第一课：绪论及晶体的特性

Wednesday, August 28, 2019 9:47 AM

1. 建议参观吉林大学博物馆(地质宫方向)；
2. 实习要求：周末全天开放，需要按时提交实习报告；
3. 作业要求：每章后习题；
4. 课件PDF：http://smdlab.jlu.edu.cn -课程建设；
5. 参考书目：
   a. 《晶体学基础》，秦善，http://sess.pku.edu.cn/persons/qinshan/mineral.php；
6. 晶体的定义：内部微粒(原子、分子或离子)按一定的规则周期排列而构成的固体或具有格子构造的固体；
7. 晶体具有远程有序性：
   a. 由于晶体内部的粒子分布有高度的规律性，在一定方向的直线上，粒子有规则重复千百万次；
   b. 非晶体近似于液态，具有近程有序性，也称之为无定型体；
8. 晶体相关的概念：
   a. 单晶：在整个晶体内部，微粒都按一定规则周期性排列，如宝石；
   b. 多晶：由许多小块单晶组成的晶体小块，小块晶体的大小取向又各不相同；
   c. 拉单晶：将多晶通过提拉的方法变为单晶的过程，常见的有水平提拉法和竖直提拉法；
   d. 微晶体(微晶)：晶体中每个晶粒的尺寸都在1μm以下；
   e. 纳米晶：晶体尺度为纳米量级(1nm-100nm)的固体物质。在纳米晶体中的原子数目是有限的，且表面原子所占比例相当大。使其产生多种特别的物理效应，呈现出许多特异的性质；
   f. 液晶：相当多的有机物质，在从固体转变成液体之前，经历了一个或多个中间态，中间态的性质介于晶体和液体之间，称为液晶态。这类可呈现液晶态的物质称为液晶；
9. 晶体的基本性质：
   a. 自范性：晶体具有自发生长成一个结晶多面体的可能性。即晶体常以平面作为与周围介质的分界面；
   b. 均匀性和各向异性：均匀性是指晶体的各个部位表现出的各种宏观性质是完全相同的。各向异性是指从不同方向上看，经体内沿不同方向上的性质又有所差异；
   c. 对称性：所有的晶体在外形上和各种性质上都或多或少地具有对称性；
   d. 最小内能和固定熔点：
      i. 实验证明：从气体、液体和非晶体转变成晶体时要放热。相反地，从晶体转变成为非晶体、液体和气体时都要吸热。这说明在一定的热力学条件(T和P)下，晶态的内能最小；
      ii. 实验证明：晶体融化时具有固定的熔点。
      iii. 晶体具有最小内能，起因于晶体内部微粒规则排列的特性；
10. 晶体为什么具有固定熔点？
    a. 当对晶体加热时，其格子构造中的微粒运动加剧。当达到某一个温度时，微粒会脱离平衡位置转入不规则排列的液相状态，由于**整个晶体中微粒的排布结构完全相同**，各个结构单元大小、构造完全相同，因此一个单元能被破坏，其他单元在同一温度下也能被破坏，于是整个体系在这一温度下完成从固相向液相的转变，这一温度就是熔点；
    b. 对于非晶态物质，它没有规则的格子构造，**各个结构单元大小和结构都不尽相同**，因此破坏它们所需要的能量也不尽相同。当温度升高到某一值时，某些单元上的微粒的热运动超过其结合能，这些单元被破坏，另一些单元则需在更高的温度下才能被破坏。因此，非晶体在温度升高过程中并没有固定熔点，只是逐渐地被软化。非晶体与液体在内部结构上没有本质的区别，非晶体可看作是过冷的液体；
11. 下次从第一章PPT的P14开始。

第二课：晶体的特性

Friday, August 30, 2019 2:03 AM

1. 晶体的类型和结合力：结合力、键、键合；
   a. 离子键和离子晶体：
      i. 电负性：用于比较不同元素的原子相互作用时彼此拉趣电子能力的大小。电负性的大小可以由原子的电离势能(I)和原子的电子亲和能(Y)的组合来表达；
         1) 电离势能I：原子放弃某一个电子时所消耗的能量；
         2) 电子亲和能Y：原子获得一个电子形成一价负离子时放出的能量；
         3) 当A放弃某个电子时，有：
            $A + B == A^+ + B^-$
            $\Delta E_1 = I_A - Y_B$
         4) 当A获得一个电子时：
            $A + B == A^- + B^+$
            $\Delta E_2 = I_B - Y_A$
         5) 当$\Delta E_1 = \Delta E_2$，有
            $I_A - Y_B = I_B - Y_A$，
            即：
            $I_A + Y_A = I_B + Y_B$，
            即：
            中性原子A和B形成A^+B^-和A^-B^+的倾向相等。即A和B的电负性相等；
         6) 当$\Delta E_1 > \Delta E_2$，有
            $I_A + Y_A > I_B + Y_B$，
            即：
            中性原子A和B形成A^-B^+所需的能量相对较低，生成的倾向即A的电负性比B大；
         7) 当$\Delta E_1 < \Delta E_2$，有
            $I_A + Y_A < I_B + Y_B$，
            即：
            中性原子A和B形成A^+B^-所需的能量相对较低，生成的倾向即B的电负性比A大；
         8) 因此可以使用I+Y来表示原子的电负性的相对大小，有人建议用X=K(I+Y)表示电负性。K为常数，若使Li原子的电负性定义为1，则K=0.18eV，故有X=0.18(I+Y)；
         9) 若组成晶体的两种元素电负性之差比较大，即$\Delta X > 1.5$，当两者相互作用时，价电子将几乎全部被电负性较大的原子占有，将形成离子键；
      ii. 离子键：
         1) 特点：没有饱和性和方向性；
         2) 离子晶体：一般具有硬度大、熔点较高、熔融后能导电以及许多离子晶体能溶于极性溶剂等特点；

离子晶体能溶于极性溶剂等特点；

b. 共价键和共价晶体：
   i. 同种元素原子之间或夺取电子能力相近的两种元素的原子之间相互作用时，即$\Delta X < 1.5$，原子通过公用电子对的方式相结合；
   ii. 共价键分为非极性共价键和极性共价键；
   iii. 杂化轨道：
      1) 在成健过程中，由于原子间的相互影响，同一原子的几个能量相近的不同类型的原子轨道（波函数），可以进行线性组合，重新分配能量和确定空间方向，组成数目相等的新原子轨道，这种能够轨道重新组合的方式称为杂化（hybridizaion），杂化后形成的新轨道称为杂化轨道（hybrid orbital）；
      2) 杂化轨道的角度函数在某个方向的值比杂化前的大得多，更有利于原子轨道间最大程度的重叠，杂化轨道比原来轨道的成键能力强；
      3) 杂化轨道之间力图在空间取最大的夹角分布，使相互间的排斥能最小，形成的键较稳定。不同类型的杂化轨道之间夹角不同，成键后形成的分子具有不同的空间构型；
   iv. 共价键的特点：方向性、饱和性；
   v. 共价键晶体的特点：熔点和硬度一般比较高，常温下纯净的共价晶体一般不导电；

c. 金属键和金属晶体：
   i. 电子气：金属原子的电负性较小，原子对外层电子的吸引作用较低，因此金属原子之间相互作用时既不能形成离子键，也不能形成共价键，而是采取核外电子公有化。游离出来的价电子为全部阳离子所有，称为“电子气”；
   ii. 金属键：电子气和阳离子之间的相互作用，形成金属键；
   iii. 金属晶体特点：有良好的导电性和延展性；

d. 分子键和分子晶体：
   i. 分子晶体：由分子间作用力(范德华力)构成的晶体称为分子晶体；
   ii. 范德华力：
      1) 静电力(葛生力)：极性分子间相互作用；
      2) 诱导力(德拜力)：极性分子和非极性分子间相互作用；
      3) 色散力(伦敦力)：非极性分子间的相互作用力；
      4) 分子晶体的电子云：因为存在热运动，电子云的分布并不是始终都是均匀的。电子云分布的瞬间不均匀形成瞬间偶极矩；
      5) 分子键特点：作用力比较弱；
      6) 分子晶体的特点：一般硬度小熔点低；

e. 氢键和氢键型晶体：
   i. 氢键：具有-OH、-NH基的分子或HF分子间会产生另外一种分子 间作用力。O、N、F电负性大，O-H、N-H沿键轴方向间存在 较大的极性及电偶极矩，H原子半径小，易伸入N、O原子的 电子壳中去，彼此产生较强的静电吸引；
   ii. 氢键的特点：有饱和性和方向性，但作用力比较弱；
   iii. 氢键型晶体的特点：配位数低、密度小、熔点低；

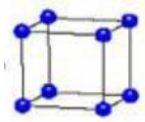
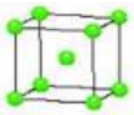
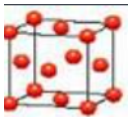
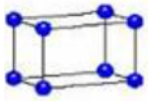
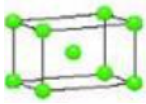
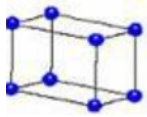
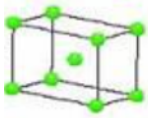
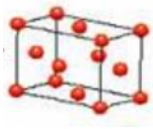
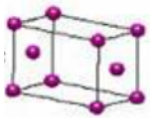
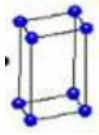
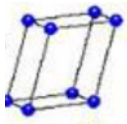
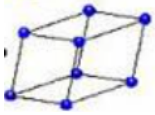
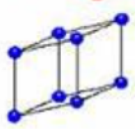
f. 混合价键型晶体；

第三课：晶体结构

Wednesday, 11 September, 2019 09:57

1. 实习待办：下周三上课时间实习；
2. 结构基元：对应于一个结点的若干个质点的组合(原子、离子或分子)(不在同一个格子里)；
3. 布拉菲格子及七大晶系：

a.

\晶胞 晶系	简单格子 (P=Primitive)	体心格子 (I=Body-Centred)	面心格子 (F=Face-Centred)	底心格子 (C=Side-Centred)
立方(等轴) (Cubic) $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$				N
四方(正方) (Tetragonal) $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$			N	N
斜方(正交) (Orthorhombic) $a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$				
六方(六角) (Hexagonal) $a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$		N	N	N
单斜 (Monoclinic) $a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90°$ $\beta\neq120°$		N	N	
三斜 (Triclinic) $a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90°$		N	N	N
三方(菱方、三角) (Trigonal) $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq90°$		N	N	N

4. 晶胞：
   a. 能够充分反映晶体对称性的平行六面体；
   b. 棱与棱之间通过最小单元连接；
   c. 具有最小结构
5. 晶胞参数：$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$；

第四课：对称图形

Friday, September 27, 2019 9:54 AM

1. 简单对称操作：
   a. 旋转轴n，对称动作：旋转；
   b. 反映面m，对称动作：反映；
   c. 对称中心i，对称动作：倒反；
   d. 点阵T_{mnp}，对称动作：平移；
2. 复合对称操作：
   a. 反轴$\bar{n}$：按轴旋转a角，再按轴上某一点倒反；
      i. 对称动作：旋转-倒反，符号：L(a)M，a为基角；
      ii. 对称要素：反轴，符号：$\bar{n}$(轴次)；
      iii. 轴次与基转角：$\alpha = \frac{2\pi}{n}$；
   b. 螺旋轴n_m：先绕轴旋转a角，再沿轴向平移T；
      i. 对称动作：旋转-平移，符号：L(a)T，a为基角；
      ii. 对称要素：螺旋轴，符号：nm，m为小于n的整数；
      iii. 轴次与基转角：$\alpha = \frac{2\pi}{n}$；
   c. 滑移面MT：先按面反映，再平移；
      i. 对称动作：反映-滑移；
      ii. 对称要素：滑移面，符号：MT；
      iii. 阶次：∞；
      iv. 等同图形：既有相等图形又有左右手图形；
3. 对称图形：做一定的对称操作有，每个部分都能与原图性的某个其他部分重合；
   a. 阶次：等同部分的数目；
   b. 等同部分；
   c. 对称动作；
   d. 对称要素：轴、心、面等；
4. 小结：

对称要素	符号	对称动作	符号	等同图形	阶次
旋转轴	$\underline{n}$	旋转	$L(a)$	相同图形	n
反映面	m	反映	M	左右手图形	2
对称中心	i	倒反	I	左右手图形	2
点阵	T	平移	T	相等图形	∞
反轴	$\bar{n}$	旋转倒反	$L(a)I$	左右手图形	n或2n
螺旋轴	n_p	螺旋旋转	$L(a)T$	相等图形	∞
滑移面	m_p	滑移反映	MT	相等图形和左右手图形	∞

5. 对称要素在点阵中的取向：
   a. 点阵中的对称要素遵循一些特殊的规律：
      i. 在空间点阵结构中，任何旋转轴、螺旋轴、反轴必定和点阵中的一组直

第五课：晶体的宏观对称性

Sunday, September 29, 2019 10:01 AM

1. 晶体的宏观对称性：晶体在宏观观察中所表现的对称性；
   a. 由于晶体外形的规则多面体，含有“平移”动作的对称要素不存在于晶体宏观对称性中；
   b. 宏观地观察晶体，也就是观察晶体的外形，晶体具有一定的规则整齐的外形，在界面处的界面要素之间有一定的对称关系；
   c. 只有那些具有点对称要素的界面要素才具有对称关系；
2. 晶体的宏观对称性只有一下八种独立对称要素：$i, m, \bar{4}, \underline{1}$=I,$\underline{2}$=m,$\bar{3}$=$\underline{3}$+I,$\underline{4}$,$\bar{6}$=$\underline{3}$+m；
   a. 有时采用$\bar{6}$描述某些晶体的对称性会比较方便，但其不独立；
3. 研究图形的对称性，就是要研究图形的等同部分在空间的排布规律；
4. 八种独立对称要素组合要符合下列条件；
   a. 对称要素间是相互作用的，两个对称要素组合，必然要产生新的对称要素；
   b. 对称要素间的组合要符合下面的要求：
      i. 参与组合的对称要素必须至少相交于一点；
      ii. 晶体是一种点阵结构，对称要素的组合结果不容许产生与点阵结构不相容的对称要素；
5. 轴与轴组合：
   a. 一个n次轴及与之垂直的一个2次轴存在时，则必存在n个2次轴，相邻两轴夹角为$\frac{2\pi}{2n}$；
   b. 二次轴和二次轴相交，交角为α，则必定产生一个与这两个二次轴垂直的n次轴，其基转角为2α；
6. 面与轴组合：
   a. 一个反映面包含着n次轴，则必然有n个反映面都包含着这个n次轴，这些反映面的夹角为$\frac{2\pi}{2n}$；
   b. 两个反映面交角为α，则交线为一个n次轴，其基转角为2α；
7. 轴、面与心组合：
   a. 偶次轴、与之垂直的反映面、对称中心，其中二者组合都会产生第三者；
8. 按以上原则，将八种晶体的宏观基本对称要素进行组合，一共能得到32种组合方式(晶体的宏观对称要素)，也叫32个点群；
9. 熊夫利符号：T_d(正四面体),O_h(正六面体)；
10. 晶体的微观对称中有230个空间群；
11. 实习待办：实习二；

第六课：晶向和晶面

Sunday, September 29, 2019 11:16 AM

1. 若考虑到晶体所具有的对称性，许多不平行的晶面上也具有相同的质点分布。这些晶面是彼此等同的，我们把它们称作一个晶面族，记作{h k l}；
2. 晶向指数记作[h k l]；
3. 晶面指数记作(h k l)；

第七课：倒易点阵的矢量分析

Friday, October 11, 2019 1:58 AM

1. 标积：$\vec{a}\cdot\vec{b}=ab\cos\gamma$，$\vec{a}\cdot\vec{b}=\vec{b}\cdot\vec{a}$；
2. 矢积：$\vec{a}\times\vec{b}=ab\sin\gamma$，$\vec{a}\times\vec{b}=-(\vec{b}\times\vec{a})$；
3. 混合积：$[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]=(\vec{a}\times\vec{b})\cdot\vec{c}=\vec{a}\cdot(\vec{b}\times\vec{c})$；
   a. 混合积的几何意义：
      矢量的混合积的绝对值表示以矢量$\vec{a},\vec{b},\vec{c}$为棱的平行六面体的体积。如果矢量$\vec{a},\vec{b},\vec{c}$组成一个右手系，那么积的符号是正的。如果组成一个左手系，则符号负的；
4. 如果晶体点阵中有三个晶轴矢量$\vec{a}$，$\vec{b}$，$\vec{c}$ (一组素向量)，则相应的倒易点阵晶轴矢量为$\overrightarrow{a^*},\overrightarrow{b^*},\overrightarrow{c^*}$(一组素向量)：
   a. $\overrightarrow{a^*}\cdot\vec{b}=\overrightarrow{a^*}\cdot\vec{c}=\overrightarrow{b^*}\cdot\vec{a}=\overrightarrow{b^*}\cdot\vec{c}=\overrightarrow{c^*}\cdot\vec{a}=\overrightarrow{c^*}\cdot\vec{b}=0$(决定方向)；
   b. $\overrightarrow{a^*}\cdot\vec{a}=\overrightarrow{b^*}\cdot\vec{b}=\overrightarrow{c^*}\cdot\vec{c}=1$(决定长度)；
5. 倒格基矢：$\overrightarrow{a^*}=\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]},\overrightarrow{b^*}=\frac{\vec{c}\times\vec{a}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]},\overrightarrow{c^*}=\frac{\vec{a}\times\vec{b}}{[\vec{a}\vec{b}\vec{c}]}$；
6. 晶面间距：凡是一组平行晶面中最相邻的两个晶面间的距离。在晶体中晶面指数最低的晶面总数有最大的晶面间距。对于晶面$(h\ k\ l)$，最相邻晶面间距记作d_{hkl}；
7. 利用倒格子推导晶面距离：
   $\vec{H}=h\overrightarrow{a^*}+k\overrightarrow{b^*}+l\overrightarrow{c^*}$
   $\vec{H}=\frac{1}{d_{hkl}}$
   $\frac{1}{d_{hkl}^2}=\vec{H}^2=\vec{H}\cdot\vec{H}=\left(h\overrightarrow{a^*}+k\overrightarrow{b^*}+l\overrightarrow{c^*}\right)\cdot\left(h\overrightarrow{a^*}+k\overrightarrow{b^*}+l\overrightarrow{c^*}\right)$
   $=h^2\overrightarrow{a^*}^2+k^2\overrightarrow{b^*}^2+l^2\overrightarrow{c^*}^2+2hk\left[\overrightarrow{a^*}\cdot\overrightarrow{b^*}+2hl\left(\overrightarrow{a^*}\cdot\overrightarrow{c^*}\right)+2kl\left(\overrightarrow{b^*}\cdot\overrightarrow{c^*}\right)\right]$
   对于立方晶系：$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$；
8. 晶面夹角：不平行晶面间的夹角；
   a. 简约的晶面指数：把晶面指数除以最大公约数而获得的晶面指数最简整数比。
      i. 平行的晶面具有相同的简约晶面指数；
9. 晶向夹角：不平行的两个晶向之间的夹角(晶向指数不同)；
   a. 不同晶系的夹角计算方式不同；
10. 在立方晶系中，具有相同指数的晶向与晶面相垂直；
11. 晶带：在晶体中如果许多晶面同时平行于一个晶向时，则这些晶面称为晶带，这个晶向称为晶带轴；
    a. 如果晶带轴为$[u\ v\ w]$，任何晶面具有$(h\ k\ l)$符合：$hu+kv+lw=0$，则这个$(h\ k\ l)$晶面属于以$[u\ v\ w]$为晶带轴的一个晶带；
    b. 如果两个晶面和属于以为晶带轴的晶带，则有：
    $$\begin{cases}u=\begin{vmatrix}k_1 & k_2\\ l_1 & l_2\end{vmatrix}\\ v=\begin{vmatrix}l_1 & l_2\\ h_1 & h_2\end{vmatrix}\\ w=\begin{vmatrix}h_1 & h_2\\ k_1 & k_2\end{vmatrix}\end{cases};$$
    c. 如果一个晶面$(h\ k\ l)$同时属于两个晶带，其晶带轴分别为$[u_1\ v_1\ w_1]$和$[u_2\ v_2\ w_2]$，则晶面指数为：

第八课：固溶体晶体结构

Thursday, October 24, 2019 2:58 PM

1. 固溶体：在固体条件下，一种组分内“溶解”了其它组分，由此形成的单一晶相的均匀固体，可以形象地称之为固体溶液。固溶体是一种原子尺度上的均匀混合；
2. 替代式固溶体(置换式固溶体)：由组元B(溶质)的原子替代了一部分组元A(溶剂)，并占据其原来的点阵位置而形成的晶体；
    a. 无序固溶体：B组分随机地替代了A组分，组分A和组分B按照一种统计原子(A_xB_{1-x})形成同一结构的晶体；
    b. 有序固溶体：高温时，溶质溶剂的原子是无序的，温度降到临界温度时，位置调整，每一种原子占据一定的位置；
    c. 缺位固溶体：A、B电价不同，为保持整个晶格的电中性，通过缺位来调整电荷平衡，有的格点没有原子占据，出现空位；
    d. 连续固溶体：A、B组元结构相似，无限互溶，任一组分下都能形成固溶体，各种性质随成分连续变化；
    e. 有限固溶体：成分不连续变化，一定范围内变化；
3. 间隙式固溶体：组元B的原子占据由组元A原子所构成的点阵结构的空隙位置，也称填隙式溶体。一般情况下溶质只是半径小的原子，但也可能是半径大的原子，此时晶格会发生畸变；
4. 液晶态：在熔点和清晰点之间的温度范围内，物质为各向异性的溶体，即液晶态；
    a. 清晰点：当晶体被加热时，达到熔点后首先形成浑浊的液体，当温度进一步升高到熔点之上的某一温度时熔体突变为各向同性的透明液体，其相应的转变温度成为清晰点；
        i. 清晰点的高低和熔点到清晰点之间的温度范围对不同物质是不同的；
    b. 大约有5%的有机物可呈现液晶态；
    c. 液晶相：液晶在熔点到清晰点的温度范围内，物质处于不同各向同性液体的中介相，物质在中介相具有强烈的各向异性的物理性质，同时又能象普通液体那样具有流动性，这种中介相被称为液晶相；
    d. 液晶：具有液晶相的物质被称为液晶；
    e. 性质：有序性和流动性；
    f. 结构特点：
        i. 不对成几何形状的分子；
        ii. 分子之间具有一定的刚性；
        iii. 分支之间具有适当大小的相互作用力
    g. 分类：
        i. 近晶型：Smectic液晶；
        ii. 向列型：Nematic液晶；
        iii. 胆甾($z\bar{a}i$)型：Cholestic液晶；
    h. 形成液晶的基本条件：
        如：芳香族、脂肪族、多环族、胆甾醇衍生物等
        i. 分子链必须具有刚性或比较刚性的物质，在溶液中，分子链呈棒状或者近乎棒状的分子构象；

第九课：晶体的缺陷和点缺陷

Friday, October 25, 2019 10:36 AM

1. 理想晶体：具有完整的点阵结构的晶体是理想化的；
2. 晶体的缺陷：偏离理想点阵结构的部位称作晶体的缺陷或者晶体的不完整部位；
3. 缺陷的分类：
   a. 点缺陷：零维缺陷，偏离理想点阵结构的部位仅限在一个原子或几个原子的范围内。如：空位、间隙原子、杂质原子等；
   b. 线缺陷：一维缺陷，如：位错；
   c. 面缺陷：二维缺陷，如：固-固界面的晶界、相界、堆垛层错等以及晶体的外表面部位；
   d. 体缺陷：三维缺陷，如：空洞、夹杂物、包裹物等；
4. 其他分类方式：
   a. 电子缺陷：导带电子、价带空穴；
   b. 原生缺陷：晶体生长过程中产生的各种缺陷；
   c. 二次缺陷：晶体加工、热处理过程中产生的缺陷、完整晶体在高能粒子的辐射或轰击过程中产生的缺陷等；
   d. 微缺陷：点缺陷的缔合；
5. 点缺陷：
   a. 克文符号：以M晶体为例
      i. 表面原子：M_s；
      ii. 正常格点：M_M；
      iii. 点缺陷 $\begin{cases} \text{空位：}V_M; \\ \text{间隙原子：}M_i; \\ \text{替位杂质：}F_M; \\ \text{间隙杂质：}F_i; \end{cases}$
   b. 热缺陷(本征点缺陷)：一个在绝对零度时的理想单晶，在常温下，由于晶格热振动或外部电磁辐射而产生的点缺陷，可以是空位或(和)间隙原子；
   c. 热缺陷模型：
      i. 弗兰克缺陷模型：空位与间隙原子成对产生或消失；

$$M_M \leftrightarrow M_i + V_M, \qquad \text{平衡常数} K_1 = \frac{[M_i][V_M]}{[M_M]}$$

      ii. 肖特基缺陷：正常格点中的原子移动到晶体表面，只产生空位，而不会产生间隙原子；

$$M_M \leftrightarrow M_s + V_M, \qquad \text{平衡常数} K_2 = \frac{[M_s][V_M]}{[M_M]}$$

      iii. 第三种缺陷：表面原子进入晶体内部，成为间隙原子，只产生间隙原子，不会产生空位；

$$M_s \leftrightarrow M_i, \qquad \text{平衡常数} K_3 = \frac{[M_i]}{[M_s]}$$

      iv. 空位浓度：$[V_M] = \frac{[M_M]}{[M_s]}\left(\frac{K_1 K_2}{K_3}\right)^{\frac{1}{2}} = K_V(T)$；
      v.

作业待办：第四章习题；

第十课：化合物半导体中的点缺陷

Wednesday, October 30, 2019 9:59 AM

1. 针对化合物半导体，常视作由一种电负性较小的金属元素M和电负性较大的非金属元组X组成；
2. 理想化合物晶体的克文符号：
   a. 表面原子：M_S, X_S
   b. 内部原子：
      i. 占据M位置的M原子：M_M
      ii. 占据X位置的X原子：X_X
3. 化合物半导体中的点缺陷：
   a. 热缺陷：
      i. 弗兰克缺陷：空位和间隙原子成对出现；
         $V_M \rightarrow M_i \ \ or \ \ V_X \rightarrow X_i$
      ii. 肖特基缺陷：只有空位没有间隙原子；
         $V_M \ \ or \ \ V_X$
      iii. 第三种缺陷：只有间隙没有空位；
         $M_i \ \ or \ X_i$
         1) 第三种缺陷的生成率较小，一般不考虑；
      iv. 反结构缺陷：异种原子占据其他原子的位置；
         $X_M \ \ or \ \ M_X$
   b. 杂质缺陷：
      $\begin{cases} \text{替位式杂质：} F_M \ \ or \ \ F_X \\ \text{间隙式杂质：} F_i \end{cases}$
4. 在化合物晶体的热缺陷中，只产生空位的肖特基缺陷的生成能比较低，它的形成几率和浓度比较大；
5. 晶体生长过程中是一个电中性体系，缺陷是原子而非离子；
6. 点缺陷的电离及对材料电学性能的影响：有些点缺陷会以电中性的形式存在，而有些点缺陷则会发生电离，进而引起正常晶格上出现电子缺陷——价带空穴或导带电子，进而对晶体的电学性能造成影响；

   考虑二价金属离子M^{2+}与负二价非金属X^{2-}形成的晶体，因为离子键没有饱和性和方向性，因此比较容易形成点缺陷；

   a. 空位($V_M \ \ or \ \ V_X$)在二元离子晶体中的影响：
      i. 非金属原子的空位(起施主作用)：$V_{X^{2+}}$，被束缚的负电荷可能会游离于正常的晶格，成为导带电子，材料整体的电阻降低；
         $V_X \leftrightarrow V_X^+ + e, \quad$ 激活能E_1
         $V_x^+ \leftrightarrow V_X^{2+} + e, \quad$ 激活能E_2
      ii. 金属原子的空位(起受主作用)：$V_{M^{2-}}$，被束缚的正电荷可能会游离于正常的晶格(缺失电子)，成为价带空穴，会使材料整体的电阻升高；
         $V_M \leftrightarrow V_M^- + h, \quad$ 激活能E_3
         $V_M^- \leftrightarrow V_M^{2-} + h, \quad$ 激活能E_4
   b. 间隙原子($M_i \ \ or \ X_i$)在二元离子晶体中的作用：
      i. 金属原子：起施主作用；
         $M_i \leftrightarrow M_i^+ + e$
         $M^+ \leftrightarrow M^{2+} + e$

$M_i \leftrightarrow M_i^{\cdot} + e$

ii. 非金属原子：起受主作用；

$X_i \leftrightarrow \mathrm{X_i^-} + \mathrm{h}$

$X_i^- \leftrightarrow X_i^{2-} + h$

c. 反结构缺陷($M_X \ or \ X_M$)：

i. X_M: X原子外层电子多，倾向于电离释放自由电子，起施主作用；

$X_M \leftrightarrow X_M^+ + e$

$X_M^+ \leftrightarrow X_M^{2+} + e$

ii. M_X: M原子外层电子少，倾向于接受电子，起受主作用；

$M_X \leftrightarrow M_X^- + h$

$M_X^- \leftrightarrow M_X^{2-} + h$

d. 杂质原子：

i. F_i：

1) 如果F是电负性小的金属性元素，倾向于电离释放电子起施主作用；

2) F若电负性大的非金属元素，倾向于接受电子起受主作用；

ii. F_M：

1) F原子价>M原子价，放出电子起施主作用；

2) F原子价<M原子价，吸收电子起受主作用；

iii. F_X：

1) F原子价>X原子价，受主；

2) F原子价<X原子价，施主；

7. 实际晶体中，由于各种缺陷的生成能不同，因此他们生成的几率和浓度不同；

8. 定比定律：化合物中各元素是按照一定的简单整数比结合的，这种组合比成为化学计量比，或者化学比；

a. 几乎所有的无机化合物或多或少都存在化学计量比偏移；

b. 当化学计量比偏偏离大时，材料的化学性质变化不大；

c. 但化学计量比偏离对材料的电学、磁学、光学等性质影响显著；

9. 化学计量比偏离：

a. 化学计量比的正偏离：电负性大的非金属元素X组份过量(X_i, X_M, V_M)；

b. 化学计量比的负偏离($\delta < 0$)：金属元素M组份过量(M_i, M_X, V_X)；

c. 偏离后的化学式：

$MX_{S+\delta}$

d. 偏离后的物质的量：

$$\frac{X}{M} = \frac{s+\delta}{1}, \qquad \delta = \frac{X - sM}{M}$$

e. 偏离度：δ；

f. 偏离后浓度计算：

$$[M] = 1 + [M_i] + [M_X] - [V_M] - [X_M]$$
$$[X] = s + [X_i] + [X_M] - [V_X] - [M_X]$$
$$\Rightarrow \delta = \frac{X + sM}{M}$$

i. 式中的点缺陷浓度是总浓度，包括点中性和各级电离缺陷；

ii. 一般认为反结构缺陷的几率很小；

g. 一般规律：

i. 若M组分过量，则整体材料起施主作用，显N型；

ii. 若X组分过量，则材料整体起受主作用，显P型；

10. 共价键成分比较强的晶体，由于共价键的饱和性和方向性的限制，使组元间的固定化学比例容易保持，而离子键成分比较强的晶体，则容易产生化学计量比偏离；

化学比例各物保持，而离子键成分比较强的晶体，则各物产生化学计量比偏离；

11. 外压对点缺陷浓度的影响：
    a. 气相组元在晶体中引入点缺陷的过程：
    $$\frac{1}{2}X_2 \leftrightarrow V_M + X_X, \qquad K_V = \frac{[V_M]}{\sqrt{P_{X_2}}}$$
    b. 晶体内部原子迁移到表面而产生的肖特基缺陷过程：
    $$MX(S) \leftrightarrow V_M^{\times} + V_X^{\times}, \qquad K_s = [V_M^{\times}][V_M^{\times}]$$
    c. 缺陷电离：
    $$V_M^{\times} \leftrightarrow V_M^{\times +} + h\text{等；}$$
    d. 本征激发：
    $$Q \leftrightarrow e^- + h^+, \qquad K_i = n \cdot p$$
    e. 电中性条件：
    $$n + [V_M^-] + 2[V_M^{2-}] = p + [V_X^+] + 2[V_X^{2+}]$$
12. 点缺陷的缔合：
    a. 当两个或多个缺陷占据相邻格点时，可以相互缔合，形成缺陷的缔合体；
    b. 产生缔合的作用力：库仑力，偶极矩作用力，共价键，晶体的弹性作用力等；
    c. 产生缔合的温度：温度低；
    d. 在半导体硅中最常见的的缺陷缔合体使空位缔合称空位团，空位与空位团、与杂质原子相互缔合形成复杂的缺陷组态；

第十一课：线缺陷(位错)

Wednesday, October 30, 2019 11:28 AM

1. 线缺陷(位错)：晶体中偏离点阵的部位为一维线状；
2. 晶体滑移机构及位错模型的提出：
   a. 应力：物体上某一点处，单位面积上所受的作用力；

      $$\bar{T}_{平均} = \frac{\Delta \bar{F}}{\Delta \bar{S}}$$

   b. 临界切应力：当晶体受到应力作用时，在晶体的某一晶面上开始产生滑移的切应力的临界值称为临界切应力，记作τ_c，也称为最大切应力或晶体的屈服强度；
      i. 晶体的屈服强度(临界切应力)时衡量固体材料力学强度的重要参数；
      ii. 当切应力<屈服强度时，应力接触后晶体复原(弹性形变)；
      iii. 当切应力>屈服强度时，应力接触后晶体不复原(范性形变)；
   c. 滑移：把沿着某个晶面发生的范性形变的移动称为滑移，把这个平面称作滑移面，晶体滑移的方向和大小所确定的向量叫做滑移矢量(记作$\vec{b}$)。由于晶体的内部排列规律具有各向异性，因此晶体的临界切应力也具有各向异性；
      i. 滑移面总是一些原子面密度比较大的晶面，滑移方向总是一些原子线密度比较大的方向，而且一般滑移一个原子间距；
   d. 滑移面两侧的原子在切应力作用下同步地平移，近似假定切应力时位移的正弦函数；

      $$\tau = \tau_M \sin \square$$

3. 作业待办：第五章习题；