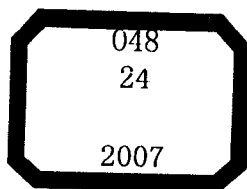


固体物理 简明教程

文尚胜 彭俊彪 编著

华南理工大学出版社



固体物理简明教程

文尚胜 彭俊彪 编著

华南理工大学出版社

· 广州 ·

内容简介

本书介绍固体物理的基本概念、基础理论和基本方法, 主要包括晶体结构、晶体的结合、晶格振动、晶体的缺陷、能带理论、金属的电子论基础等内容。适合于作为高等学校材料科学、半导体器件物理、应用物理、微电子技术、光电子技术等相关专业本科生的基础教材, 也可供相关专业科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体物理简明教程/文尚胜, 彭俊彪编著. —广州: 华南理工大学出版社, 2007. 3

ISBN 978 - 7 - 5623 - 2541 - 3

I. 固… II. ①文… ②彭… III. 固体物理学 - 高等学校 - 教材 IV. O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 020202 号

总发行: 华南理工大学出版社

(广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

营销部电话: 020-87113487 87111048(传真)

E-mail: scutc13@scut.edu.cn <http://www.scutpress.com.cn>

责任编辑: 袁 泽

印刷者: 广东省阳江市教育印务公司

开 本: 880mm × 1230mm 1/32 印张: 8.875 字数: 254 千

版 次: 2007 年 3 月第 1 版 2007 年 3 月第 1 次印刷

印 数: 1 ~ 2000 册

定 价: 20.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

固体物理学是研究固体物质的物理性质、微观结构、构成物质的各种粒子的运动形态及其相互关系的科学。它是物理学中内容极丰富、应用极广泛的分支学科，是固体材料和固体器件的基础学科，是固体新材料和新器件的生长点。固体物理学内容丰富、发展迅速，在发展尖端科学技术方面起着重大的作用。固体物理课程对于学习材料科学的大学生来说，是一门很重要的专业基础课程。

固体物理学理论性较强、体系庞大、内容丰富，比较抽象难懂。“量子力学”、“统计物理学”是学习“固体物理”的前置预修课程，没有这方面的预备知识，“固体物理”课程的教学是很难进行的。材料学专业工科大学生一般没有学过这两门课程，在有限的课堂教学时间内（一般只有64学时）学习“固体物理”，材料学专业学生普遍感到十分困难。

一本适用的教材，是学生学好该门课程的基础。传统的固体物理教材，一般理论深奥、篇幅浩繁，且大多是为物理专业学生而编写的，对只有普通物理基础的工科学生来说，难度较大，不利于施教。编者根据自己多年来在材料学专业大学生中讲授“固体物理”课程的经验，吸取现有固体物理教科书的优点，编写了这本简明教程。

本教材充分考虑材料学专业工科大学生的特点，不贪深求多，尽量少涉及量子力学理论和复杂的数学处

理，叙述和推理尽量做到清晰易懂、简明扼要。以“学生能理解基本知识和掌握基本技能，会做一些最基本的练习，确保基础性”为原则，在传统固体物理的理论框架下，力求做到物理图像清晰，内容深入浅出，知识体系脉络连贯，使学生能够顺利掌握后续专业学习所需的固体物理基本知识。

出于行文简洁的考虑和教材篇幅的限制，书中未将参考文献详细标注，敬请读者及有关作者原谅。

在本书的文字处理和插图绘制方面，得到了张霖、李文辉、孙杰、黄俊森、曾展豪等同学的热情帮助，华南理工大学出版社对本书的出版给予了大力支持，谨此致谢。

限于作者的水平和经验，书中存在的疏漏和错误恳请广大读者批评指正。

编 者

2006年10月

于华南理工大学

目 录

第一章 晶体结构	(1)
1.1 晶体的特征	(1)
1.2 密堆积与配位数	(6)
1.3 晶体微观结构的描述	(8)
1.4 几种典型的晶体结构	(15)
1.5 晶列和晶面	(23)
1.6 倒易点阵	(28)
1.7 晶体的宏观对称性	(34)
1.8 晶体结构的分类	(38)
1.9 布里渊区	(39)
1.10 晶体的 X 射线衍射	(44)
1.11 原子散射因子、几何结构因子	(54)
小结	(56)
习题	(58)
第二章 晶体的结合	(61)
2.1 原子的电负性	(61)
2.2 晶体的相互作用势	(66)
2.3 晶体的结合类型	(75)
2.4 原子和离子半径	(91)
小结	(94)
习题	(97)
第三章 晶格振动	(99)
3.1 晶格振动的经典理论	(99)
3.2 晶格振动的量子理论	(125)

3.3	晶格振动谱的实验测定方法	(130)
3.4	晶格振动的热容理论	(134)
3.5	晶格振动的非简谐效应	(140)
	小结	(148)
	习题	(150)
第四章	晶体的缺陷	(151)
4.1	晶体缺陷的分类	(151)
4.2	点缺陷	(152)
4.3	线缺陷——位错	(163)
4.4	面缺陷与体缺陷	(171)
	小结	(173)
	习题	(174)
第五章	金属的电子论基础	(175)
5.1	经典电子气体模型——特鲁德模型	(176)
5.2	自由电子气体模型——索末菲模型	(185)
5.3	自由电子的能量	(195)
5.4	金属的热容	(198)
5.5	金属的电导率	(201)
5.6	金属的热导率	(204)
5.7	霍耳效应	(206)
5.8	电子发射和接触电势差	(208)
5.9	自由电子气体模型的局限性	(214)
	小结	(215)
	习题	(217)
第六章	能带理论	(219)
6.1	固体能带的形成概述	(219)
6.2	能带理论的基本假设	(222)
6.3	布洛赫定理	(224)

6.4	能带及其图示	(229)
6.5	能带计算的一般步骤	(232)
6.6	近自由电子近似	(233)
6.7	紧束缚近似	(239)
6.8	准经典近似	(243)
6.9	能带理论对固体导电的解释	(255)
6.10	导体、半导体与绝缘体的能带结构	(260)
6.11	能带理论的局限性	(267)
	小结	(268)
	习题	(270)
	附:基本物理常数	(272)
	参考文献	(273)

第一章 晶体结构

固体 (solid) 是在压强和温度一定、无外力作用时, 其形状和体积保持不变的一种物质的特殊聚集形态。固体材料是由大量的粒子 (离子、原子或分子) 组成的, 一般固体材料的粒子含量为 $(10^{22} \sim 10^{23})$ 个/cm³。根据组成粒子在空间排列的有序度和对称性, 固体可以分为晶体 (crystal)、非晶体 (amorphous crystal) 和准晶体 (quasi-crystal) 三类。

晶体中粒子在空间周期性排列, 具有长程有序性; 非晶体中粒子在空间的分布是完全无序的或仅仅具有短程有序; 准晶体的特点则介于晶体和非晶体之间。

固体材料具有许多独特的性能, 用途广泛, 一直是人们研究的对象。鉴于晶体材料存在的普遍性和重要性, 固体物理把晶体作为主要研究对象。为了研究晶体材料的各种物理化学性质, 开发性能更加优异的新材料, 首先必须了解理想晶体中粒子的排列规律, 即研究晶体的结构。

本章将介绍晶体结构及其性质的基础知识: 晶体的共性、密堆积 (close packing) 和配位数 (coordination number); 晶体中原子周期性, 对称性排列的一些基本规律、基本概念和数学描述; 研究晶体结构的实验基础理论——X 射线衍射 (X-ray diffraction) 学。

1.1 晶体的特征

晶体又分为单晶体 (single crystal) 和多晶体 (poly crystal)。整块晶体的内部原子都是有规则排列的晶体, 称为单晶体。多晶体则是由许多取向不同的小单晶 (晶粒) 无规则堆积而成, 即在各晶粒 (crystal grain) 内原子是有序排列的, 而不同晶粒中

原子排列是不同的。地球上大部分固态物质都属于晶体材料。金刚石 (diamond)、石英 (SiO_2) 和岩盐 (NaCl) 是典型的自然单晶体, 而生活中广泛使用的单晶体, 大多数是人工生长出来的。常用的金属材料一般都是多晶体材料。

不同种类的原子构成的晶体, 由于其化学性质不同, 因而具有不同的性质。例如, Al 是优良的导体 (conductor), 而 Al_2O_3 则是优良的绝缘体 (insulator)。即使是由相同种类的原子构成的晶体, 若其排列的方式不同 (即结构不同), 其性质也会有很大的差别。例如, 金刚石和石墨 (graphite) 虽然都是由碳原子构成的晶体, 但它们的性质差别很大。金刚石硬度极高、不能导电; 而石墨质地疏松, 具有良好的导电性。

晶体除了具有各自的特性以外, 不同的晶体之间也存在某些共同的特征。

1.1.1 长程有序

用金相显微镜可以观察到组成金属的许多小晶粒。用 X 射线衍射方法对构成金属的小晶粒进行研究表明, 在这些尺寸为微米量级的小晶粒内部, 原子的排列是有序的。晶体内部原子是按照一定的规则排列的, 这种至少在微米数量级范围的有序排列, 称为长程有序 (long-range order)。长程有序是晶体材料最突出的共同特征。在晶体熔化过程中, 晶体长程有序解体时对应着一定的熔点, 即晶体的长程有序性决定了晶体具有固定的熔点。

1.1.2 自限性

晶体物质在适当的结晶条件下都能自发地成长为单晶体, 发育良好的单晶体均以平面作为它与周围物质的界面, 而呈现凸的多面体, 如图 1-1 所示。晶体这种具有自发地形成封闭几何多面体的特性, 称之为晶体的自限性 (或称自范性)。这一特性是晶体内部原子的规则排列在晶体宏观形态上的反映。

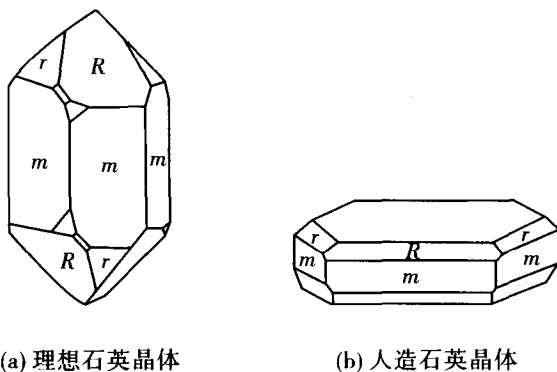


图 1-1 石英晶体

1.1.3 晶面角守恒

同一种晶体在不同的生长条件下，其外形（晶面数目和相对大小）会有一定的差异。尽管同一种晶体由于生长条件不同导致其外形可能不同，但在同一温度和压力下，相应的两晶面（crystal plane）之间的夹角总是恒定不变的，这一规律称为晶面夹角守恒定律（law of conservation of angles between crystal planes）。如图 1-1 所示，石英晶体的 mm 两面交角总是 $60^{\circ}0'$ ， mR 两面交角总是 $60^{\circ}13'$ ， mr 两面交角总是 $38^{\circ}13'$ 。因此，晶体中晶面的大小和形状，并不是表征晶体类型的固有特征，而外形晶面之间夹角才是晶体品种特征的反映。由于晶体热膨胀的各向异性，晶面角将随温度而变。

1.1.4 有理指数定律

实验发现，用选定的长度单位来量度，晶体的任意晶面在适当选择的三维坐标轴上的截距都是有理数，这一关于单晶体外形晶面的实验定律称为有理指数定律（law of rational indices）。

具体来说，先在晶体上选择三维坐标系，其坐标轴平行于三条晶棱。再选取一个与三个坐标轴都相交的晶面，将此晶面在三个坐标轴上的截距 a ， b ， c 取为沿各轴的长度单位。则晶体任意

别的晶面在三轴上的截距是 $a' = ma$, $b' = nb$, $c' = pc$ 。实验发现, 截距指数 m , n , p 是有理数。

有理指数定律反映了晶体原子空间排列的周期性, 这完全可以从理论上得到证明。

1.1.5 解理性

当晶体受到敲打、剪切、撞击等外界定向的机械力作用时, 常沿着某一个或几个具有确定方位的晶面劈裂开, 这种性质称为晶体的解理性。例如, 方解石在劈裂过程中, 解理的方位不变, 而且劈裂后, 方解石的小块晶体和原来大块晶体形状相同。这些劈裂的晶面则称为解理面 (cleavage plane)。自然界的晶体显露于外表的往往就是一些解理面。

解理面一般是密勒指数 (Miller indices, 稍后介绍) 较简单的晶面。例如 (110), (111)。在这类晶面族中, 由于晶面与晶面间距离 d 较大, 相互作用较小, 所以容易解理。

1.1.6 各向异性

晶体的物理性质是各向异性的 (inhomogeneity)。例如, 在不同方向测量石墨的电导率时, 将得到不同的电导率测量值; 平行石英的 c 轴入射的单色光不产生双折射, 而沿其它方向入射的单色光则会产生双折射现象; 方解石和云母等晶体常具有沿某些确定方位的晶面发生劈裂的现象, 晶体的这一解理性也是各向异性的表现; 晶体不同方位的晶面形状和大小的差异, 也是晶体的各向异性在其外形上的反映。晶体的很多性质, 如压电性质 (piezoelectricity)、光学性质、磁学性质、热学性质等都表现出各向异性。

正因为晶体的物理性质是各向异性的, 因此有些物理常数一般不能用一个数值来表示, 例如, 压电常数 (piezoelectric constant)、电导率 (conductivity)、介电常数 (dielectric constant)、弹性常数 (elastic constant) 等一般需要用张量 (tensor) 来描述。需要指出的是, 晶体的各向异性是晶体区别于非晶体的重要

特性。

1.1.7 最低内能性

实验表明，同种物质，从气态、液态或非晶态转变到晶态时，都要放出热量；反之，从晶态物质转变为非晶态、液态或气态时，都要吸收热量。这说明，在相同的热力学条件下，同一种物质的几种不同形态（气态、液态、非晶态、晶态）中，以晶态物质的内能（internal energy）最小，这种性质称为晶体的最小内能性。

物体的内能包括分子热运动的动能和分子间相互作用的势能。其中，动能随所处的温度、压力条件而变化，在相同条件下可进行直接比较的只有分子间的势能。晶态物质的最小内能性，也说明了在相同的热力学条件下，晶体的势能最小，因而晶体最稳定，非晶态则是亚稳定的。

晶体与非晶体在一定条件下可以相互转化。其中，非晶体调整内部结构可使其原子排列向晶体转化，这个过程称为“晶化”（crystallizability），例如，OLED器件在工作一段时间后，光电性能会发生劣化，其有源非晶态材料的晶化就是一个主要影响因素；晶体内部单元周期性排列的破坏，也可向非晶体转化，这个过程称为“非晶化”或“玻璃化”，如急冷可以造成金属固体出现非晶状态。晶态物质的最小内能性，决定了晶化是自发过程，玻璃化是非自发过程。

1.1.8 固定的熔点

晶体在加热过程中，温度上升到某一特定温度时，晶体才开始熔化，且在熔化过程中温度保持不变，直到晶体全部熔化后，温度才又开始上升（如图1-2曲线A）。这说明，晶态物质具有固定的熔点（melting point）。如石英晶体的熔点为 1470°C ，硅单晶的熔点为 1420°C 。

另一方面，玻璃等非晶体在加热过程中，则先出现整个固体变软，然后逐渐熔化成液体（图1-2曲线B）。它们没有确定的

熔点，而只是在某一温度范围内发生软化。非晶体软化的温度范围称软化区。

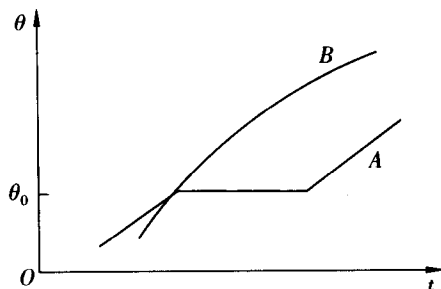


图 1-2 晶体、非晶体的加热曲线

1.1.9 对称性

一般说来，晶体的宏观性质是各向异性的，但在某几个特定的方向上，晶体可以是异向同性的。晶体的宏观性质在不同方向上有规律重复出现的现象，称为晶体的对称性（symmetry）。

晶体的对称性反映在几何外形和物理性质两个方面。实验表明，晶体的许多性质都和晶体几何外形的对称性有关。

1.1.10 均匀性

由于晶体内部不同部位质点，其排列方式和周围情况完全一样，如果不考虑外界条件的影响，从宏观上看，晶体的物理性质不随晶体部位的改变而改变，这就是晶体所具有的均匀性（homogeneity）。

此外，在晶体内部凡是相互平行的方向，由于质点的性质和排列方式是一致的，其物理性质必相同。所以，晶体的各向异性和均匀性是相互补充的。

1.2 密堆积与配位数

阿羽依最初研究晶体结构时，提出了晶体是由一些相同的

“实心基石”有规则地堆积而成的模型。这种观点虽然粗浅，但它形象、直观地描述了晶体内部规则排列这一特点，直到现在人们仍沿用该堆积模型来描述简单的晶格结构。

1.2.1 密堆积

晶体的最小内能性，说明了晶体中的粒子（原子、分子或离子）在平衡位置处结合能（binding energy）应最低，因此粒子在晶体中排列应该采取尽可能的紧密方式。晶体中粒子排列的紧密程度，可以用粒子周围最近邻的粒子数来表征，这个数称为配位数（coordination number）。最紧密的堆积称为密堆积（close packing）。密堆积结构也有两种，一种为六方密堆积，Be, Cd, Mg, Ni, Zn 等金属具有这种结构；另一种为立方密堆积，Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt 等金属具有这种结构。显然，粒子排列越紧密，配位数越大，晶体的结合能越低。表 1-1 列出了 7 种典型晶体结构的配位数。

表 1-1 7 种典型晶体结构的配位数

晶体结构	配位数	晶体结构	配位数
面心立方 六角密堆积	12	氯化钠	6
体心立方	8	氯化铯	8
简立方	6	金刚石	4

1.2.2 致密度

致密度（packing fraction） η ，或堆积因子（packing factor），表示晶体中原子在空间中堆积的紧密程度。把原子看作刚球时，致密度等于晶胞内原子所占总体积与晶胞体积的比率。通常用下式表示：

$$\eta = \frac{\text{晶胞中原子的体积之和}}{\text{晶胞体积}} \quad (1-1)$$

各种晶体结构有不同的致密度。例如简立方结构的致密度为, $\pi/6 = 52.4\%$; 体心立方结构的致密度为 $\sqrt{3}\pi/8 = 68.0\%$; 面心立方结构和六角密堆积结构的致密度为 $\sqrt{2}\pi/6 = 74.0\%$; 金刚石结构的致密度为 $\sqrt{3}\pi/16 = 34.0\%$ 。

【例题】 试计算简立方晶胞的致密度 η 。

解 设简立方晶胞的边长为 a , 则堆垛成简立方晶胞的原子半径最大为 $a/2$ 。由于简立方中只有一个原子, 所以

$$\eta = \frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0.5236$$

1.3 晶体微观结构的描述

1.3.1 空间点阵学说

晶体的微观结构 (microscopic structure) 包括两个因素: 一是组成晶体结构的粒子的化学成分是什么? 二是粒子在空间规则排列 (长程有序) 的方式是什么? 固体物理着重研究第二个问题。为了描述晶体内部结构的空间规则排列的方式 (长程有序), 19 世纪, 布喇菲 (Bravais) 提出了空间点阵 (space lattice) 学说, 认为晶体内部微观结构可以看成是由一些相同的点子 (格点, lattice site) 在三维空间作周期性无限分布所构成的系统, 其中所有的格点是等价的, 这些格点的总体称为布喇菲点阵 (Bravais lattice), 如图 1-3 所示。点阵学说借助于格点、基元 (basis)、基矢 (primitive vector)、原胞 (primitive cell) 等概念来描述晶体内部微观结构, 是对实际晶体结构的一个数学抽象, 反映了晶体结构的周期性 (periodicity), 它是晶体几何学中最重要概念之一。20 世纪, X 射线衍射技术从实验上证明了点阵学说描述晶体内部结构的正确性。

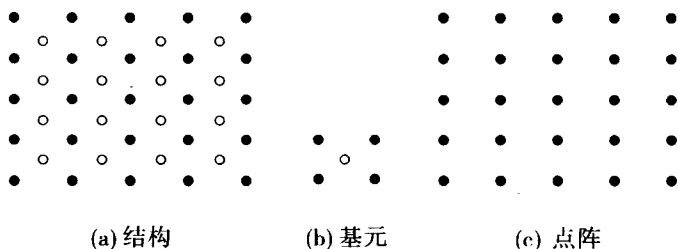


图 1-3 晶体结构及其点阵

1.3.2 基元

理想的晶体可以看成是由完全相同的原子、分子或原子团在空间有规则地周期性排列构成的固体材料。能够周期性排列而构成某种晶体的最小的原子 (atom)、分子 (molecule) 或原子团 (atomic group), 称为该晶体的基本结构单元, 简称基元。

基元是构成晶体的完全相同的原子、分子或原子团, 这里“完全相同”有两方面的含义: 一是原子的化学性质完全相同, 二是原子的几何环境完全相同。在无限大的晶体中, 各个基元周围原子的排列情况是完全相同的; 在每个基元内部, 各个原子的情况是不完全相同的, 或者原子的化学性质不同, 或者原子周围的几何环境不同; 但在任意两个基元中, 相应位置处原子的情况则一定是完全相同的。

有些晶体的基元只含有一个原子, 如铜、金、银等; 有些晶体的基元含有两个或两个以上原子, 如金刚石、磷化镓、氯化钠等; 有些无机物晶体的基元可含有多达 100 个以上的原子, 如金属间化合物 NaCd_2 的基元含 1 000 多个原子; 而蛋白质晶体的基元含多达 10 000 个以上的原子。

忽略晶体结构中基元内原子分布的细节, 用一个几何点来代表基元位置, 这个几何点称为格点 (lattice site) (或结点)。与晶体几何特征相同、但无任何物理实质的、仅由格点之间相互连接形成的网络称为晶格, 又称为点阵 (lattice)。点阵是结构的数学抽象, 只要将具体的基元替代格点后按点阵排布, 就能得到晶