振动时，会形成两类**格波**：声学支与光学支。
 - 光学支格波，相邻原子振动方向是相反的。
 - 声学支格波，相邻原子振动方向是相同的。
 - 长光学波，原胞的质心保持不动。所以定性地说，长光学波代表原胞中两个原子的相对振动。

能量量子化与声子

- 能量量子化过程
 - 由 N 个原子组成的一维单原子链的振动等价于 N 个**谐振子的振动**，谐振子的振动频率就是晶格振动频率。
 - 据量子力学，频率为 ω_i 的谐振子的振动能： $E(\omega_i) = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$
 - 三维晶格振动总能量为 $E = \sum_{i=1}^{3nN} (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$ ，其中 N 为晶体中的原胞个数， n 为每个原胞中的原子个数。
 - 晶格振动的能量是量子化的，能量单位为 $\hbar\omega$ ，格波的**能量量子**就是声子。
- 声子
 - 声子是晶格振动的能量量子，其能量为 $\hbar\omega$ ，准动量为 $\hbar q$ 。
 - 声子不是真实的粒子，称为“准粒子”，它反映的是晶格原子集体运动状态的激发单元。声子只存在于晶体中，脱离晶体后就没有意义。
 - 一个格波（一种振动模式），称为一种声子（一个 ω , q 就是一种声子），当这种振动模式处于 $(n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$ 本征态时，称为有 n_i 个声子， n_i 为这种声子的声子数。
 - 由于晶体中可以激发任意个相同的声子，所以声子是玻色型的准粒子，遵循玻色统计： $\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$
 - 当电子（或光子）与晶格振动相互作用时，交换能量以 $\hbar\omega_i$ 为单位，若电子从晶格获得 $\hbar\omega_i$ 能量，称为吸收一个电子，若电子给晶格 $\hbar\omega_i$ 能量，称为发射一个声子。

材料的热熔

热容基本概念

- 热容：指物体温度升高1K所需要增加的能量。 $C_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T$
- 固体的热容是原子振动在宏观性质上的一个最直接的表现

固体的经典热容理论

- 元素的热容定律：杜隆-珀替定律。恒压下元素的原子热容为 $C_P = 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即热容是与温度 T 无关的常数。
- 化合物的热容定律：柯普定律。化合物分子热容等于构成该化合物各元素原子热容之和。
- 实际材料中：
 - 高温时：杜隆-珀替定律在与实验结果很吻合。
 - 低温时： C_V 的实验值并不是一个恒量. 与 T^3 成比例，渐趋于零。

固体热容的量子理论

- 振子能量量子化
 - 质点振动以弹性波形式在晶体中传播——声频支格波
 - 普朗克提出格波能量的量子化理论——具有不连续性
 - 振子受热激发所占的能级是分立的，它的能级在0时为 $\frac{1}{2}h\nu$ ——零点能。依次的能级是每隔 $h\nu$ 升高一级，一般忽略零点能。
- 振子在不同能级的分布服从Boltzmann能量分布规律：一定温度下,一定频率的振子获得能量后占据 n 能级的几率为 $e^{-\frac{nh\nu}{kT}}$
- 温度为 T ，振动频率为 ν ，振子平均能量沿一个振动自由度方向为 $\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ 。高温时，由于 $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ ， $\bar{E} = kT$ ，与杜隆-珀替定律的结果一致。
- 晶体总的热容为

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

- Einstein模型
 - 模型要点
 - 认为晶体中所有原子都以相同的频率振动，设为 ν_0 ；
 - 晶格振动能量是量子化的。
 - 体系规定： N 个原子组成，共有 $3N$ 个频率为 ν_0 的振动

- 对应热容为 $C_V = 3Rf_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$, 其中 $\theta_E = \frac{h\nu_0}{k}$ 为Einstein特征温度, $f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right)$ 为Einstein比热函数
- 模型效果:
 - 在高温区选取合适的 θ_E 值, $T > \theta_E$ 时, 理论计算的结果和实验结果相符合。大多数固体: $\theta_E = 100\text{K} \sim 300\text{K}$, 也有可能低于和高于这个范围的固体。
 - 在低温区, C_V 值按**指数**规律随温度 T 而变化, 而不是从实验中得出的按 T^3 变化的规律。原因是忽略了各格波的频率差别, 其假设过于简化。

• Debye比热模型

- 模型要点
 - 考虑了晶体中原子的相互作用, 每个原子都有其固有频率。
 - 认为晶体中只存在三支弹性波, 二支横波和一支纵波。
- 体系规定: N 个原子组成, 共有 $3N$ 个晶格振动模。
- 对应热容:

$$C_V = \int_0^{\nu_{\max}} k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} g(\nu) d\nu$$

其中 $g(\nu)$ 为振动频率分布函数。 $g(\nu) = \frac{3V}{2\pi^2 \bar{C}^3} \nu^2$, 其中 $\frac{3}{\bar{C}^3} = \frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3}$ 。 V 为晶体体积, C_l 为横波热容, C_t 为纵波热容。 令 $x = \frac{h\nu}{kT}$ 则

$$C_V = 9R \left(\frac{kT}{h\nu_{\max}} \right)^3 \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{kT}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Debye特征温度为 $\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k}$, 则上式化为

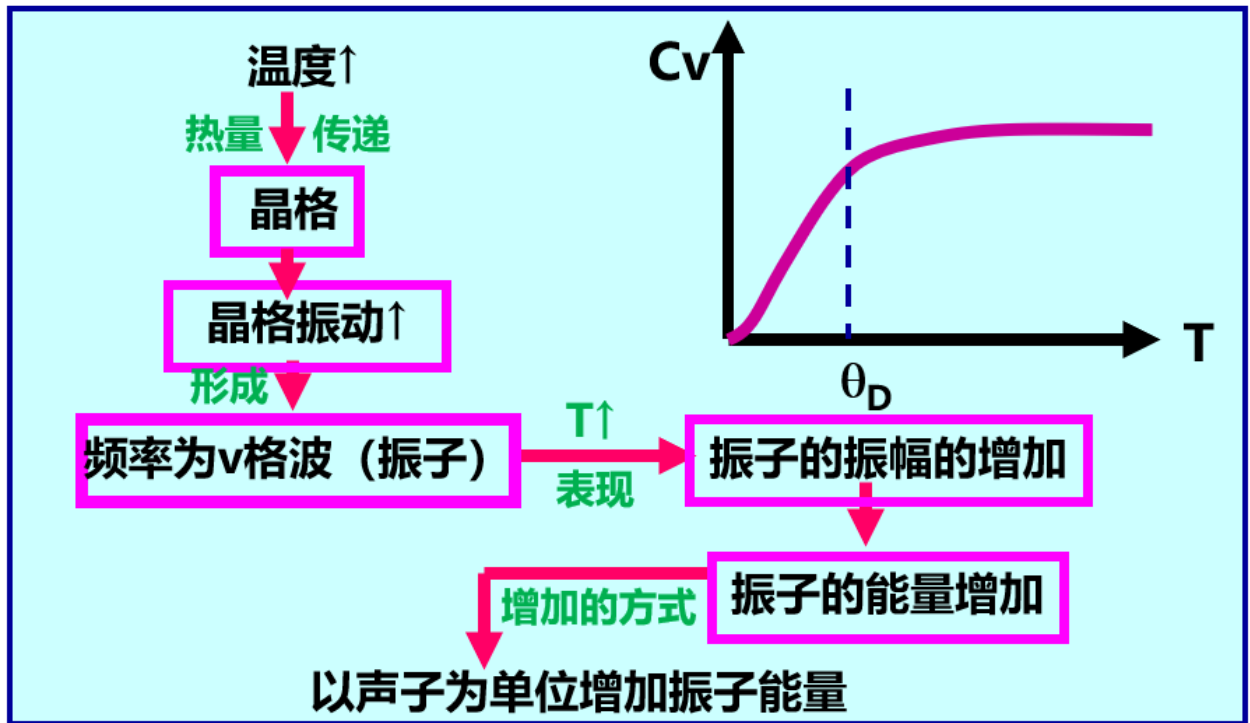
$$C_V = 9R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

Debye比热函数为 $f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$, 则晶体总的热容为

$$C_V = 3Rf_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right).$$

- 在高温区 $T \gg \theta_D$, 则 $C_V = 3R$, 服从杜隆-珀替定律;
- 在低温区 $T \ll \theta_D$, 则 $C_V = \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3$, 服从德拜定律。与 T^3 成正比并趋于0。

- 热容随温度变化的本质



金属电子论

科学史

- **自由电子经典理论**
 - 1897年, 汤姆逊发现电子;
 - 1900年左右, **特鲁德**首先提出: 金属中的价电子可以在金属体内**自由运动**, 如同理想气体中的粒子, 电子与电子、电子与离子之间的相互作用都可以忽略不计。平衡时电子的速度服从麦克斯韦-玻耳曼兹分布律。
 - 成功之处: 能解释电导的微观机理
 - 不足之处: 理论计算的电子比热与实验不符
- **自由电子量子理论**
 - 1925年, 费米和狄拉克相继提出量子系统新的统计方法
 - 1928年, 索末菲提出**费米-狄拉克统计**。认为电子不服从经典统计分布而遵守量子统计分布: 费米-狄拉克统计。
 - 成功之处: 解释了电子对晶体热容的贡献
 - 不足之处: 不能解释绝缘体, 半导体和导体之分
- **能带理论**
 - 20世纪30年代初, 布洛赫和布里渊等研究了周期场中运动的电子性质, 为能带理论的建立奠定了基础。

经典自由电子论

- 特鲁德模型

- 特鲁德模型对金属结构的描述

- 原子实=原子核+内层电子
 - 外层电子=价电子
 - 在一个金属晶体内部, 价电子脱离原子核在金属中自由移动, 原子实浸没在传导电子海中。
 - 德鲁特将金属体内高浓度电子气视为**理想气体**, 用当时已经发展起来的解释理想气体性质的分子运动论来解释金属的一些特性。

- 电子气的特征参量

- 电子气的浓度 n : 设金属密度为 ρ , 原子量为 M , 每个原子提供 Z 个传导电子 $n = \frac{\rho}{M} N_A Z$, 其典型值为 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个/cm³。(经典理想气体浓度的 10^3 倍)
 - 电子的经典半径 r : $\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3$, $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$. 其典型值为 $1 \sim 2$ Å

- 特鲁德模型的基本假设

- **独立电子假设**: 忽略电子-电子之间的相互作用(库仑斥力);
 - **自由电子假设**: 除了在碰撞瞬间, 忽略电子-原子实之间的相互作用;
 - **碰撞假设**: 传导电子在金属内运动时, **忽略了电子之间的碰撞, 只与原子实碰撞**. 且碰撞前后速度毫无关联, 仅与碰撞处温度相适应;
 - **弛豫时间近似**: 外电场为零时, 两次碰撞之间电子自由飞行;
 - 平均自由程为 λ , 平均自由时间为 τ , 在 dt 内一个电子与原子实的平均碰撞次数为 $\frac{dt}{\tau}$.
 - 隐含的假设: 在分析电子运动中, 使用经典理论. 平衡状态, 固体中电子气服从麦克斯韦-波尔兹曼统计.

- 特鲁德模型的成功与不足

- **成功之处**: 成功地说明了金属中的一些输运性质

- 金属的直流电导: 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. ($E = \rho j$) 特鲁德模型给出了微观解释: $j = nve$. 具体推导略。
 - 实验测得电阻率, 可得平均自由时间 $\tau = 10^{-15} \sim 10^{-14}$ s, 平均自由程为 $1 \sim 10$ Å

- 不足之处: 不能解释电子不是经典粒子, 具有波动性。

- 电子气的热容: 由能均定理, 电子气的内能密度 $\bar{U} = \frac{3}{2}nk_B T$, $C_V = \frac{3}{2}R$, 而实验表明金属中自由电子对热容的贡献很小, 只是理论值的百分之一。

量子自由电子论

- 自由电子模型
 - 电子在一有限深度的方势阱中运动，电子间的相互作用可忽略不计；
 - 电子按能量的分布遵从Fermi-Dirac统计；
 - 电子的填充满足Pauli不相容原理；
 - 电子在运动中存在一定的散射机制；
 - 考虑所有正电荷所构成的平均势场，电子各自独立地在平均势场中运动。
- 运动方程及其解
 - 运动方程： $(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_0)\psi = E\psi$ ，其中 U_0 为电子在势阱底部所具有的势能，为简单起见，可选取 $U_0 = 0$ 。令 $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，则有 $\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$ 。方程解为 $\psi_k(r) = Ae^{ikr}$ 。其中， $A = \frac{1}{V}$ 为归一化因子， V 为金属体积。
 - 电子能量为 $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ；
 - 波矢 k 在 k 空间中的分布密度为： $\rho(k) = \frac{V}{8\pi^3} = \text{const.}$ 。即在 k 空间中，电子态的分布是均匀的，且只与金属的体积有关。
 - 能态密度： $N(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot E^{1/2} = CE^{1/2}$ 。由此可见，电子的能态密度并不是均匀分布的，电子能量越高，能态密度就越大。
- Fermi-Dirac统计
 - 经典Boltzmann统计： $f(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$
 - 量子统计：Fermi-Dirac统计与Bose-Einstein统计
 - Fermi子：自旋为半整数 $(n + \frac{1}{2})$ 的粒子（如：电子、质子、中子等），Fermi子遵从Fermi-Dirac统计规律，Fermi子的填充满足Pauli原理。
 - 玻色子：自旋为整数 n 的粒子（如：光子、声子等），玻色子遵从Bose-Einstein统计规律，玻色子不遵从Pauli原理。
 - $T = 0$ 时电子的分布
 - 在 k 空间中，电子从能量最低的原点开始填起，能量**由低到高逐层向外填充**，其等能面为**球面**，一直到所有电子都填完为止。由于等能面为球面，所以，在 k 空间中，电子填充的部分为球体，称为Fermi球。将Fermi球的表面称为**Fermi面**，Fermi面所对应的能量称为Fermi能 E_F^0 。（以电子排布理解，Fermi面所对应的就是“价电子”，为Fermi球中占据能量最高的电子）于是，可得电子的分布函数为

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E \leq E_F^0; \\ 0, & E \geq E_F^0. \end{cases}$$

- Fermi半径: $k_F = \sqrt{\frac{2mE_F^0}{\hbar^2}}$, Fermi动量: $P_F = \hbar k_F$, Fermi速度: $V_F = \frac{\hbar k_F}{m}$
- $E \sim E + dE$ 内电子数为 $dN = f(E)N(E)dE$
- 自由电子总数为 $N = \int_0^\infty f(E)N(E)dE = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}(E_F^0)^{3/2}$
- $E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2n)^{2/3}$, 其中 n 为自由电子密度, 金属的 n 在 $10^{22} \sim 10^{23}\text{cm}^{-3}$ 之间, E_F^0 为几个eV.
- 定义Fermi温度为 $T_F = \frac{E_F^0}{k_B}$, 对于金属, $T_F: 10^4 \sim 10^5\text{K}$. 系统总能量 $U_0 = \int_0^{E_F^0} EN(E)dE$.
- $T > 0$ 时电子的分布
 - 只有Fermi面附近的电子才能被激发到高能态, 即只有 $|E - E_F^0| \sim k_B T$ 的电子才能被热激发, 能量低几个 $k_B T$ 的电子分布与 $T = 0$ 一致。
 - 分布函数 $f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$, 其中 μ 是电子的化学势, 其物理意义是在体积不变的情况下, 系统增加一个电子所需的自由能。
 - 当 $E - \mu > \text{几个} k_B T$ 时, $\exp\left(-\frac{(E-\mu)}{k_B T}\right) \gg 1$, 此时 $f(E) \sim \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$, Fermi-Dirac分布过渡到Boltzmann分布。 $E - \mu > \text{几个} k_B T$ 的能态是没有电子占据的空态。
 - 当 $\mu - E > \text{几个} k_B T$ 时, $\exp\left(-\frac{(E-\mu)}{k_B T}\right) \ll 1$, 此时 $f(E) \sim 1$. $\mu - E > \text{几个} k_B T$ 的能态基本是满态。
- 对金属而言, 其熔点均低于 T_F , 因此, 在熔点以下, $T \ll T_F$ 总是满足的。所以, 我们将金属自由电子气称为强简并的Fermi气体。只有Fermi面附近的一小部分可以电子被激发到高能态, 而离Fermi面较远的电子则仍保持原来($T = 0$)的状态, 我们称这部分电子被“冷冻”下来。因此, 决定金属许多性质的并不是其全部的自由电子, 而**只是在Fermi面附近的那一小部分**。
- 自由电子论的成功方面: **电子热容量、Pauli顺磁、Wiedemann-Franz定律、热电子发射与接触电势**
 - 电子热容量
 - 对电子热容量有贡献的只是在Fermi面附近厚度 $\sim k_B T$ 的一层电子, 电子数为 $N' = N(E_F^0) \cdot k_B T$. 其中 $N(E_F^0) = \frac{3N}{2E_F^0}$.
 - 电子热容量为 $C_e = \frac{9}{2} N k_B \left(\frac{T}{T_F}\right)$
 - 对于一摩尔金属, $N = Z N_0$, Z 是每个金属原子所贡献的自由电子数。电子热容量可表示为 $C_e = \frac{9}{2} Z R \left(\frac{T}{T_F}\right)$. 而常温下 $T \ll T_F$, 所以 $C_e \ll C_l$, 可以不考虑电子热容量的贡献。

- Pauli热容量

- 只考虑当 $T \rightarrow 0$ 时的极端情况。
 - 当 $B = 0$ 时，系统不显磁性， $M = 0$ ；
 - 当 $B \neq 0$ 时，产生的总磁矩为 $M = N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2H = \chi_0H$ ，其中 $\chi_0 = \frac{3N\mu_0\mu_B^2}{2E_F^0}$ 。
- 由于 $\mu_B B \ll E_F^0$ ，所以，对电子Pauli顺磁有贡献的并不是金属所有的自由电子，而只是在Fermi面附近的一小部分电子。

- 导电率

- 在电场作用下，整个电子分布将在 k 空间沿 ε 的反方向移动。所以，Fermi球的球心将偏离原点位置，从而使原来对称的分布偏向一边，这样就有一部分电子对电流的贡献不能被抵消，而产生宏观电流。
- Fermi球心漂移的距离为 $\Delta k = \frac{dk}{dt} \cdot \tau = -\frac{e\tau}{\hbar}\varepsilon$
- 电导率 $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$ 。
- 并非所有电子都参与传输电流的过程，只有在Fermi面附近的电子才对金属的导电有贡献，但由于在Fermi面附近的电子具有很高的速度（ $v_F \sim 10^6 \text{ m/s}$ 的数量级），所以，虽然参与导电的电子数少，其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。

- Hall效应

- Hall系数： $R_H = -\frac{1}{ne} < 0$ 。载流子浓度越低，Hall系数就越大，Hall效应就越明显。
- 其中，对Al和In的计算时，实验值与理论值相反。此时假设每个原子只贡献一个自由电子。

- 自由电子模型的局限性

- 根据自由电子论，金属的电导率 σ 正比于电子密度 n ，但为什么电子密度较大的二价金属（如Be、Mg、Zn、Cd等）和三价金属（如Al、In等）的电导率反而低于一价金属（如Cu、Ag、Au等）；
- 自由电子论无法解释为什么有些金属的Hall系数会大于0（如Al、In、Zn、Cd等）；
- 自由电子论不能解释为什么电子的平均自由程 λ 会比相邻原子间距大得多（如Cu：300K时， $\lambda \sim 3 \times 10^{-8} \text{ m}$ ；而4.2K时， $\lambda \sim 3 \times 10^{-3} \text{ m}$ ）；
- 自由电子论不能解释为什么固体材料会分成导体、半导体和绝缘体；
- 自由电子论认为金属费米面的形状为球面，但是，实验结果表明，在通常情况下，金属费米面的形状都不是球面。

能带理论

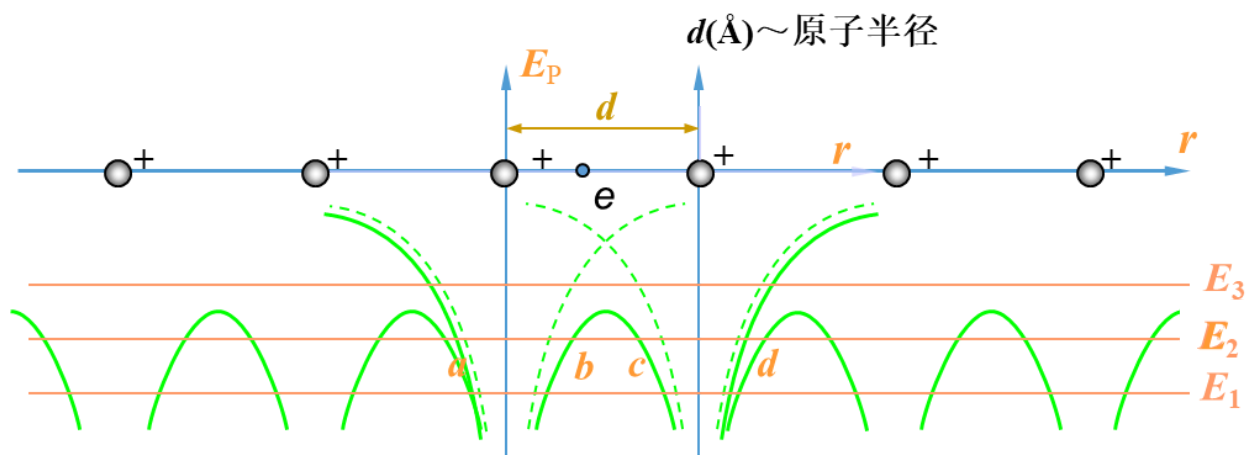
能带理论概述

- 能带理论的意义
 - 研究固体中电子运动的主要理论基础，固体物理最核心的内容
 - 定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点
 - 说明了导体、非导体的区别
 - 解释了晶体中电子的平均自由程为什么远大于原子的间距
- 能带理论是单电子近似的理论：把每个电子的运动看成是独立的在一个等效势场中的运动。单电子近似理论最早用于研究多电子原子（哈特里-福克自洽场方法）。
- 能带理论的出发点：固体中的电子不再束缚于个别的原子，而是在整个固体内运动（共有化电子）。共有化电子的运动状态：假定原子实处在其平衡位置，把原子实偏离平衡位置的影响看成微扰。
- 理想晶体：晶格具有周期性，等效势场 $V(r)$ 具有周期性。

Kroning-Penney模型

电子共有化

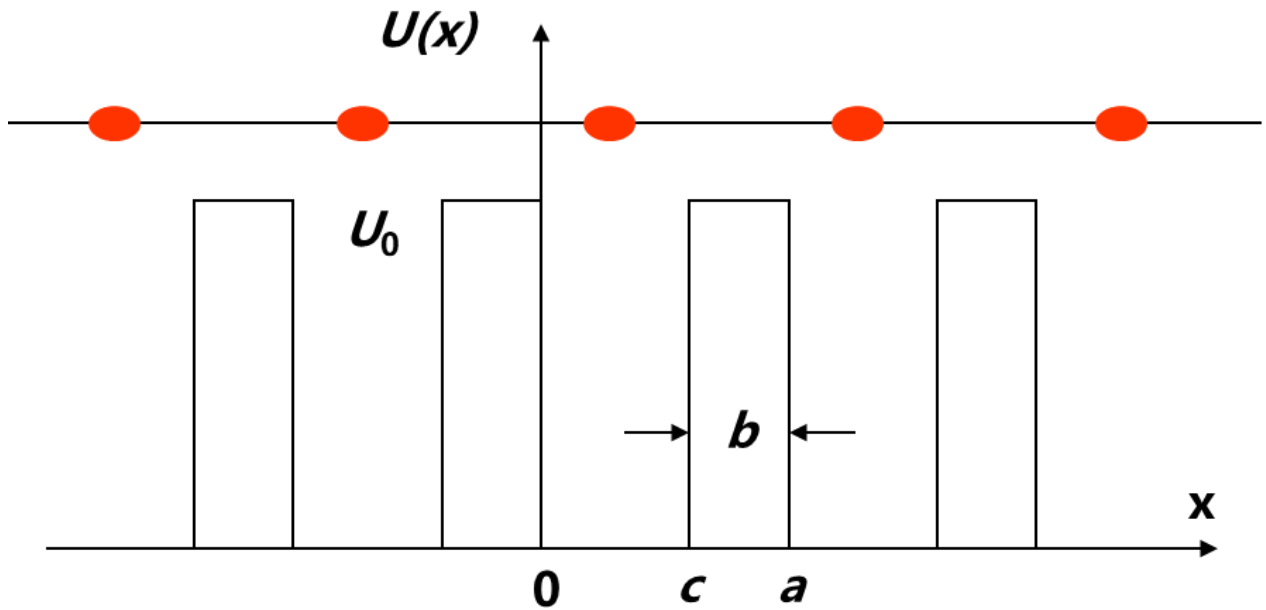
- 电子受到周期性势场的作用。



- 内层电子： E_1 ，能量低，穿过势垒概率小，共有化程度低；
- 外层电子： E_2 ，能量较高，穿过势垒概率大，共有化程度高；
- 价电子： E_3 ，能量最高，在晶体中自由运动，为晶体所共有。

Kroning-Penney模型描述

- 将周期性势场简化为“方波”函数



- 一个周期内，势能函数为

$$U(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < c \\ U_0, & c < x < a \end{cases}$$

- 电子的能量 E 应满足的方程（电子能量 E 与角波数 k 之间的关系）：

$\frac{P \sin(\alpha c)}{\alpha c} + \cos(\alpha c) = \left(\frac{mcU_0 b}{\hbar^2} \right) \frac{\sin(\alpha c)}{\alpha c} + \cos(\alpha c) = \cos(ka)$ ，其中 $k = \frac{2\pi}{\lambda} = n \frac{2\pi}{Na}$ 为电子波的角波数。方程左侧记为 $f(E)$ ，使得 $f(E) > 1$ 的 E 值都不满足方程。

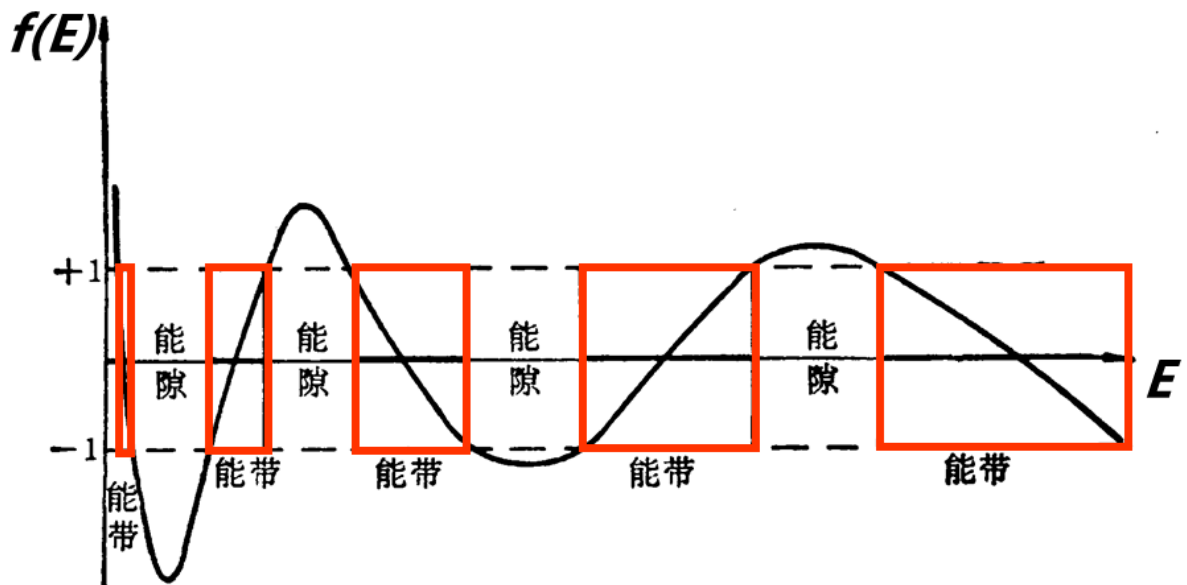


图 5 $f(E)$ 函数图

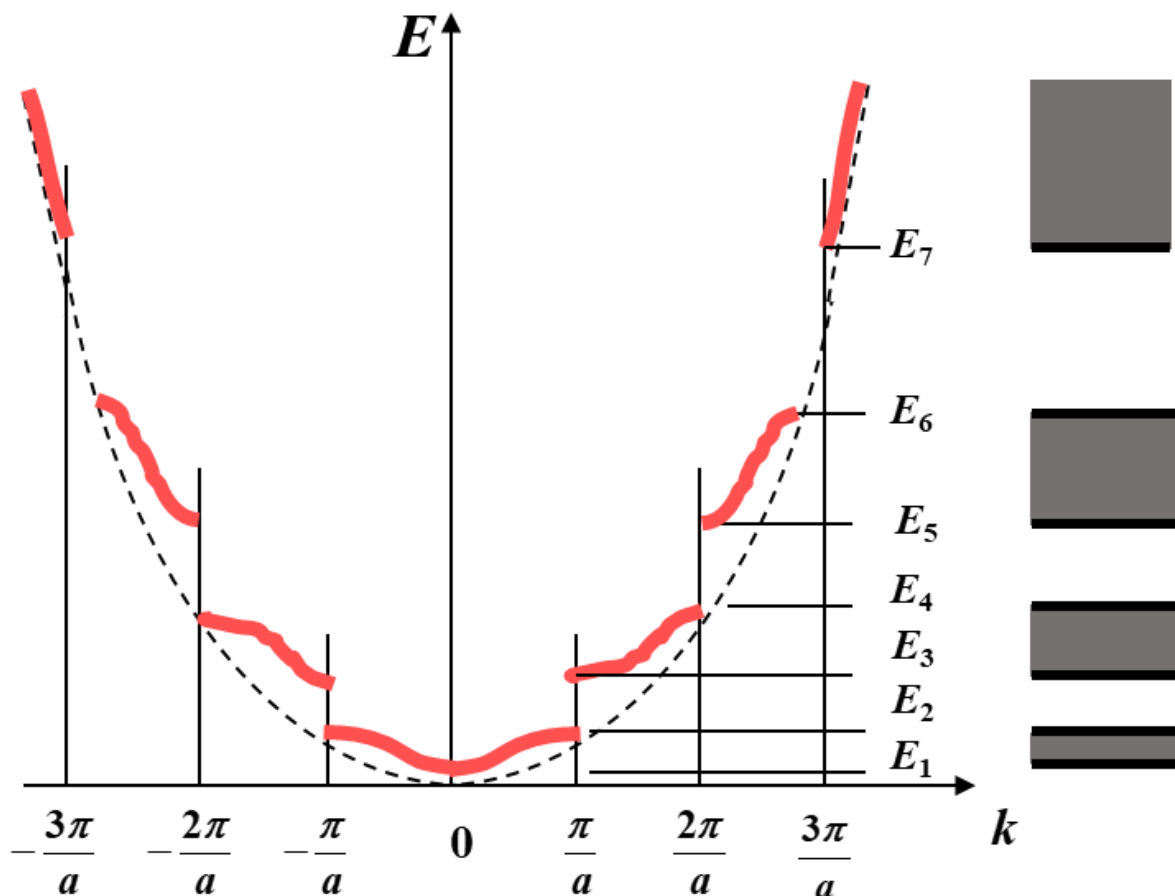


图 6 $E \sim k$ 曲线的表达图式

上图中能够满足 E 取值范围的区间称为导带，导带之间为禁带。

- $E - k$ 曲线与 a , U_0b 有关。 U_0b 反映了势垒的强弱，数值越大，所得到的能带越窄。
- 由于原子的内层电子受到原子核的束缚较大，与外层电子相比，它们的势垒强度较大。所以，内层电子能带较窄， $P \rightarrow \infty$ ；外层电子能带较宽， $P \rightarrow 0$ 。
- k 值越大，对应的能带越宽。由于 a 越小，对应 k 越大，因此，晶体点阵常数 a 越小，能带的宽度就越大。有的能带甚至可能出现重叠的现象。
- 排满电子的能带称为满带，排了电子但未排满的称为未满带（或导带），未排电子的称为空带，两个能带之间的禁带是不能排电子的。
- 能带宽度记作 ΔE ，数量级在eV左右。若 $N \sim 10^{23}$ ，则能带中两能级的间距约 10^{-23} eV。
- 一般规律（总结）：
 - 越是外层电子，能带越宽；点阵间距越小，能带越宽；两个能带有可能重叠。
- 能带中电子排布规律：
 - 符合排布原则：Pauli不相容原理（费米子）、能量最小原理
 - 孤立原子的一个能级 E_{nl} 最多能容纳 $2(2l + 1)$ 个电子，分裂为 N 条能级组成的能带后，最多容纳 $2N(2l + 1)$ 个电子。

- 能带与导电性：
 - 导体：其共有化电子很易从低能级跃迁到高能级上去。
 - 绝缘体：满带与空带之间有较宽的禁带 (ΔE_g 约 $3 \sim 6\text{eV}$)
 - 半导体：满带与空带之间也是禁带，但是禁带很窄 (ΔE_g 约 $0.1 \sim 2\text{eV}$)

半导体

- **本征半导体**：外电场作用下，导带中的电子和满带中的空穴都参与导电。电子和空穴被称为本征载流子，导电性被称为本征导电性。
- **掺杂半导体**：通过掺入部分杂质，提高半导体的导电能力，改变导电机构。
 - N型半导体：在硅半导体中掺入少量五价元素（如砷As）；
 - P型半导体：在硅半导体中掺入少量三价元素（如硼B）。

微电子学基础

- **pn结**：p型半导体和n型半导体接触，两区域的交界面构成pn结。pn结可以作为整流二极管/阻挡层。
- **晶体管**：1948年由贝尔实验室的科学家巴丁、布拉顿和肖克利发明，由两个pn结组成。
- **微电子技术**：
 - 世界第一台计算机（ENIAC）：1946年；
 - 世界第一块微处理器芯片（4004）：1971年，Intel；
 - 集成电路：小规模（1962，100-）、中规模（1962，100-1000）、大规模（1971， $10^3 \sim 10^4$ ）、超大规模（1978， $10^6 \sim 10^7$ ）、极大规模（90年代， 10^9+ ）、巨大规模（现在， $10^{10}+$ ）

超导材料

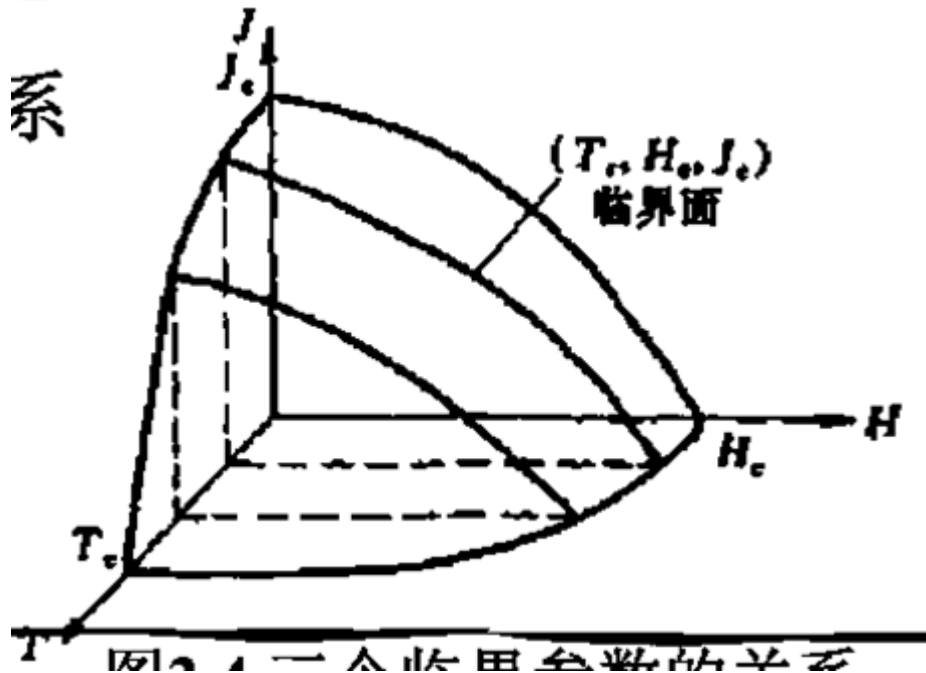
科学史

- 1911年，荷兰莱顿大学的H·卡茂林·昂内斯意外地发现，将汞冷却到4.35K (-268.98°C) 时，汞的电阻突然消失；后来他又发现许多金属和合金都具有与上述汞相类似的低温下失去电阻的特性，由于它的特殊导电性能，H·卡茂林·昂内斯称之为超导态。（1913 Nobel Prize）

超导材料的基本特征

- **零电阻效应**：物质在一特定的温度下没有电阻。零电阻是超导体的基本特征之一，称为零电阻效应。

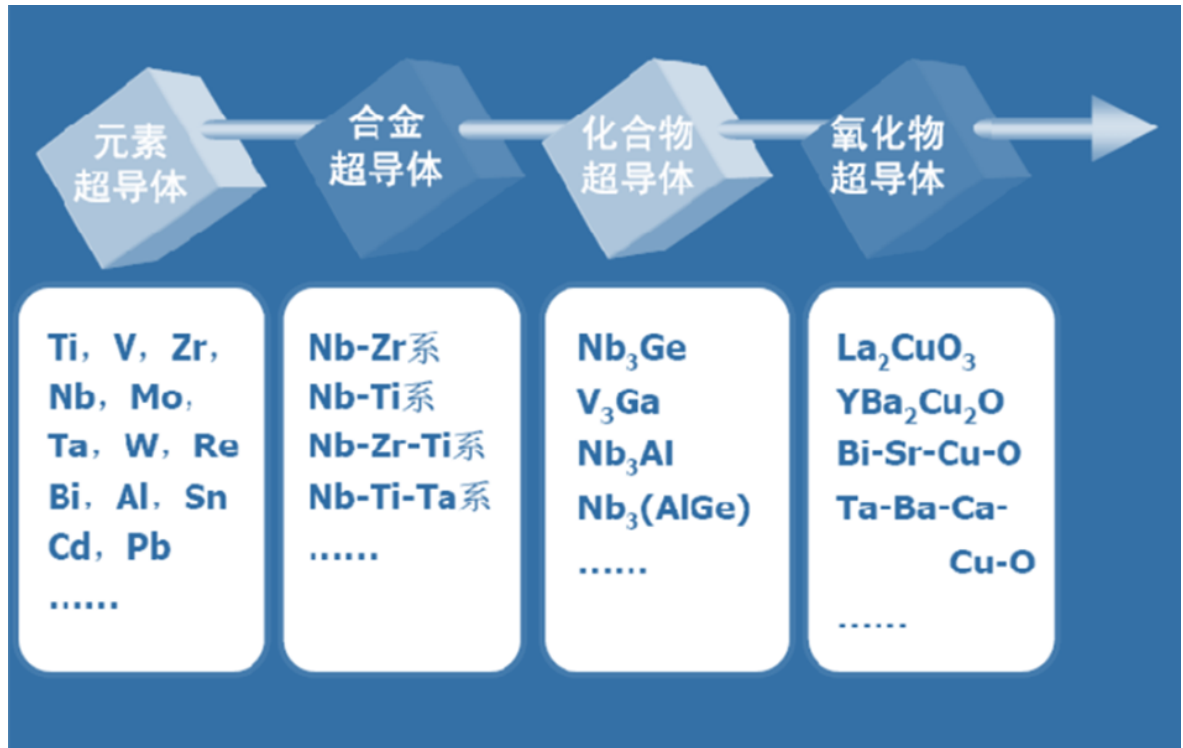
- **迈斯纳效应**：超导态的物质**完全排斥磁场**，即磁力线不能进入超导体内部。这一特征称为完全抗磁性或迈斯纳效应。
- **临界温度**：超导体从正常态转变为超导态（0电阻）时的温度称为超导转变温度/临界温度 T_c 。
- **临界磁场**：温度低于 T_c 时，当磁场值超过某一临界值 H_c 时，材料就从**超导态转变为正常态**， H_c 就称为临界磁场。
- **临界密度**：当电流密度 J 超过某一值 J_c 时，超导体出现电阻现象， J_c 就称为临界电流密度。
- 根据上述三个参数，只有当物质状态处在临界面之内时，才能发生超导。



超导材料分类

- 按应用范围分类：
 - 强电超导材料：可承受大电流和强磁场。以 Nb_3Sn 为代表，在温度4.2K和磁场8.8T的情况下可达到 10^4 A/cm^2 的电流密度；
 - 超导电子材料：利用[约瑟夫结效应](#)，仅涉及小电流和弱磁场。一种弱电应用的超导材料。多数是将超导体做成薄膜，再加上成元器件。如铅膜-氧化铅膜-铅膜做成的S-I-S型约瑟夫森结。
- 按化学组成分类：
 - 元素超导体
 - 合金超导体
 - 化合物超导体

- 氧化物超导体



高温超导材料

- 概念：临界温度 T_c 达到液氮（77K）以上的超导材料
- 发展历史：
 - 第一代镧系：La-Cu-Ba氧化物为代表，临界温度： $T_c = 91\text{K}$
 - 第二代钇系：Y-Ba-Cu氧化物为代表，临界温度： $T_c = 92.3\text{K}$
 - 第三代铋系：Bi-Sr-Ca-Cu氧化物为代表，临界温度： $T_c = 114-120\text{K}$
 - 第四代铊系：Tl-Ca-Ba-Cu氧化物为代表，临界温度： $T_c = 122-125\text{K}$
- 含铜：四代+汞钡钙铜氧化物系（ $T_c = 133\text{K}$ ）
- 不含铜：
 - 钡钾铋氧系（ $T_c = 30\text{K}$ ）
 - MgB₂（ $T_c = 93\text{K}$ ）

超导材料的应用

- 科学研究领域
 - 同步加速器中超导磁体的应用
 - 电子显微镜中超导磁体的应用
- 医学和生物学应用
 - 核磁共振成像技术
 - 约瑟夫结器件
- 节约能源

- 超导输电
- 超导发电机和电动机
- 超导变压器
- 开发新能源
 - 超导受控热核反应堆
 - 超导磁流体发电机
- 超导储能
- 超导悬浮列车

纳米材料

纳米材料分类

- 零维纳米材料：类似于点状结构，立体空间的三个方向均在纳米尺度，如纳米微粒，原子团簇、量子点等。
- 一维纳米材料：类似于线状结构，立体空间的三个方向有**两个方向在纳米尺度**，如纳米线、纳米棒、纳米管等。
- 二维纳米材料：类似于面状结构，立体空间的三个方向有一个方向在纳米尺度，如**纳米薄膜**、纳米多层膜、超晶格薄膜等。

纳米材料特点（重要）

尺寸小、比表面积大、表面能高、表面原子比例大

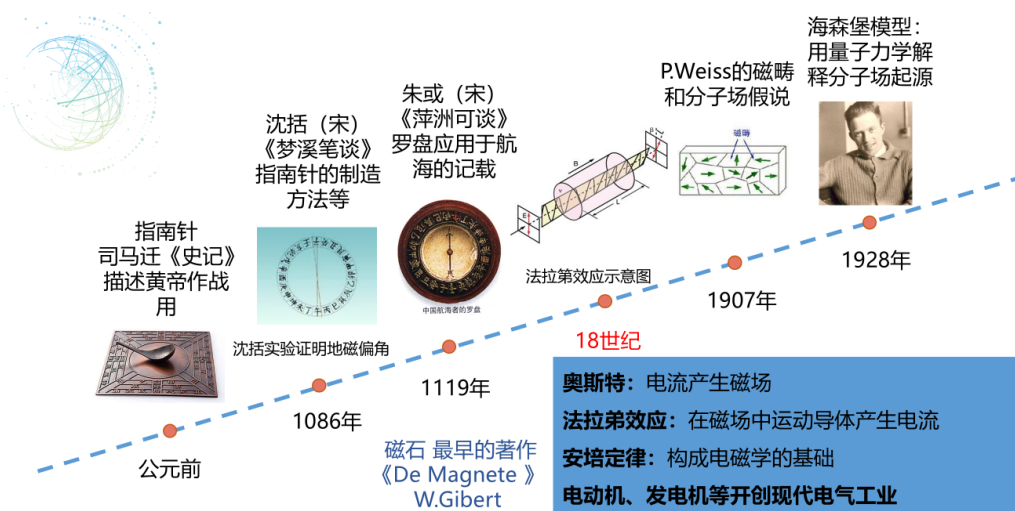
纳米材料四大效应（重要）

当物质的粒子尺寸达到纳米数量级时，将会表现出优于同组分的晶态或非晶态的性质。

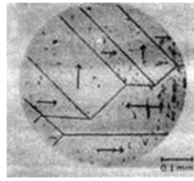
- **表面效应**（界面效应）是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着纳米粒子尺寸的减小而大幅度地增加，从而引起纳米粒子性能的变化。（例如，粒径为10 nm时，比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ ，粒径为5 nm时，比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ ，粒径下降到2 nm，比表面积猛增到 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ）
- **尺寸效应**（体积效应）：当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，对于晶体其周期性的边界条件将被破坏，会导致电、磁、光、声、热力学等宏观物理性质的变化，称为尺寸效应。（例如，Au颗粒的熔点随着尺寸的降低快速下降）
- **量子尺寸效应**：金属费米能级附近电子能级在高温或宏观尺寸情况下一般是连续的，单当微粒尺寸下降到某一纳米值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续能级变为离散能级的现象，称为量子尺寸效应。

- （第四个PPT没给出，不确定）**介电限域效应**：介电限域是指纳米颗粒分散在异质介质中由于界面引起的体系介电增强的现象，这种介电增强通常称为介电限域。介电限域效应主要来源于颗粒表面和颗粒内部局域场的增强。当介质的折射率比颗粒的折射率相差很大时，产生折射率边界，从而导致颗粒表面和内部的场强比入射场强明显增加，这种局域场的增强称为介电限域。
- 纳米单元往往具有量子性质，所以对零维、一维和二维的基本单元分别又有量子点、量子线和量子阱之称。
 - 量子点：是指载流子在三个方向上的运动都要受到约束的材料体系，即电子在三个维度上的能量都是量子化的。也叫零维量子点。
 - 量子线：是指载流子仅在一个方向上可以自由运动，而在另外两个方向上则受到约束。也叫一维量子线。
 - 量子阱：是指载流子在两个方向（如在X,Y平面内）上可以自由运动，而在另外一个方向（Z）则受到约束，即材料在这个方向上的特征尺寸与电子的德布罗意波长或电子的平均自由程相比拟或更小。有时也称为二维超晶格。
- 由量子阱、量子线到量子点，电子能态密度由连续向分立转变。

磁性与磁性材料的发展史



磁性与磁性材料的发展史

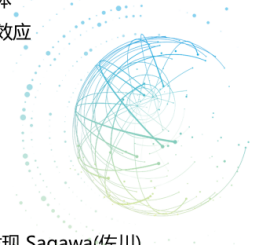


磁畴

非晶态物质的理论预言
Mader和Nowick制备了CoP铁磁非晶态合金
SmCo₅稀土永磁材料的发现



- 1931年 ● Bitter在显微镜下直接观察到磁畴
- 1933年 ● 加藤与武井发现含Co的永磁铁氧体
- 1935年 ● Landau和Lifshitz考虑退磁场, 理论预言了磁畴结构
- 1935年 ● 荷兰Snoek发明软磁铁氧体
- 1946年 ● Bioembergen发现NMR效应
- 1948年 ● Neel建立亚铁磁理论
- 1954-1957年 ● RKKY相互作用的建立
- 1960年 ●
- 1965年 ●
- 1970年 ●
- 1984年 ● NdFeB稀土永磁材料的发现 Sagawa(佐川)
- 1986年 ● 高温超导体, Bednortz-muller
- 1988年 ● 巨磁电阻GMR的发现, M.N.Baibich
- 1994年 ● CMR庞磁电阻的发现, Jin等LaCaMnO₃
- 1995年 ● 隧道磁电阻TMR的发现, T.Miyazaki



- 磁性的起源：原子固有磁矩（电子磁矩+电子核磁矩）
- 磁有序的起源：交换相互作用（仅出现在全同粒子之间，包括直接交换相互作用、间接交换相互作用、超交换相互作用）
- 磁性分类：磁无序（顺磁性、抗磁性），磁有序（铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性）