一：概述

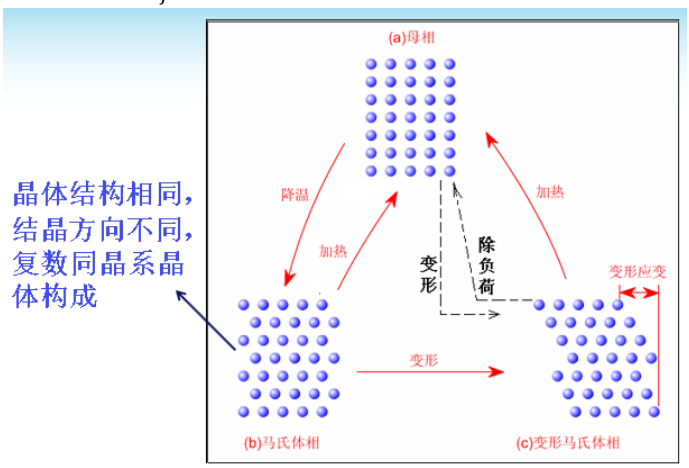
Monday, February 24, 2020 23:54

1. 简介：
    a. 任课老师：刘凤敏；
2. 全书重点：
    a. 第二章(化合物晶体的缺陷化学基础)[偏重理论]；
    b. 其他章节偏向使用介绍；
3. 课堂作业：
    a. 生活中功能材料的例子：
        i. 钛合金：具有生物兼容性的仿生材料，用于假牙和人工骨骼等；
        ii. 二氧化钛-二氧化硅复合材料：在紫外线照射下能在涂料表面形成氧的自由基，用作抗涂层；
        iii. 记忆合金：具有循环次数多，输出功率高的特点，可以用于制造动力器件；
        iv. 分子筛：可以制造具有一定功能的薄膜，提高生产效率，节约成本；
        v. 缓释高分子材料：用于制造长效药物等；
4.

二：形状记忆合金

Thursday, February 27, 2020　　02:04

1. 形状记忆效应：具有一定形状的固体材料，在某种条件下经过一定的塑性变形后，加热到一定温度时，材料又完全恢复到变形前原来形状的现象。即它能记忆母相的形状；
2. 形状记忆合金(SMA)：具有形状记忆效应的合金材料；
    a. 形状记忆合金具有形状记忆效应的原因：在某些合金材料中会出现热弹性马氏体的晶向组织，该组织具有相变驱动力很小，容易发生相变，能随着温度的升高而弹性地缩小或长大；
        i. 当$T < M_s$时合金开始转化为马氏体，当温度$T < M_f$时，合金完全转变为马氏体相；
        ii. 图中b的金属结构外形并没有发生变化；
        iii. 当温度升高到$T > A_s$(逆相变开始温度)时，马氏体相开始恢复母相，当温度$T > A_f$时马氏体完全恢复母相；



问题：用二维图像结是形状记忆效应和超弹性；

    b. 形状记忆合金的主要特性：
        i. 形状记忆效应；
        ii. 超弹性效应：普通金属去掉外力后能恢复原始形状者仅限于0.5%以下的应变量，而形状记忆合金的应变量可高达20%(上图中A与C之间的黑色过程，条件为$T > A_f$)；
        iii. 高阻尼特性：阻尼性能与振幅有关而与频率无关，即随应变量地增大而增大，直到达到某一峰值，出现阻尼饱和，随后随应变的增大而下降。并且形状记忆合金的阻尼性能对工作温度相当敏感；
        iv. 电阻突变特性；
        v. 弹性模量随温度变化特性；
3. 形状记忆效应的三种形式：
    a. 单程形状记忆效应：材料在高温下支成某种形状，在低温时将其任意变形，再加热时恢复为高温相形状，而重新冷却时却不能恢复低温相时的形状；
    b. 双程形状记忆效应：加热时恢复高温相形状，而冷却时恢复低温相形状，即通过温度升降自发可逆地反复恢复高低温相形状的现象(也称为可逆形状记忆效

应)；

c. 全程形状记忆效应：当加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反地高温相形状；

4. 超弹性(伪弹性)：当SMA温度超过奥氏体(母相)相变完成温度A_f，加载应力超过弹性极限，即产生非弹性应变后，继续加载将产生应力诱发的马氏体相变，但这种马氏体随应力地消失而消失，即使不加热也会恢复到原来的母相(奥氏体相)状态，应力作用下产生的宏观形变也将随着逆相变的进行而完全消失；
5. 一般金属与半导体的电阻随温度变化特点：
   a. 一般金属：随温度升高散射作用增大，电阻率(ρ)升高；温度下降散射作用减小，电阻率下降；
   b. 半导体：温度升高晶格散射加剧会使电子迁移率(μ_n)减小，但激发产生的载流子居多，使电阻率减小占优，使半导体呈现负温度特性；
   c. 形状记忆合金：

      问题：形状记忆合金电阻率随温度变化的特点及原因；

      i. 降温：奥氏体到马氏体；
         1) 奥氏体温度下降时晶格散射减小，电阻率下降；
         2) 当温度下降达到M_s时，母相奥氏体相开始转化为马氏体相，晶格对称性下降，晶格散射明显，电阻率上升；
         3) 当温度从M_f继续下降，晶格散射减小继续，电阻率下降；

      ii. 升温：马氏体到奥氏体；
         1) 马氏体温度升高时，晶格散射增加，电阻率升高；
         2) 当温度升高到A_s时，晶格对称性提高，晶格散射减小，电阻率下降；
         3) 当温度从M_f继续升高，晶格散射增大，电阻率上升；
6. 四个临界温度的关系：

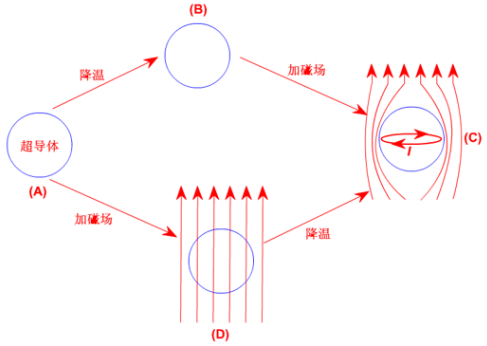
$$\begin{cases} M_s > M_f \\ A_s < A_f \\ A_f > M_f \end{cases}$$

7. 形状记忆合金常见的两类：
   a. 以过渡族金属为基的合金；
   b. 贵金属的β相合金；
8. 几种常见形状记忆合金：
   a. $Ni-Ti$基合金：
      i. 优势：原子比为1:1，具有高的耐热性、耐蚀性、高强度等，以及其他材料无可比拟的耐热疲劳性与良好的生物相容性；
      ii. 不足：原材料价格昂贵，制造工艺困难，切削加工性不良等；
   b. Cu基合金：
      i. 优势：价格便宜，原料来源充足，生产过程简单，良好的形状记忆效应，电阻率小，导热性好，加工成型性能好；
      ii. 不足：长期或反复使用时，形状恢复率会减小；
   c. Fe基合金：
      i. 优势：强度高，塑性好，价格便宜等；
      ii. 不足：有待开发；
9. 作业：群作业；

三：超导材料

Tuesday, March 3, 2020　　00:02

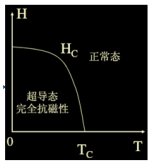
1. 超导材料的特性：
   a. 完全导电性(零电阻效应)；
   b. 迈纳斯效应(零磁场效应)；
   c. 临界磁场效应；
   d. 临界电流效应；
2. 完全导电性(零电阻效应)：
   a. 某些物质在一定值的温度下，电阻突然变到零，或者说电阻完全消失，这种状态称为超导态，而具有这种特性的物质就称为超导体；
   b. 超导体在刚刚进入超导态的温度叫做超导临界温度，用T_c表示。即当$T < T_c$时，电阻为零；当$T > T_c$时，超导体处于正常状态；
3. 如何理解“零电阻”：
   a. 常导体的“零”电阻比超导体的“零”电阻的值要大很多(纯铜约$10^{-9}\Omega \cdot cm$数量级，水银超导体$10^{-24}\Omega \cdot cm$数量级)；
   b. 常导体的电阻随温度渐变直“零”，而超导体的电阻随温度下降几乎是越变至“零”的；
   c. 超导体的“零”电阻指的是直流电阻；
4. 迈纳斯效应：处于超导状态时，超导体内部磁感强度为零；



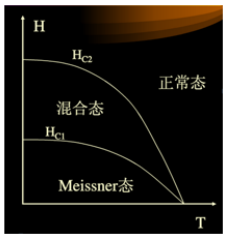
   a. 不论在进入超导态之前金属体内有没有磁感应线，当它进入超导态后，只要外磁场$B_O < B_c$，超导体内B总是等于零，即$B = 0$；
   b. 金属在超导态的相对磁导率为$\mu_r = -1(\mu_r < 0$，抗磁质，物质具有抗磁性)，超导体具有完全抗磁性；
5. 衡量超导性的必要条件：
$$\begin{cases} E = 0 \\ B = 0 \end{cases}$$
6. 临界磁场效应：
   当超导体处于超导态时，当外磁场强度超过某一数值时，超导电性被破坏，超导体会突然就变成正常导体，出现了电阻。被称为临界磁场强度；
   a. 实验表明对于一定的超导体，临界磁场时温度的函数：
$$H_c(T) = H_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], H_c(0)\text{为临界磁场}$$
7. 临界电流效应：
   当通过超导体的电流超过一定的数值I_c后，超导电性也可被破坏，称I_c为临界

电流；

8. 超导体的分类：
   a. 第一类超导体：只有一个临界磁场H_c和正常态、超导态两种状态的超导体；



   b. 第二类超导体：具有两个临界磁场H_{c1}, H_{c2}，并且可以经历超导态、混合态和常态这三种状态的超导体；



9. 电阻：

   在常导体中，传导电流的是电子，在外力作用下，电子在做定向运动的过程中遇到晶格原子或杂质和缺陷的碰撞，以至阻碍了电子的定向运动；
   i. 高温：晶格热震动散射；
   ii. 低温：杂质和缺陷散射；

10. 同位素效应：$T_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$；

    同位素质量越大，转变温度越低；
    a. 说明：电子和点阵的相互作用一定是产生超导的原因所在；

11. 格波：

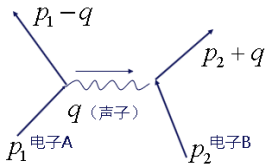
    电子在离子晶格间运动时，电子密度有起伏，当电子在某处集中时，会对附近的离子晶格产生吸引，从而使离子产生振动，并以波的形式在点阵中传播，这种波称为格波；

12. 声子：

    格波使量子化的，其量子称为声子。形成格波的过程相当于电子发射出一个声子；

13. 库伯对：电子-点阵-电子

    传播着的正电荷区又可以吸引另一个运动着的电子，相当于声子吸引了电子，两个电子通过交换声子产生了间接的吸引作用。对于某些材料，在一定的低温条件下，交换声子的两个电子可以束缚在一起形成一个电子对，称为库伯对；



    i. 配对的电子，其自旋方向相反，动量的大小相等而相反；
    ii. 库伯对作为整体与晶格作用，因此一个电子若从晶体得到动量，则另一个电子必失去动量。作为整体，不与晶格交换动量，也不交换能量，能自由地通过晶格，因此没有电子；
    iii. 利用库伯对解释临界温度和临界磁场强度：
        1) 当温度大于临界温度时，热运动使库伯对分散为正常电子，超导态转为正常态；

2) 当磁场强度达到临界强度时，磁能密度等于库伯对的结合能密度，所有库伯对都获得能量而被撤散，超导态转为正常态；

14. BCS理论：
    a. 运动速度相同、方向相反的电子课形成电子对——库伯对；
    b. 电子形成费米球分布，球内是常导电子，球面是超导电子(库伯对凝聚于相同的量子态)，可无阻的运动形成超导态；
    c. 常导电子与超导电子依温度相互转化。在$T > T_c$全部为常导电子；在$T < T_c$时开始结对，随着温度下降，结对电子增多，到达0K时全部为超导电子；
    d. 补充：
        i. 电子的有序态：$\eta = \frac{n_s}{n}, n = n_s + n_n$；
        ii. 超导体中含有常导电子，浓度随温度变化；
        iii. 超导态时晶格结构没有变化；
        iv. 超导电流对常导电流有短路作用；
        v. 形成电子对需要晶格作为媒介；
15. 能隙：

    在超导体的电子能谱中，有一小块空白区域不允许电子具有该区域的能量。这个区域的能量间隔就叫超导能隙；

    a. 超导能隙的测量：

        在以超导体为一个电极的隧道结中，当结电压足够高$V \geq \frac{\Delta}{e}$时，大量的电子对被拆散，形成单电子参与隧道过程，使隧道电流在$V = \frac{\Delta}{e}$处突然上升。若隧道结的两个电极都是超导体，能隙为Δ_1, Δ_2，则隧道电流在$V = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{e}$处突然上升；

16. 隧道效应：

    一个能量不高的电子可以通过开凿一条看不见的隧道而越过能量很高的势能；

17. 约瑟夫逊效应：
    a. 直流约瑟夫逊效应：

        不仅常导单电子具有隧道效应，电子对也能够以隧道效应穿过绝缘层，甚至在势垒两端电压为零的情况下，也能产生直流超导电流；

    b. 交流约瑟夫逊效应：

        在超导结的两端加上一个直流电压V(这时的电流大于临界电流)，在结区就出现高频的超导正弦波电流，其频率与所加的直流电压成正比；

        $$\begin{cases} \frac{h\omega}{2\pi} = \frac{2e}{V} \\ \nu = \frac{2e}{h}V \end{cases}, \quad \frac{2e}{h} = 483.6\times10^6 Hz/\mu V$$

18. 完。

四：半导体超晶格材料

Thursday, March 5, 2020 1:46 AM

1. 超晶格：

   两种或两种以上性质不同的薄膜相互交替生长而形成的多层结构的晶体；

2. 负微分电阻效应：

   电压增大、电流减小。在负阻区，半导体中载流子浓度局部的微小涨落即可引起非平衡载流子的大量积累而产生空间电荷；

   超晶格材料的超晶格周期，使它具有一种较小的布里渊区和较窄的宽度的子能带，则通过电场就可以把电子同能带底部(正阻区)加速到能带的顶部(负阻区)；

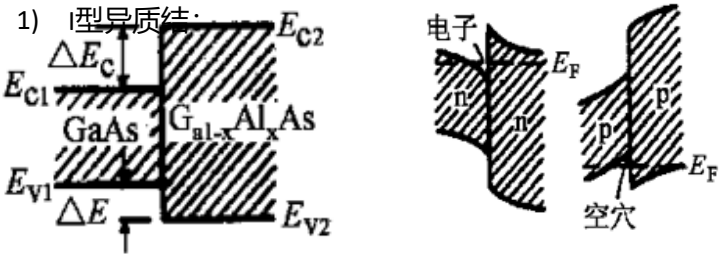
3. 超晶格的分类：

   a. 组分超晶格：

      超晶格材料中的一个重复单元由两种不同材料组成，其电子亲合势、禁带宽度均不相同。在组分超晶格中，由于构成超晶格的材料具有不同的禁带宽度，在异质界面将发生能带的不连续；

      i. 异质结分类：

         1) I型异质结：



            窄带材料的禁带完全落在宽带材料的禁带中，ΔE_C和ΔE_V的符号相反；

            不论对电子还是空穴，窄带材料都是势阱，宽带材料都是势垒，即电子和空穴被束缚在同一材料中；

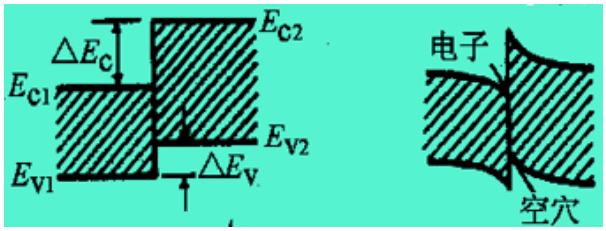
            载流子复合发生在窄带材料一侧；

            i) 适合制作激光器；

         2) II型异质结：

            ΔE_C和ΔE_V的符号相同；

            a) IIA类超晶格：

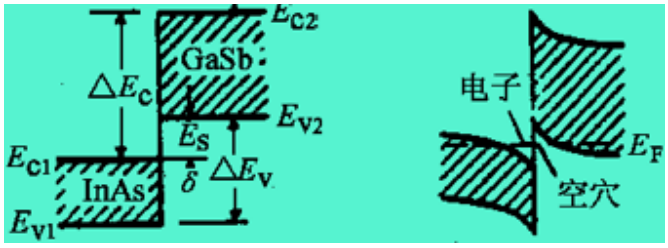


            材料1的导带和价带都比材料2的低，禁带是错开的。

            材料1是电子的势阱，材料2是空穴的势阱。

            电子和空穴分别被束缚在两材料中；

            b) IIB类超晶格：



禁带错开更大，窄带材料的导带底和价带顶都位于宽带材料的价带中，由金属化现象；

One. 适合做红外波段材料；

3) III型超晶格：



其中一种材料具有零带隙。

组成超晶格后，由于它的电子有效质量为负，将形成界面态；

i) 适合研究红外特性；

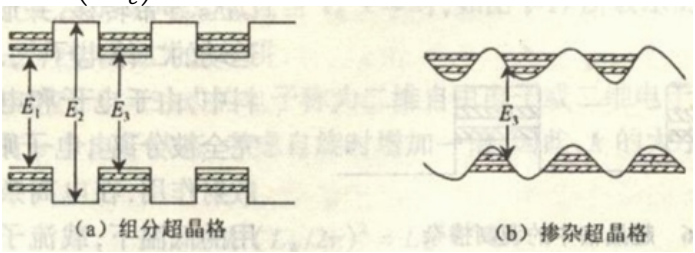
ii. 组分超晶格的制备：

目前主要是MBE(分子束外延)和MOCVD(金属有机物化学气相沉积)；

1) 制备时生长速率应能精确地控制，以保证各层厚度地重复性；
2) 异质结界面应该平坦，粗糙度低，组分变化陡峭。即生长时源地变化要快，且保证晶体质量地条件下生长温度尽可能低，防止层间组分地互扩散；
3) 晶格完整性要好，失配度小，失配位错少，表面形貌要好；
4) 各层化合物组分控制要精确，特别是多元化合物地组分还应均匀；
5) 如果需要掺杂，掺杂量及其均匀分布也应精确控制；

b. 掺杂超晶格：

$E_n = \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\right)\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$，L不能太大，否则是量子阱而非超晶格；



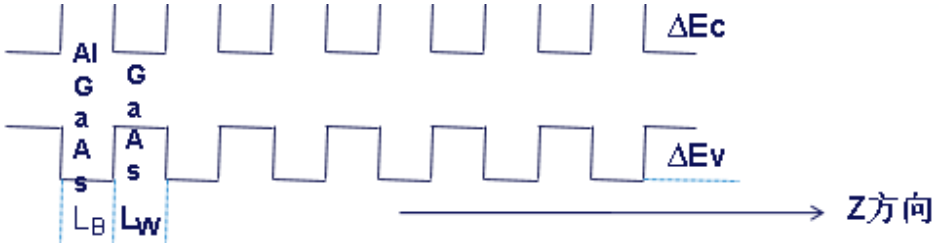
在同一半导体材料中，用交替改变掺杂类型的方法形成的超晶格；

i. 优点：

1) 任何一种半导体材料只要很好控制掺杂类型都可以做成超晶格；
2) 多层结构的完整性好；
3) 有效能隙可以具有从零到未调制的基本材料能量隙之间的任何值；

4. 超晶格地主要特性：

a. 单一势阱中地电子状态(量子限制效应)：



Z方向地薛定谔方程(以原点势阱为中心):

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m^*}\cdot\frac{d^2\phi}{d^2z^2}=E\phi, |z|\le\frac{L_W}{2} \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*}\cdot\frac{d^2\phi}{d^2z^2}+V\phi_0=E\phi, |z|\ge\frac{L_W}{2} \end{cases}$$

2式中，当ΔE_C足够大时，根据波函数应满足地连续性和有限性条件，只有当$\psi=0$时，2式才成立，所以有:

$$\psi=0, |z|\ge\frac{L_W}{2}$$

这个式子作为解1式地边界条件;

当势垒高度$V_0(\Delta E_C)$很大时（$V_0\to\infty$），1式地能量本征值为:

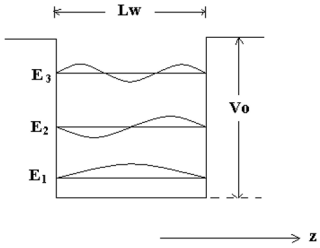
$$E_n=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{n\pi}{L_W}\right)^2$$

其中，n为量子数;

当考虑归一化条件时，对应这种状态地波函数为:

$$\phi_n(z)=\sqrt{\frac{2}{L_W}}\sin\frac{n\pi}{L_w}\left(z+\frac{1}{2}L_W\right), |z|\le\frac{L_w}{2}$$

当n=1、2、3时,如图:



在与势阱垂直面(xy面)中地电子行为与自由电子一样，其总能量E可表示为:

$$E=E_n+\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2+k_y^2\right)$$

其中，k_x, k_y为xy面内的波矢的x、y成分

综上，一般体单晶半导体中连续的电子状态为:

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(k_x^2+k_y^2+k_z^2\right)=\frac{p^2}{2m^*}$$

而在单一势阱中则变为分离状态，而且当$V_0\to\infty$时，可以把电子完全限制在势阱中，这种势阱称为量子阱;

i. 量子阱:

两种不同的半导体材料相间排列形成的、具有明显量子限制效应的电子或空穴的势阱。量子阱的最基本特征是：由于量子阱宽度(只有当阱宽尺度足够小时才能形成量子阱)的限制，导致载流子波函数在一维方向上的局域化;

1) 多量子阱:

由2种不同半导体材料薄层交替生长形成的多层结构中，如果势垒层足够

厚，以至相邻势阱之间载流子波函数之间耦合很小，则多层结构将形成许多分离的量子阱；

2) 超晶格(耦合的多量子阱)：

如果势垒层很薄，相邻阱之间的耦合很强，原来在各量子阱中分立的能级将扩展成能带（微带），能带的宽度和位置与势阱的深度、宽度及势垒的厚度有关，这样的多层结构称为超晶格；

具有超晶格特点的结构有时称为耦合的多量子阱；

b. 隧道效应；

c. 子能带形成：

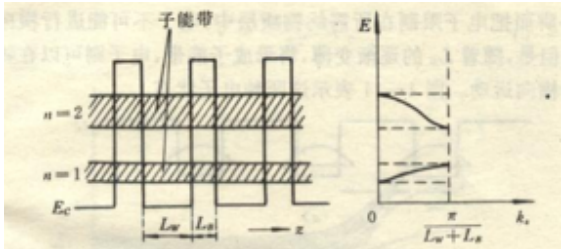


图 1—9 子能带图

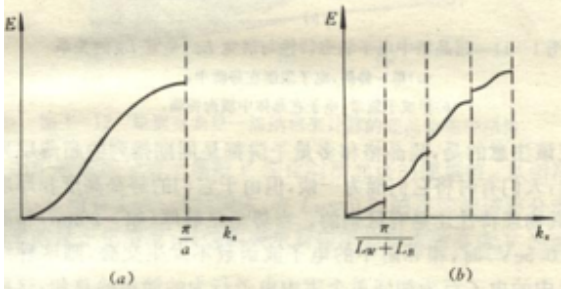


图 1—10 布里渊区中能带

(a)体单晶的能带；(b)超晶格的能带。

d. 载流子迁移率的提高(接近理想的二维电子系数)；

e. 异质结界面中载流子的实空间跃迁(用于制作微波器件)；

f. 超晶格材料的金属化；

g. 布洛赫振动：利用超晶格材料来实现在电场作用下的一种振动效应；

5. 应变超晶格：

当两种不同的材料构成超晶格时，若两种材料晶格常数相差较大时，会在界面处产生缺陷，得不到好的超晶格材料。

但当多层薄膜厚度十分薄时，晶体生长时会产生很少的缺陷，即实在弹性形变限度内，晶格本身的应变使缺陷消除，可制备好的超晶格材料(应变超晶格)；

a. 晶格常数：

$$a_0 = a_1\left(1+\frac{fc_2h_2}{c_1h_1+c_2h_2}\right) = a_2\left(1-\frac{fc_1h_1}{c_1h_1+c_2h_2}\right)$$

b. 禁带宽度：

受应变的影响，不仅应变超晶格材料的能带结构发生变化，同时原成份材料的禁带宽度也要发生变化；

i. 能带折叠效应：间接跃迁→直接跃迁；

c. 有效质量：

在一般超晶格中，由于量子效应价带中的重空穴和轻空穴能带的简并度被消除；

能带折叠效应，能带结构和载流子的有效质量发生变化；

应力时，能带结构发生变化而导致有效质量变化；

在应变超晶格中，根据其周期结构的研究可能控制载流子的有效质量；

i. 对电导有贡献的是轻空穴；

6. 非晶态半导体材料：
   a. 优点：
      i. 改善了超晶格结构的柔软性；
      ii. 在非晶态的情况下，由于结构的自由度大，晶格不匹配得到缓和；
      iii. 由于容易改变非晶态太了本身的物理性质，使器件设计上的自由度更大；
      iv. 在较低温度上生长以及容易形成大面积；
7. 还有多维超晶格；
8. 完；

五：电子功能陶瓷

Monday, March 16, 2020 11:58 PM

1. 介电陶瓷：
   a. 电极化：
      电介质放入外电场，其表面上会出现电荷；
   b. 介电陶瓷的基本性质：
      i. 极化：
         电介质在外电场作用下，其正负电荷不再重合，而是发生分离，即产生了极化现象，形成了电偶极子；
         a) 电偶极矩：
            $\mu = q\delta$
            所含电量——q
            正、负电荷中心间距——δ
         b) 电极化强度：
            $\vec{P} = \frac{\Sigma\mu}{\Delta V}$
            电偶极矩——μ
            电极化强度——$\vec{P}$，单位：$C \cdot m^{-2}$
         1) 极化的类型：
            a) 电子位移极化：
               在外加电场作用下，产生感生电偶极矩，主要是电子(云)运动；
            b) 离子位移极化：
               离子晶体在电场作用下离子间的键合被拉长；
            c) 取向极化：
               在外加电场作用下，分子沿外场取向与热混乱运动达到平衡；
            d) 空间电荷极化：
               在多晶或存在缺陷的晶态电介质中，在晶界处或缺陷处会存在空间电荷，它们在外加电场作用下有序化；
      ii. 介电常数：
         介电常数$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$表征材料极化并存储电荷的能力，它是平板电容器中的重要参数；
         a) 平板电容器的电容：
            $C = \varepsilon\frac{A}{d}$
      iii. 电极化强度不仅和外加电场有关，而且还和极化电荷所产生的电场有关；
         $\vec{P} = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}, \chi_e = \varepsilon_r - 1$
         介质中的总场强——$\vec{E}$
         电极化率——χ_e
      iv. 电位移矢量(D)与有效电场(E)和极化强度(P)有关：

iv. 电位移矢量($\vec{D}$)与有效电场($\vec{E}$)和极化强度($\vec{P}$)有关；

$$\vec{D} = \vec{P} + \varepsilon_0\vec{E}$$
$$\because \vec{P} = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}$$
$$\Rightarrow \vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E}$$
$$\Rightarrow \vec{D} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E} = \varepsilon_0(1 + \chi_e)\vec{E} = \varepsilon\vec{E}$$

2. 压电陶瓷：

a. 压电效应：

当对某些晶体在某些特定方向上加力时，在施力方向的垂直平面上出现正负束缚的电荷，这种现象称为压电效应；

1) 正压电效应：

当晶体收到机械力作用时，一定方向的表面产生束缚电荷，电荷密度大小与所加应力大小成线性关系，这种由机械效应转换为电效应的过程；

2) 逆压电效应：

当某些晶体在外电场激励下，会使晶体在某些方向上产生形变(或谐振)现象，且二者之间亦存在线性关系，这种由电效应转换为机械效应的过程称为逆压电效应；

b. 石英晶体在不同轴向上的压电效应：

i. x切石英：

1) 当沿x方向施加应力时，石英晶体中带正电荷的硅离子与带负电的氧离子间相对位置发生变化，破坏了分子间原先的平衡，在晶体内产生电场，于是在垂直于x轴的两极板表面产生等值的异号电荷堆积(束缚电荷)，即产生了压电效应；

2) 在垂直于x轴的两极板面施加电场时，电场的作用使离子极化，而极化电荷因同性相斥、异性相吸导致离子发生相对位移，使晶体在x轴方向上的厚度发生变化，其表现与正压电效应的情况相反，即产生了逆压电效应；

ii. y切石英：

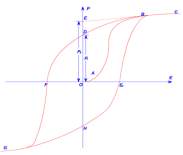
1) 当沿u轴方向施加压力，使得改变硅离子与氧离子相对位置时，在x轴方向的两个极板上出现等值异号电荷堆积；

2) 在逆效应时，石英晶体受外加电场作用，使离子发生极化，晶胞中的离子因极化电荷的同性相斥、异性相吸而产生相对位移，使得晶胞内部产生应变力，最终引起宏观应变的发生；

3. 铁电陶瓷：

在热释电晶体中，有些晶体不但在某些温度范围内具有自发极化，而且其自发极化强度可以因外电场的作用而重新取向；

铁电陶瓷的电滞回线：



a. 热释电效应：

由于温度作用而使极化发生，这就是晶体的热释电性或热释电效应；

1) 产生热释电效应的条件：

a) 具有自发极化的晶体；

b) 晶体结构的极轴与结晶学的单向重合的晶体；

b. 电畴：

铁电体并不是在一个方向上单一地产生自发极化，而是在许多小区域内自发极化并具有不同的极化方向；

每一极化方向相同的小区域称为铁电畴，而畴与畴之间的界壁称为畴壁；

铁电体在相当的电场作用下，可以使一多畴铁电体变为单畴铁电体或者可以使一单畴铁电体的自发极化反向，称为畴的反转；

c. 铁电体的主要特征：

极化强度P表现为电场强度E的双值函数；

d. 铁电体的相变：

当外界温度超过铁电体的临界温度(又称居里温度或居里点，用T_C表示)，晶体发生结构变化，自发极化消失，没有铁电性。此时晶体属非极性结构，称为顺电结构；

1) 一级相变：相变时，比热容发生突变并伴随着潜热产生，自发极化在居里点突变为零；
2) 二级相变：相变时，只有大的比热容变化，而无潜热产生，自发极化渐变为零；

i. 在居里温度时，铁电体的介电常数呈现极大值，超过居里温度时，其介电常数随温度的变化遵循居里-外斯定律：

$$\varepsilon = \frac{C}{T-\theta} + \varepsilon_e$$

一般ε_e小于1，在居里点附近时可忽略不计，即：

$$\varepsilon = \frac{C}{T-\theta}, (T \to T_C)$$

1) 直接型铁电体：遵循居里-外斯定律；
2) 间接型铁电体：不遵从居里-外斯定律；

4. 半导体陶瓷：

调整半导体陶瓷材料电阻的方法：

i. 利用掺杂；
ii. 利用化学计量比偏离；

5. 完；

六：有机电致发光材料与液晶材料

Monday, March 16, 2020 11:58 PM

1. 固体的发光：

   某一固体化合物受到光子、带电粒子、电场或电离辐射的激发，会发生能量的吸收、存储、传递和转换过程。如果激发能量转换为可见光区的电磁辐射，这个物理过程称为固体的发光；

   a. 发光是去激发的一种方式。晶体中电子的被激发和去激发互为逆过程；

      被激发和去激发可能在价带、导带和缺陷能级中任意两个之间进行；

   b. 激发态返回基态的类型：

      i. 荧光淬灭(无辐射弛豫)：

         以热的形式把激发能量释放给临近的晶格；

      ii. 发光：

         以辐射形式释放激发能量；

      iii. 敏化发光：

         S将激发能量传递给A，即S吸收的全部或部分激发能由A产生发射而释放出来。A称为激活剂，S通常称为A的敏化剂；

2. 有机电致发光(OLED)：

   a. 有机电致发光材料的特点：

      i. 面发光固体可实现薄膜化；
      ii. 发光亮度高；
      iii. 响应速度快；
      iv. 驱动电压低，发光外量子效率较高；
      v. 多色性，可实现从蓝到红光的任何颜色的显示；
      vi. 材料选择范围宽；
      vii. 但与无机材料相比，存在稳定性问题；

   b. 基态分子变为激发态的方法：

      i. 光致发光(PL)：在发光过程中的激发源是光子；
      ii. 电致发光(EL)：在发光过程中激发源是电场；

   c. OLED发光的过程：

      i. 电子和空穴分别从阴极和阳极向夹在电极之间的有机物注入；
      ii. 注入的电子和空穴在有机物中迁移；
      iii. 激子发生迁移；
      iv. 由激子产生发光；

   d. 有机EL工作原理的特点：

      i. 参与发光的载流子全部以空间电荷限制电流的形式从外部注入；
      ii. 由电子和空穴复合产生中性稳定的分子激子，有机EL就是由这种分子激子的去激活产生的；

   e. 有机电致发光材料应满足的条件：

      i. 薄膜状态下应具有高发光效率；
      ii. 具有一定的载流子传输性能；

ii. 具有一定的载流子传输性能；
iii. 具有良好的成膜特性，即易于真空下蒸发制膜；
iv. 不与载流子传输层形成激基复合物；

3. 液晶：

兼有液体的流动性和晶体光学各向异性的液体；

a. 液晶分类：
   i. 溶致液晶：溶解在水或有机溶剂中才显示出液晶态；
   ii. 热致液晶：在一定的温度范围呈现液晶态；
b. 热致液晶分类：
   i. 向列相液晶(丝状液晶)；
   ii. 近晶相液晶(层状液晶)；
   iii. 胆甾相液晶(螺旋状液晶)；
c. 液晶材料具有的光学特性：
   i. 能使入射光沿液晶分子偶极矩的方向偏转；
   ii. 使入射的偏光状态，及偏光轴方向发生变化；
   iii. 使入射的左旋及右旋偏光产生对应的透过或反射；

4. 完。

七：缺陷化学的表述方法

Monday, March 16, 2020 11:58 PM

1. 缺陷化学符号：
   a. 晶格结点空位：
      用V_M和V_X分别表示M原子空位和X原子空位，下标M、X表示原子空位所在的位置；
   b. 填隙原子：
      M_i和X_i分别表示M和Y原子处在间隙位置上；
   c. 错位原子：
      M_X表示M原子被错放在X位置上；
   d. 溶质原子：
      F_M表示溶质原子F通过置换处在M的位置上，F_i表示溶质原子F处在间隙位置上；
   e. 电子和空穴：
      用e'符号表示电子，上标“′”表示1个单位负有效电荷；
      空穴用符号$h^{\cdot}$表示，上标“·”表示1个单位正有效电荷；
      $M_M^{\times}$表示在原位的原子，上标“×”表示缺陷是中性的(可以省略不写)；
   f. 带电缺陷：
      在离子晶体$NaCl$中，取走1个钠离子和取走1个钠原子相比，少取走了1个电子，因此，钠离子空位必然和电子相联系；
      1) 注意：上标“′”和“·”是用来表示相对于主晶格位置所带电荷的，而“+”和“-”是用来表示实际的带电离子的电荷；
   g. 缔合中心：
      除了单一缺陷外，一种或多种晶格缺陷可能会相互缔合成一组或一群。通常把发生缔合的缺陷放在括号内表示。如：$V'_{Na}+V_{Cl}^{\cdot}\leftrightharpoons(V'_{Na}V_{Cl}^{\cdot})$；
2. 缺陷反应及书写原则：
   以下五个原则中，以位置关系、质量平衡和电中性最为重要；
   a. 位置关系(化学计量比)：
      在化合物M_aX_b中，M的未知数必须与X的位置数保持$a:b$的正确比例；
      当杂质离子处于间隙位置时，不影响位置关系；
   b. 位置产生：
      晶格点珍重阴阳离子结点的位置总数必须满足一定的比例关系。当缺陷产生和变化时，为保持一定的位置关系，有可能引入晶格空位；
      1) 与位置有关的缺陷：$V_M, V_X, M_M, M_X, X_M, X_X$；
      2) 与位置无关的缺陷：$e', h^{\cdot}, M_i, F_i$；
   c. 表面位置：
      在产生肖特基缺陷时，晶格中原子迁移到晶体表面，在晶体内部留下空位的同时，增加了晶格点阵结点的位置数目。由于跑到表面的正负离子及其引起的空位总是成对或按化学计量关系出现，所以位置关系保持不变；
      例如：$Mg_{Mg}+O_O\leftrightharpoons V''_{Mg}+V_O^{\cdot\cdot}+Mg_{Mg}(表面)+O_O(表面)$

例如：$Mg_{Mg} + O_O \rightarrow V_{Mg} + V_O + Mg_{Mg}$(表面) + O_O(表面)

可以简写成：$0 \leftrightharpoons V''_{Mg} + V_0^{\cdot\cdot}$,*其中0指无缺陷状态*

d. 质量平衡：

和化学反应方程式一样，缺陷反应式两边的质量应平衡；

注意：缺陷符号的下表只是表示缺陷的位置，对质量平衡并没有作用。

缺陷反应方程式中的空位对质量平衡也不起作用；

e. 电中性：

警惕必须保持电中性；

3. 常见的缺陷反应方程式：

a. 弗伦克尔缺陷(阳离子空位与间隙原子对等产生):

晶体中的原子或离子团因热震动偏离格点位置，并进入晶体间隙，由此产生的缺陷称为Frenkel缺陷；

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V''_M$

Frenkel缺陷的特点：

i. 格点空位和间隙原子或离子成对出现；

ii. 格点空位可在晶体体相内位移；

iii. 格点空位在晶体体相内位移时，若与间隙原子或离子相遇，可发生格点空位与隙间原子或离子的复合；

b. 反弗伦克尔缺陷(阴离子空穴与间隙原子对等产生)：

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$X_X^{\times} \leftrightharpoons X_i'' + V_X^{\cdot\cdot}$

c. 肖特基缺陷：

晶体中的原子或离子团热振动偏离格点位置，并迁移至晶体的表面，由此产生的缺陷称为Schottky缺陷；

(需说明的是对于离子晶体，正负离子的半径差异愈小，愈容易生成Schottky缺陷，而少于生成Frenkel缺陷)

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$0 \leftrightharpoons V''_M + V_X^{\cdot\cdot}$

Schottky缺陷的特点：

i. 对于离子晶体，带有正、负电荷的Schottky缺陷是成对出现的；而金属晶体的Schottky缺陷则只会形成“体相空洞”；

ii. Schottky缺陷的多少会造成晶体表观密度的改变；

d. 反肖特基缺陷：

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} + M_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + X_i''$

e. 反结构缺陷：

反应很难发生；

例如：整比化合物$M^{2+}X^{2-}$

$M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_X^{\times} + X_M^{\times}$

f. 非整比化合物(阳离子缺位)：

例如：非整比化合物$M_{1-y}X$

$$\begin{cases} \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons V_M^{\times} + X_X^{\times} \\ V_M^{\times} \leftrightharpoons V'_M + h^{\cdot}(\text{一次电离}) \\ V'_M \leftrightharpoons V''_M + h^{\cdot}(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons V_M'' + 2h^{\cdot} + \mathrm{X}_{\mathrm{X}}^{\times}$$

g. 非整比化合物(阴离子缺位)：

例如：非整比化合物MX_{1-y}

$$\begin{cases} X_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\times} + \frac{1}{2}X_2(g) \\ V_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\cdot} + e'(\text{一次电离}) \\ V_X^{\cdot} \leftrightharpoons V_X^{\cdot\cdot} + e'(\text{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow X_X^{\times} \leftrightharpoons V_X^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}X_2(g)$$

h. 非整比化合物(阳离子间隙)：

例如：非整比化合物$M_{1+y}X$

$$\begin{cases} M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\times} + \frac{1}{2}X_2(g) \\ M_i^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot} + e'(\text{一次电离}) \\ M_i^{\cdot} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + e'(\text{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}X_2(g)$$

i. 非整比化合物(阴离子间隙)：

例如：非整比化合物MX_{1+y}

$$\begin{cases} \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons X_i^{\times} \\ X_i^{\times} \leftrightharpoons X_i' + h^{\cdot}(\text{一次电离}) \\ X_i' \leftrightharpoons X_i'' + h^{\cdot}(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2}X_2(g) \leftrightharpoons X_i'' + 2h^{\cdot}$$

4. 完。

八：晶体中缺陷的平衡

Thursday, March 19, 2020 2:03 AM

1. 处理化合物晶体中点缺陷平衡问题步骤及方法：
   a. 根据制备或热处理时的工艺条件判断可能产生的缺陷，并书写出所产生却显得缺陷化学反应式；
   b. 依缺陷反应式写出相应的质量作用定律表达式；
   c. 写出相应条件下的电中性方程并进行简化；
   d. 利用电中性方程和质量作用方程，推出缺陷浓度表达式及氧分压的关系；
   e. 讨论缺陷浓度与T, P_{0_2}以及杂志浓度的关系；

   注意：

   化学质量作用定律：$aA + bB = cC + dD$

   反应的平衡常数：$k = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
2. 满足化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡：

   满足化学计量比组成的MO晶体中的固有缺陷类型分别为弗伦克尔缺陷、反弗伦克尔缺陷、肖特基缺陷和反肖特基缺陷等；
   a. 写出缺陷化学反应式：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M^{''}$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $X_X^{\times} \leftrightharpoons X_i^{''} + V_X^{\cdot\cdot}$
      iii. 肖特基缺陷：
         $0 \leftrightharpoons V_M^{''} + V_X^{\cdot\cdot}$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $M_M^{\times} + X_X^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + X_i^{''}$
   b. 根据质量作用定律：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $K_F = [M_i^{\cdot\cdot}][V_M^{''}]$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $K_F' = [O_i^{''}][V_O^{\cdot\cdot}]$
      iii. 肖特基缺陷：
         $K_S = [V_M^{''}][V_X^{\cdot\cdot}]$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $K_S' = [M_i^{\cdot\cdot}][O_i^{''}]$
   c. 电中性条件(晶体有严格的化学计量比组成，且不含杂质)：
      i. 弗伦克尔缺陷：
         $[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M^{''}] = K_F^{\frac{1}{2}}$
      ii. 反弗伦克尔缺陷：
         $[O_i^{''}] = [V_O^{\cdot\cdot}] = K_F'^{\frac{1}{2}}$
      iii. 肖特基缺陷：
         $[V_M^{''}] = [V_X^{\cdot\cdot}] = K_S^{\frac{1}{2}}$
      iv. 反肖特基缺陷：
         $[M_i^{\cdot\cdot}] = [O_i^{''}] = K_S'^{\frac{1}{2}}$

d. 结论：

在无外来杂质且满足化学计量比组成的氧化物晶体中，缺陷的形成及其浓度与氧分压P_{O_2}和金属分压P_M无关。而且由于施主浓度与受主浓度相等，缺陷对电导无贡献。因此可以说晶体中虽然有缺陷也不一定会发生化学计量比偏离；

3. 具有非化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡：

a. 写出缺陷反应方程式：

i. 金属过剩：

金属过剩型氧化物晶体，其主导原子缺陷通常是间隙金属离子；

典型的由ZnO等；

$$\begin{cases} MO \leftrightharpoons M_i^{\times} + \frac{1}{2}O_2(g) \\ M_i^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot} + \mathrm{e}'(\text{一次电离}) \\ M_i^{\cdot} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + e'(\textit{二次电离}) \end{cases}$$

ii. 氧缺位：

氧空位通常是由于晶体表面失氧造成的；

少数蒸汽压高的氧化物(例如PbO)，气相中的金属原子也可能进入体表面形成新的原子层，从而形成氧空位；

iii. 金属缺位：

一般是伴随气相中的氧原子进入晶体表面形成新的原子层而配位产生的；

iv. 氧过剩：

金属原子挥发或外来氧原子进入间隙形成的；

b. 根据质量作用定律：

i. 金属过剩：

$$\begin{cases} K_1 = [M_i^{\times}]P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \\ K_2 = \dfrac{[M_i^{\cdot}][e']}{[M_i^{\times}]} \\ K_3 = \dfrac{[M_i^{\cdot\cdot}][e']}{[M_i^{\cdot}]} \end{cases}$$

ii. 氧缺位：

Type equation here.

c. 电中性条件：

i. 金属过剩：

$$[e'] = [M_i^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$$

1) 电子缺陷：

a) 低温区：

以单电离间隙金属离子为主；

$$[e'] = [M_i^{\cdot}] = (K_1K_2)^{\frac{1}{2}}P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

b) 高温区：

间隙金属离子全部电离；

$$[e'] = 2[M_i^{\cdot\cdot}] = (2K_1K_2K_3)^{\frac{1}{3}}P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$$

c) 中温区：

单电离和双电离间隙原子同时存在：

$[e'] = [M_i^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$

$[e'] = [M_i] + 2[M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [e']^3 = K_1 K_2 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} (2K_3 + [e'])$

2) 原子缺位：

a) 中性间隙金属原子缺陷占优时：

$[M_i^{\times}] \gg [M_i^{\cdot}] + [M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [M_i^{\times}] = K_1 P_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$

b) 单电离间隙金属离子缺陷占优时：

$[M_i^{\cdot}] \gg [M_i^{\times}] + [M_i^{\cdot\cdot}]$

$\Rightarrow [M_i^{\cdot}] = (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$

c) 双电离间隙金属离子缺陷占优时：

$[M_i^{\cdot\cdot}] \gg [M_i^{\times}] + [M_i^{\cdot}]$

$[M_i^{\cdot\cdot}] = \left(\frac{1}{4} K_1 K_2 K_3\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}}$

d. 结论：

i. 金属过剩：

1) 电子缺陷：

a) 低温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{4}\right)$次幂成正比；

b) 高温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{6}\right)$次幂成正比；

c) 中温区：

电子浓度$[e']$与氧分压的$\left(-\frac{1}{5}\right)$次幂成正比；

2) 原子缺位：

a) 中性间隙金属原子缺陷占优时：

间隙金属原子浓度$[M_i^{\times}]$与氧分压的$(-\frac{1}{2})$次幂成正比；

b) 单电离间隙金属离子缺陷占优时：

间隙金属离子浓度$[M_i^{\cdot}]$与氧分压的$(-\frac{1}{4})$次幂成正比；

c) 双电离间隙金属离子缺陷占优时：

间隙金属离子浓度$[M_i^{\cdot\cdot}]$与氧分压的$(-\frac{1}{6})$次幂成正比；

4. 暂停在PPT13

九：杂质对氧化物晶体中缺陷平衡的影响

Tuesday, March 24, 2020 12:34 AM

1. 杂质对满足化学计量比组成的氧化物晶体中的缺陷平衡的影响：
   a. 固溶型杂质引入到具有弗伦克尔缺陷得MO氧化物中得情况：
      i. 高价掺杂：

$$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M''$$
$$F_2O_3 \leftrightharpoons 2F_M^{\cdot} + V_M'' + 3O_O$$

由质量作用定律：

$$K_F = [M_i^{\cdot\cdot}] + [V_M'']$$
$$K = [F_M^{\cdot}]^2[V_M'']$$

电中性方程：

$$[F_M^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}] = 2[V_M'']$$

1) 极端情况1：杂质浓度远大于本征离子缺陷浓度；

$$[F_M^{\cdot}] = 2[V_M'']$$
$$or \quad [V_M''] = \frac{1}{2}[F_M^{\cdot}]$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{K_F}{[V_M'']} = \frac{2K_F}{[F_M^{\cdot}]}$$

2) 极端情况2：杂质浓度远小于本征离子缺陷浓度；

$$[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M'']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M''] = K_F^{\frac{1}{2}}$$

结论：当杂质浓度远小于本征离子浓度时，实际上杂质并没有起作用，仍以本征离子缺陷为主，当杂质浓度远大于本征离子浓度时，杂质浓度便控制了缺陷浓度；

      ii. 低价掺杂：

$$F_2O + M_M \leftrightharpoons 2F_M' + M_i^{\cdot\cdot} + O_O$$
$$M_M^{\times} \leftrightharpoons M_i^{\cdot\cdot} + V_M''$$

由质量作用定律：

$$K = [F_M']^2[M_i^{\cdot\cdot}]$$
$$K_F = [M_i^{\cdot\cdot}][V_M'']$$

电中性方程：

$$2[M_i^{\cdot\cdot}] = 2[V_M''] + [F_M']$$

1) 极端情况1：杂质浓度远大于本征离子缺陷浓度；

$$[F_M'] = 2[M_i^{\cdot\cdot}]$$
$$or \quad [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{1}{2}[F_M']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = \frac{K_F}{[V_M'']} = \frac{2K_F}{[F_M']}$$

2) 极端情况2：杂质浓度远小于本征离子缺陷浓度；

$$[M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M'']$$
$$\Rightarrow [M_i^{\cdot\cdot}] = [V_M''] = K_F^{\frac{1}{2}}$$

结论：当杂质浓度远小于本征离子浓度时，实际上杂质并没有起作用，仍以本征离子缺陷为主，当杂质浓度远大于本征离子浓度时，杂质浓度便控制了缺陷浓度；

      iii. 注意：

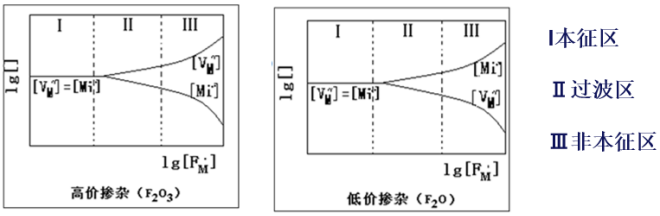
1) 晶格氧离开变为气相是形成非化学计量比得成因，上面没有考虑这个反应：

$$F_2O_3 \leftrightharpoons 2F_M^{\cdot} + 2e' + 2O_O + \frac{1}{2}O_2(g)$$

2) 电中性条件：

$$h^{\cdot} + [F_M^{\cdot}] + 2[M_i^{\cdot\cdot}] = 2[V_M''] + e'$$

3) 结论：掺杂不对电子或空穴浓度产生影响，只影响M_i和V_M；



Ⅰ本征区

Ⅱ过波区

Ⅲ非本征区

iv.

1. PPT13注意加权项；
2. $$2F_2O_3 + M_i^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons 4F_M^{\cdot} + 2e' + M_M + 5O_O + \frac{1}{2}O_2(g)$$
3.