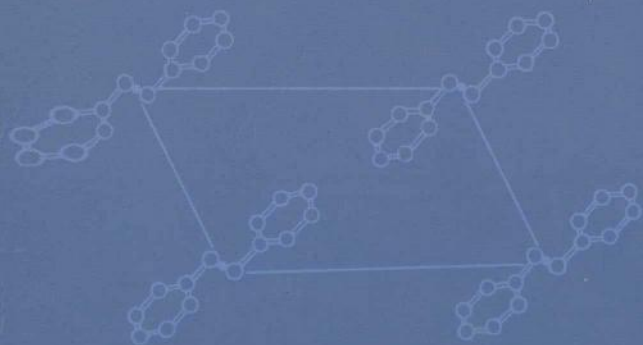


固体物理基础

王淑华 编著



济南出版社

固体物理基础

王淑华 编著

济南出版社

固体物理基础

王淑华 编著

责任编辑:胡瑞成

封面设计:郭佑红

济南出版社出版发行

青岛星球印刷有限公司印刷

(济南市经七路 251 号)

开本:850×1168 毫米 1/32

1998 年 6 月第 1 版

印张:9.75

2005 年 2 月第 2 版第 2 次印刷

字数:250 千字

ISBN 7-80629-381-7/O·2

定价:12.00 元

(如有倒页、缺页、白页直接到印刷厂调换)

前 言

20 世纪以来,随着量子理论的建立、实验技术的发展和生产实践上的迫切需要,固体物理学作为研究固体微观的原子、电子结构与宏观物理性质相互关系及其变化规律的一门学科,有了飞速的发展,并取得了巨大的成就。它的影响涉及到科学技术和社会生活的一系列领域。因此,固体物理学成为大学物理系的一门重要基础课,其他理工科学生和教师及科学技术人员也必须学习一些固体物理知识。固体物理通常分为基础和专题两部分,本书作为基础部分,主要讲述晶体结构及衍射理论和方法、晶体的结合、晶格振动、固体电子论基础、能带理论和金属中电子的输运特性等内容。

本书是作者在总结多年教学研究和实践成果的基础上编写而成的。书中对很多固体物理学问题采取了新的解决方法。本书应用在教学方法上有如下特点:每章的开始写有全章的内容纲要,便于读者掌握重点;概念阐述准确,理论分析条理清楚;每章后都给出了相当数量的思考题和习题,以便达到传授知识和培养能力的双重目的。因此,本书既可作为教材,又可作为参考书。

本书在编写过程中,得到了韩爱民、陈沙鸥教授的热情帮助,夏临华教授审阅了书稿,对书稿的框架和部分内容提出了宝贵的意见和建议。在此,一并对他们表示衷心的感谢。

作 者

2005 年 1 月

目 录

第一章 晶体结构和 X 射线衍射	(1)
§ 1.1 晶体的特征	(1)
§ 1.2 晶体结构	(6)
§ 1.3 晶向、晶面和它们的标志	(21)
§ 1.4 倒格子	(27)
§ 1.5 晶格的对称性	(32)
§ 1.6 晶体衍射	(47)
思考题	(62)
习题	(63)
第二章 晶体中原子的结合	(69)
§ 2.1 晶体结合能的普遍规律	(69)
§ 2.2 离子晶体	(76)
§ 2.3 非极性分子晶体	(83)
§ 2.4 原子晶体、金属晶体和氢键晶体	(90)
§ 2.5 元素和化合物晶体结合的规律性	(94)
思考题	(98)
习题	(99)
第三章、晶格振动	(102)
§ 3.1 一维晶格的振动	(102)
§ 3.2 三维晶格的振动	(114)
§ 3.3 能量量子化与声子	(118)
§ 3.4 长波近似	(124)
§ 3.5 确定晶格振动谱的实验方法	(132)

§ 3.6	晶体的比热	(136)
§ 3.7	非简谐效应	(145)
	思考题	(154)
	习题	(155)
第四章	金属自由电子理论	(159)
§ 4.1	自由电子气的能量状态	(160)
§ 4.2	电子气热容量	(169)
§ 4.3	功函数和接触电势差	(172)
	思考题	(177)
	习题	(177)
第五章	能带理论	(179)
§ 5.1	布洛赫定理	(180)
§ 5.2	近自由电子近似	(190)
§ 5.3	平面波方法	(200)
§ 5.4	紧束缚近似	(205)
§ 5.5	计算能带的其他方法	(212)
§ 5.6	费密面的构造法	(220)
§ 5.7	合金的性质和能带结构——休谟—饶塞里定律	(226)
	思考题	(232)
	习题	(233)
第六章	晶体中电子的输运性质	(236)
§ 6.1	晶体中电子的速度、加速度和有效质量	(236)
§ 6.2	导体、半导体和绝缘体	(243)
§ 6.3	迪·哈斯—范·阿耳芬效应	(246)
§ 6.4	玻耳兹曼方程	(252)
§ 6.5	驰豫时间的统计理论	(255)
§ 6.6	电子与晶格相互作用	(258)

§ 6.7 纯金属的电导率和热导率	(261)
§ 6.8 金属的电阻率	(266)
思考题.....	(270)
习题.....	(271)
第七章 晶体中的缺陷和扩散.....	(274)
§ 7.1 晶体缺陷的基本类型	(275)
§ 7.2 热缺陷的统计理论	(281)
§ 7.3 晶体中的扩散	(287)
§ 7.4 离子晶体的点缺陷及导电性	(293)
思考题.....	(296)
习题.....	(297)

第一章 晶体结构和 X 射线衍射

本章首先说明晶体的特征是内在结构的长程有序,即原子(分子或离子)间的周期性排列,然后说明晶体结构的一些基本几何性质,最后介绍证实晶体结构的实验方法。

§ 1.1 晶体的特征

1.1.1 固体的分类

固体材料是由大量原子(分子或离子)按一定的方式排列而成的,这种排列方式称为固体的结构。固体材料的物理性质都与固体的结构有关,即使是同种元素构成的晶体,如果结构不同,其性质也会有很大差异。根据不同的结构,固体可以分为晶体、非晶体和准晶体三类。

理想晶体中原子排列十分有规则,至少在微米量级范围内是有序排列的,具有周期性或平移对称性,这叫做长程有序。晶体可以是天然生长或者人工培养的单晶体,如金刚石、岩盐、石英等,也可以是多晶体,如一般的金属和合金材料。单晶体具有规则的几何外形,一般是表面光滑的凸多面体;多晶体由许多小单晶体取向各异随机地结合而成,一般说来,它们不具有规则的几何外形。同一物质的单晶体和多晶体,其物理性质不完全相同。区分单晶体和多晶体不能根据体积的大小和几何外形,而是根据其内部质点的周期性排列是否贯穿整个物体。单晶体可以大到几厘米或几十厘米,

小到几个或零点几个毫微米。

非晶体中原子的排列不具有长程的周期性,但它们的非列也不是杂乱无章的,它们基本保留了原子排列的短程序,即近邻原子的数目和种类、近邻原子之间的距离(键长)及近邻原子配置的几何方位(键角)都与晶体相近,如石蜡、松香、橡胶、玻璃等是典型的非晶体。

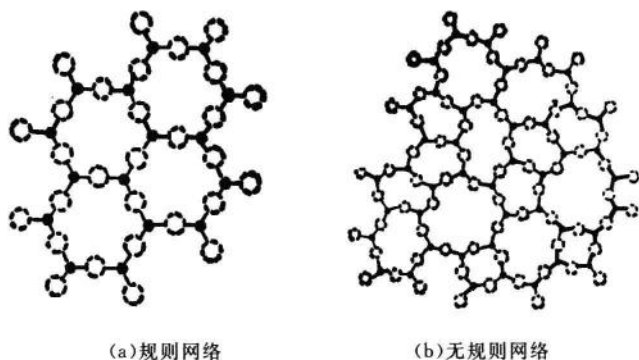


图 1.1.1 二维示意图

1984 年从实验中发现用快速冷却方法制备的 AlMn 合金,其原子排列既区别于晶体又区别于非晶体,但其电子衍射斑点的明锐程度不亚于晶体的情况,故称之为准晶体。准晶体具有长程的取向序,但没有长程的平移对称序(周期性),可以用 Penrose 拚接图案来显示其结构特点,如图 1.1.2 所示。准晶体的发现开辟了固体结构研究的新领域。

由于不同晶体的成分和结构不同,其外形和性质也有很大差别,如金刚石的硬度很大,金属铜的导电性很强等,但是由于晶体的原子排列都具有长程序的特点,所以晶体又具有一些共同的宏观特征。这些宏观特征可以归纳为以下几点:

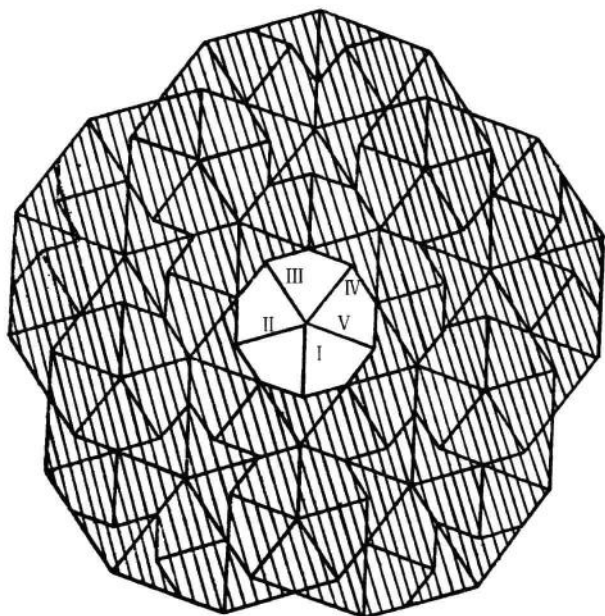


图 1.1.2 Penrose 拼接图案

1.1.2 晶体的宏观特性

1. 自限性

晶体所具有的自发地形成封闭凸多面体的能力称为自限性。晶体的外表被晶面、晶棱、晶顶(凸多面体的顶角)等要素所包围。

2. 晶面角守恒定律

由于生长条件的不同,氯化钠(岩盐)晶体的外形可以是立方体或八面体,也可以是立方和八面的混合体,如图 1.1.3 所示。图 1.1.4 表示石英晶体的一些外形。

从图 1.1.3 和图 1.1.4 中可以看出,在晶体生长过程中,由于外界条件不同,同一品种的晶体的外形不尽相同,晶体中某组晶面可能相对变小,甚至完全消失,但是晶面间的夹角不受外界条件的

影响,只由内部结构决定,不论晶体的外形如何,总存在一组特征性夹角,如图1.1.4所示,石英晶体 a 、 b 面间的夹角总是 $141^{\circ}47'$, b 、 c 面间的夹角总是 $120^{\circ}00'$, a 、 c 面间的夹角总是 $113^{\circ}08'$,这个普遍的规律被称之为晶面角守恒定律,即对于同一品种的晶体,其两个对应晶面间的夹角恒定不变。

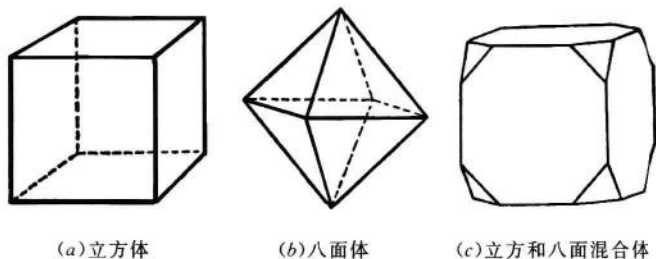


图 1.1.3 氯化钠晶体的若干外形

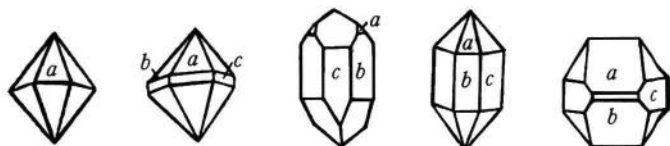


图 1.1.4 石英晶体的若干外形

3. 解理性

晶体常具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质,如固体云母很容易沿自然层状结构平行的方向劈为薄片,这种性质称为解理性,这样的晶面称为解理面。自然界的晶体显露在外表的往往就是一些解理面。单晶体的晶面往往排列成带状,晶面的交线(称为晶棱)互相平行,这些晶面的组合称为晶带(如图1.1.5中的 $a-1-c-2$ 面形成一个带)。这些互相平行的晶棱的共同方向称为该晶带的带轴(图1.1.5中 $O'O$ 表示带轴)。通常所说的晶轴是重要的带轴。

4. 均匀性

由于晶体内部结构的周期性,使晶体不同部位的原子或原子团的排列方式和周围情况完全一致,如果不考虑外界条件的影响,则晶体中任意两点的物理性质都相同,也就是说,晶体的物理性质不随晶体部位的改变而改变,这就是晶体具有均匀性。

5. 晶体的各向异性

不同的带轴方向上晶体的物理性质不同,这是晶体的各向异性。如我们在云母片上涂一层薄薄的石蜡,然后用烧热的钢针去接触云母片的反面,则石蜡将以接触点为中心,逐渐向四周熔化,结果熔化了了的石蜡呈椭圆形,这说明云母的热导率在不同的方向上是不同的。另外,晶体的光学性质、磁学性质等都表现出各向异性。晶体的各向异性是由于晶体结构中各个方向上原子的性质和排列方式不同而引起的。在晶体内部,凡是沿着相互平行的方向,由于质点的性质和排列方式是一致的,其物理性质必然相同。所以,晶体的各向异性和均匀性是相互补充的。

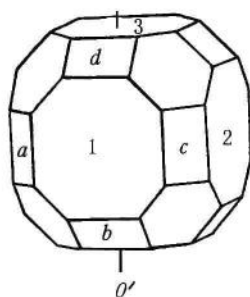


图 1.1.5 晶体外形图

6. 对称性

一般说来,晶体的性质是各向异性的,但并不排除晶体在某几个特定方向上可以异向同性,这种相同的性质在不同方向或位置上有规律地重复出现,称为晶体的对称性。

7. 固定的熔点

当我们加热某种晶体时会发现,当加热到某一特定温度时,晶体开始熔化,且在熔化过程中温度保持不变,直到晶体全部熔化,温度才开始上升,即晶体有固定的熔点,如石英晶体的熔点为 1470°C ,硅单晶的熔点为 1420°C 。为什么当温度达到晶体的熔点后继续加热温度不再升高呢?这是因为晶体熔化过程就是晶体长程

序解体的过程,破坏长程序所需要的能量就是平常所说的熔解热。而非晶体没有长程序,因此没有固定的熔点。

晶体之所以有以上宏观特性,是由于晶体内部结构的周期性决定的,即晶体的宏观特性是微观特性的反映。

§ 1.2 晶体结构

晶体可以由一种原子组成,也可以由数种原子组成,晶体中原子种类越多,晶体的实际结构就越复杂。但是不论晶体实际结构多么复杂,长程序的特征是不变的。那么,如何描述晶体中原子排列的有序性呢? 19世纪出现了布喇菲的空间点阵学说,它正确地反映了晶体内在结构长程序的特征,后来的X射线衍射实验证明了它的正确性。下面我们对空间点阵学说的含义加以解释和说明。

1.2.1 晶体结构的周期性

一个理想的晶体是由完全相同的结构单元在空间周期性排列而成的。所有晶体的结构可以用空间点阵来描述,这种点阵的每个阵点上附有一群原子,这样的一个原子群称为基元,基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构。下面我们对这些定义做详细解释。

1. 基元、结点和空间点阵

(1)基元:在晶体中适当选取某些原子作为一个基本结构单元,这个基本结构单元称为基元。基元是晶体结构中最小的重复单元,基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构。如果晶体是由完全相同的一种原子组成的,基元就是原子本身,如果晶体中含有数种原子,这数种原子构成基元。晶体中所有的基元都是等同的,整个晶体的结构可以看作是由这种基元沿空间三个不共面的方向各按一定的距离周期性地平移而构成。每一平移的距离称为周期。因此,在一定的方向有着一定的周期;不同方向上的周期一般不相

同。这样,任何两个基元中相应原子周围的情况是相同的,而每个基元中各个原子的周围情况则是不相同的。

(2) 结点,空间点阵中所称的点子代表着结构中相同的位置,称为结点。一个结点代表一个基元,它可以代表基元重心的位置(如图 1.2.1 所示),也可以代表基元中任意的点子,因为各个基元中相应的点子所代表的位置是相同的。对于由完全相同的一种原子所组成的晶体,结点可以代表原子本身的位置,也可以代表原子周围相应点的位置。

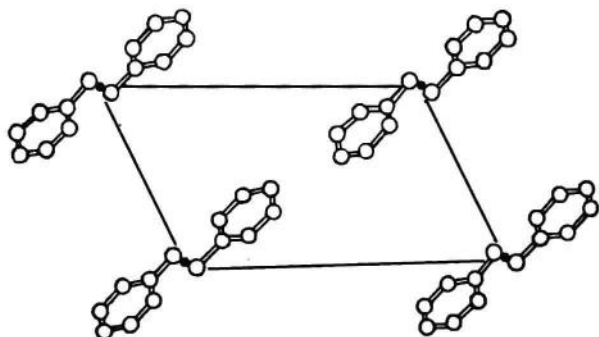


图 1.2.1 结点示例图

(3) 空间点阵:晶体的内部结构可以概括为由一些相同的点子在空间有规则地做周期性无限分布,这些点子的总体称为空间点阵。

根据空间点阵学说,一个晶体的结构,包括两个因素:第一,晶体是由什么基元组成的;第二,基元是以怎样的方式排列的。而空间点阵着重阐述基元的排列方式问题。空间点阵是一种数学上的抽象,是点在空间周期性规则排列,它反映了晶体结构的周期性,而忽略了晶体结构的具体内容,只有当基元以完全相同的方式安置在每个阵点上(阵点可以是基元的重心,也可以是某一个特定原子位置或其他任意的等价位置),才能形成实际的晶体结构。因此

我们说：空间点阵+基元=晶体结构

2. 布喇菲格子、简单格子(简单晶格)和复式格子(复式晶格)

通过点阵中的结点做三组平行直线族,这样点阵就成为一些网格,称为晶格(或者说结点在空间周期性排列形成的骨架称为晶格),如图 1.2.2 所示,因此结点又称为格点。

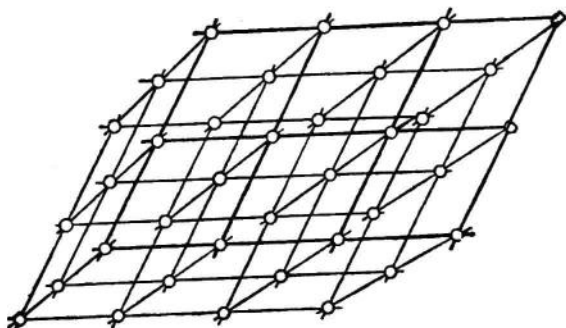


图 1.2.2 晶体的网格

结点的总体称为布喇菲点阵或布喇菲格子,这种格子的特点是每点周围的情况都一样(如果晶体由完全相同的一种原子组成,并且每个原子周围的情况完全相同,则这种原子所组成的网格也就是简单晶格,它与结点所组成的布喇菲格子是相同的)。如果晶体的基元中包含两种或两种以上的原子,则每个基元中,相应的同种原子各构成和结点相同的网格,称为子晶格,它们相对位移而形成所谓复式格子。显然,复式格子是由若干相同结构的子晶格相互位移套构而成的。

1.2.2 原胞

在晶体网格中可以取一个结点为顶点,以三个不共面的方向上的周期为边长形成的平行六面体作为重复单元,这个平行六面体沿三个不同的方向进行周期性平移,就可以充满整个晶格,形成晶体,这个平行六面体即为原胞,代表原胞三个边的矢量称为原胞

的基本平移矢量,简称基矢。

1. 原胞的分类

(1) 固体物理学原胞(简称原胞):它是晶格中最小的重复单元,结点只在六面体顶角上,面上、内部无结点。8个结点分别位于平行六面体的8个顶角,每个结点为8个原胞所共有,所以,每个结点对一个原胞的贡献只有 $1/8$;原胞有8个结点在顶角上,这8个结点对原胞的贡献恰好是一个结点,原胞平均含有一个结点,原胞反应了晶体的周期性。

原胞基矢通常用 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 表示。对于一个布喇菲点阵,原胞的取法可以不同,但不论怎样取,其体积 $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ 是一定的,即为一个结点所“占”有的体积。

原胞内任一点的位矢表示为

$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + x_3 \mathbf{a}_3 \quad (0 \leq x_1, x_2, x_3 \leq 1), \quad (1.2.1)$$

在任意两个原胞的相对应点上,晶体的物理性质相同。用 Γ 代表晶体中任一物理量,则

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma(\mathbf{r} + \mathbf{R}), \quad (1.2.2)$$

其中 \mathbf{r} 为原胞内任一点的位矢, \mathbf{R} 为某一结点的位矢。

$$\mathbf{R} = l'_1 \mathbf{a}_1 + l'_2 \mathbf{a}_2 + l'_3 \mathbf{a}_3 \quad (l'_1, l'_2, l'_3 \text{ 为整数}). \quad (1.2.3)$$

对于一个确定的点阵,由于原胞基矢的选择不是惟一的,因此原胞的选取方法也不是惟一的,如图1.2.3所示,图中 $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{b}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{b}_3$ 都可以取作原胞基矢(初基平移矢量),平行四边形1,2,3都可以取作原胞,它们的面积都相等;而 $\mathbf{a}_4, \mathbf{b}_4$ 不是原胞的基矢,平行四边形4的面积是原胞面积的2倍,它不是固体物理学原胞。原则上讲只要是最小重复单元都可以取作原胞。但实际上各种晶体结构已有习惯的原胞选取方式。

(2) 结晶学原胞(有时也称布喇菲原胞,简称单胞或晶胞):它是按对称性特点选取的,结点不仅在顶角上,面上或内部亦可有结点。单胞基矢通常用 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 表示,其体积 $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$,通常为固

体物理学原胞体积的几倍, $V = n\Omega$, 其中 n 是单胞所含结点数。单胞棱边的长度 a, b, c 称为晶格常数。单胞不仅反映晶体的周期性, 而且还能反映晶体的对称性。

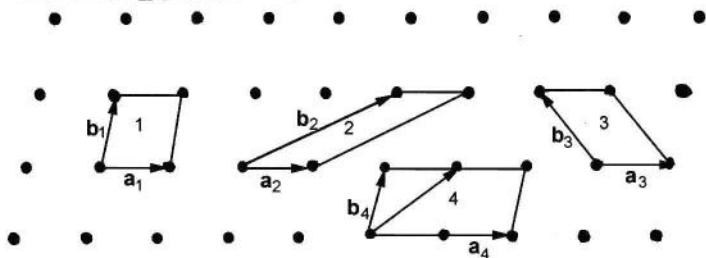


图 1.2.3 二维点阵原胞选取方法

(3) 魏格纳—赛兹原胞 (Wigner-Seitz 原胞, 简称 W-S 原胞): 它是某一结点与相邻结点连线的中垂面 (或中垂线) 所围成的最小体积, 它既是晶格体积的最小重复单元, 又能够反映晶体宏观对称性。W-S 原胞只包含一个结点, 因此, 其体积和固体物理学原胞的体积相同。如图 1.2.4 所示。

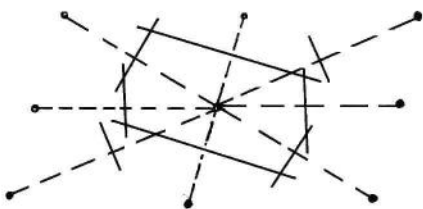


图 1.2.4 二维晶格的维格纳—赛兹原胞

2. 几种晶格的实例

首先讨论属于立方晶系的布喇菲格子的简立方、体心立方和面心立方三种结构, 如图 1.2.5 所示。立方晶系的三个单胞基矢长度相等, 并且互相垂直, 即 $a = b = c; a \perp b, b \perp c, c \perp a$ 。这些布喇菲