

“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术 / 材料物理系列

《材料物理系列》总主编 费维栋 蔡伟

固体物理 (第2版)

Solid State Physics

● 费维栋 编



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术 / 材料物理系列

《材料物理系列》总主编 费维栋 蔡伟

固体物理 (第2版)

Solid State Physics

● 费维栋 编



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内容提要

本书首先介绍了固体理论所必须的量子物理基础和晶体学知识,而后讲述了固体物理的基本理论(包括晶格动力学、自由电子理论和能带理论基础),在此基础上对半导体性质、固体的磁性质、固体的介电与铁电性质以及固体的超导电性的物理基础和性能起源进行了分析和阐述。

本书可作为材料类本科生和研究生教材,也可供相关研究人员参考。

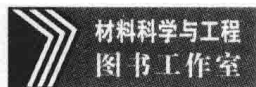
图书在版编目(CIP)数据

固体物理/费维栋编.—2版.—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.1

ISBN 978-7-5603-7110-8

I. ①固… II. ①费… III. ①固体物理学
IV. ①O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 290445 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 许雅莹

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×960mm 1/16 印张 21.75 字数 383 千字

版 次 2014 年 9 月第 1 版 2018 年 1 月第 2 版第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7110-8

定 价 44.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

第2版前言

本书是作者在多年讲授固体物理课程的讲义基础上针对材料类专业本科生和材料科学与工程专业硕士研究生撰写的教材。目前,已经有多种中英文固体物理教材问世,其中有许多经典之作,例如,基泰尔(C. Kittel)编著的名著《固体物理导论》(有中文译本)、方俊鑫和陆栋编著的《固体物理》、黄昆编著韩汝奇改编的《固体物理》,等等。这些经典教材为固体物理相关学科的人才培养和科学研究起到了巨大作用。在此情况下,是否还需要编写一部新的固体物理教材一直是作者心中很纠结的问题。本书的编写主要基于以下两个方面的考虑:

首先,早期的固体物理教材主要是为物理类的高年级学生编写的,要求学生有较好的数学和物理基础。随着学科专业的调整和人才培养的需要,材料类专业的本科生和硕士研究生也都开设了固体物理课程。在此形势下,编写一部适合材料类及其相关专业教学需要的固体物理教材是必要的。因此,本书强调物理逻辑分析而减少了繁琐的数学推导,特别是加强了几类重要功能材料的性能起源的物理分析。

另外,材料类专业的课程设置中一般都包括晶体结构和晶体缺陷、晶体X射线衍射分析、材料力学性能等课程,这些内容可以不包括在固体物理课程中,所以本书只是适当地选取了有关晶体学方面的内容。

本书在排版和绘图方面吸取了国外教材的优点,以方便学生阅读。

由于作者水平有限,书中疏漏在所难免,希望读者不吝赐教。

作 者

2017年10月

目 录

第1章 量子理论基础	1
1.1 微观粒子的基本属性	1
1.1.1 微观粒子的波粒二象性和波函数	1
1.1.2 微观粒子状态的可迭加性	3
1.1.3 全同微观粒子的不可分辨性	3
1.1.4 费米子和玻色子	4
1.2 薛定谔方程	6
1.2.1 含时间的薛定谔方程	6
1.2.2 不含时间的薛定谔方程——定态问题	9
1.2.3 定态问题举例	11
1.3 全同粒子体系的统计分布函数	17
1.3.1 微观状态及最概然分布	17
1.3.2 统计分布函数	19
1.4 多体体系的一种近似处理方法	21
1.5 固体物理的两个基本近似	24
附录1A 量子力学中的力学量	25
1A.1 算符和厄米算符	25
1A.2 厄米算符的本征值和本征函数	26
1A.3 算符的对易关系及共同本征函数	27
1A.4 量子力学中力学量的算符表述	28
附录1B 角动量及其本征值	28
习题1	30
第2章 晶体结构与晶体结合	31
2.1 晶体结构的周期性	31

2.1.1	晶体点阵和晶格	31
2.1.2	基本矢量和原胞	32
2.2	晶体的宏观对称性与晶系	33
2.2.1	晶体的宏观对称性	34
2.2.2	布拉菲单胞与晶系	36
2.3	晶向与晶面指数	38
2.3.1	晶向及晶向指数	39
2.3.2	晶面及晶面指数	39
2.3.3	晶面间距	40
2.4	实际晶体结构举例	41
2.4.1	单质金属的晶体结构	41
2.4.2	碳同素异构体的晶体结构	43
2.4.3	立方 ZnS(闪锌矿)结构	45
2.4.4	NaCl 结构	45
2.4.5	CsCl 结构	46
2.5	倒格子与布里渊区	47
2.5.1	倒格子	47
2.5.2	布里渊区	50
2.6	晶体的布拉格衍射条件	54
2.6.1	布拉格方程	55
2.6.2	布拉格衍射的波矢条件	56
2.6.3	结构因子与衍射消光	57
2.7	晶体结合的一般性质	58
2.7.1	原子间相互作用势能的特点	59
2.7.2	晶体的结合能与晶体的性质	60
2.8	晶体结合的分类	62
2.8.1	离子晶体	62
2.8.2	共价晶体	65
2.8.3	金属晶体	69
2.8.4	氢键晶体	69
2.8.5	分子晶体	70

附录 2A 立方晶系原胞和单胞的关系	71
习题 2	73
第 3 章 晶格振动与晶体的热性质	75
3.1 简谐近似	75
3.2 一维简单晶格的振动	77
3.2.1 振动方程与格波	77
3.2.2 周期性边界条件及波矢的取值	78
3.3 一维双原子复式晶格的振动	80
3.3.1 色散关系与独立格波数目	80
3.3.2 光学格波和声学格波	82
3.4 三维晶格振动	84
3.4.1 格波	85
3.4.2 周期性边界条件及独立格波数	86
3.5 晶格振动量子化与声子	89
3.5.1 晶格振动的量子化	89
3.5.2 关于声子的讨论	91
3.5.3 声子频谱的测定	92
3.6 晶格比热	94
3.6.1 实验规律及经典玻尔兹曼统计理论的困难	94
3.6.2 爱因斯坦模型	95
3.6.3 德拜模型	96
3.7 非简谐效应与晶体的热膨胀	104
3.8 晶格热传导	106
3.8.1 热导率与声子的平均自由程	107
3.8.2 声子间的碰撞过程	108
3.8.3 杂质和界面对声子的散射	111
3.9 离子晶体的长光学波	113
3.9.1 长光学波晶格振动的特点	113
3.9.2 黄昆方程和 LST 关系	113
习题 3	116

第 4 章 金属自由电子理论	117
4.1 经典自由电子理论	117
4.1.1 电导率	118
4.1.2 自由电子气比热	119
4.2 量子自由电子理论	120
4.2.1 自由电子的能级及态密度	120
4.2.2 费米能级	124
4.2.3 温度对电子化学势和分布规律的影响	128
4.3 金属的低温比热	130
4.4 金属的电导率	132
4.4.1 电导率公式	132
4.4.2 温度和杂质对电导率的影响	135
4.5 金属的霍尔效应	137
4.5.1 电子在静态电磁场中的运动	137
4.5.2 霍尔效应	138
4.6 电子发射与接触势差	140
4.6.1 功函数和金属表面电子发射	140
4.6.2 接触势差	145
习题 4	147
第 5 章 能带理论基础	149
5.1 基本假定	149
5.2 一维金属的能带	151
5.2.1 近自由电子模型和能带	152
5.2.2 布洛赫定理及能带的一般性	155
5.2.3 能带的特点	156
5.2.4 空晶格模型	158
5.3 布洛赫定理	159
5.3.1 布洛赫定理证明	159
5.3.2 关于布洛赫定理的讨论	161
5.3.3 波矢 k 的取值	161
5.4 能带的一般性质	163

5.4.1	晶体能带的普遍性	163
5.4.2	晶体能带的一般性质	164
5.4.3	能带的表示方法	166
5.5	能带计算方法举例	167
5.5.1	近自由电子近似	167
5.5.2	紧束缚近似	171
5.6	能态密度和金属的费米面	176
5.6.1	电子态密度的一般表达式	176
5.6.2	金属的费米面	179
5.7	电子的准经典运动及晶体的导电性	182
5.7.1	布洛赫电子的速度	182
5.7.2	布洛赫电子在外场中的运动准经典近似	182
5.7.3	晶体的导电性与能带的关系	185
5.8	电子化合物与能带理论	189
5.8.1	休谟-饶塞里定律	189
5.8.2	休谟-饶塞里定律的解释	190
习题 5		193
第 6 章	半导体晶体	195
6.1	半导体的能带结构及本征光吸收	195
6.1.1	半导体能带的特点	195
6.1.2	典型半导体的能带结构	197
6.1.3	半导体的本征光吸收	200
6.2	电子的有效质量与空穴	202
6.2.1	电子的有效质量	202
6.2.2	空穴	203
6.3	杂质半导体	205
6.3.1	施主掺杂和施主能级	205
6.3.2	受主掺杂和受主能级	207
6.3.3	半导体中的几种电子过程	209
6.4	载流子的平衡统计分布	210
6.4.1	热平衡载流子的统计分布	210

6.4.2	本征半导体的热平衡载流子	213
6.4.3	杂质半导体的热平衡载流子	214
6.4.4	温度对载流子浓度的影响	216
6.5	导电性与霍尔效应	217
6.5.1	电导率	217
6.5.2	霍尔系数	218
6.5.3	迁移率与温度的关系	218
6.6	p - n 结	220
6.6.1	p - n 结的平衡势垒	221
6.6.2	p - n 结的整流特性	223
6.6.3	耗尽层的宽度与扩散电容	225
6.6.4	p - n 结的光生伏特效应	228
6.6.5	p - n 结的光发射	229
6.7	半导体 - 非半导体接触	230
6.7.1	半导体和金属的肖特基接触	230
6.7.2	半导体和金属的欧姆接触	231
6.7.3	金属 - 绝缘体 - 半导体结构	232
习题 6		235
第 7 章	固体的磁性	237
7.1	孤立原子和离子的磁矩	237
7.1.1	单电子有效磁矩	238
7.1.2	多电子原子的有效磁矩	240
7.2	基本概念及物质方程	242
7.3	固体的抗磁性	243
7.3.1	朗之万抗磁性	243
7.3.2	金属自由电子的朗道抗磁性	245
7.4	固体的顺磁性	245
7.4.1	普通顺磁性的实验规律与半经典理论	246
7.4.2	顺磁盐晶体的顺磁性	248
7.4.3	金属传导电子的泡利顺磁性	250
7.5	固体的铁磁性	251

7.5.1 铁磁体的实验规律	251
7.5.2 铁磁性的唯象理论	253
7.5.3 自发磁化的交换作用理论	257
7.5.4 自发磁化的能带模型	259
7.6 固体的反铁磁性	260
7.6.1 反铁磁体的实验规律	261
7.6.2 反铁磁性的唯象理论	261
7.6.3 反铁磁体的交换作用	266
7.7 固体的亚铁磁性	268
7.7.1 亚铁磁体的实验规律	268
7.7.2 亚铁磁性的唯象理论	272
7.7.3 亚铁磁体中的间接交换作用	272
7.8 强磁材料的磁畴与技术磁化	273
7.8.1 磁畴	274
7.8.2 磁晶各向异性能	276
7.8.3 技术磁化	276
习题 7	278
第 8 章 固体的介电与铁电性质	279
8.1 电介质的物质方程	279
8.2 电介质的极化	281
8.2.1 电介质中的电场	281
8.2.2 电介质极化的微观机制	285
8.3 极化弛豫	290
8.3.1 德拜弛豫方程	290
8.3.2 固有电矩转向极化的弛豫	292
8.3.3 极化率与频率的关系	293
8.4 铁电体的一般性质	294
8.4.1 铁电体的基本性质及分类	295
8.4.2 自发极化的微观机制	297
8.5 铁电相变	300
8.5.1 相变的热力学分类与对称破缺	300

8.5.2	朗道二级相变理论	302
8.5.3	朗道 - 德冯希亚一级相变理论	305
习题 8		309
第 9 章	固体的超导电性	311
9.1	超导体的基本性质	311
9.1.1	零电阻现象	311
9.1.2	完全抗磁性	313
9.1.3	临界磁场和临界电流密度	314
9.2	两类超导体	316
9.2.1	第 I 类超导体	316
9.2.2	第 II 类超导体	316
9.3	超导相变的热力学分析	317
9.3.1	超导态的内聚能	318
9.3.2	超导态的熵和比热	318
9.3.3	同位素效应	320
9.4	二流体模型及伦敦方程	321
9.4.1	二流体模型	321
9.4.2	伦敦方程	322
9.5	BCS 理论	324
9.5.1	电子 - 声子相互作用与库柏对	324
9.5.2	BCS 理论	326
9.6	隧道效应	328
9.6.1	单电子隧道效应	328
9.6.2	约瑟夫森效应	330
9.7	高 T_c 氧化物超导体	332
习题 9		333
参考文献		335

第1章 量子理论基础

固体可以看成是由大量离子和价电子组成的复杂多体体系,固体物理的任务就是要描述这些微观粒子的运动规律,进而阐明固体的宏观物理性质。描述离子和电子运动规律的工具是量子力学,现代固体理论的发展完全得益于量子力学的应用。

原则上讲,当体系的哈密顿量(Hamiltonian)给定以后,利用量子力学的薛定谔(Schrödinger)方程就可以获得体系的状态、能量等。但是我们所面临的多体问题实在是太复杂了,获得这样一个包含 10^{23} 个粒子(而且它们之间还存在复杂的相互作用)的多体体系薛定谔方程的精确解是不可能的。即使这个解可以得到也是没有意义的,因为它含有太多的变量。

设想一下,一秒钟考察一个变量,考察 10^{23} 个变量需要多少年?

本章的目的不仅仅是针对材料科学与工程学科量子力学基础薄弱的同学设计的,还想通过相关知识的梳理,初步阐明固体物理的基本方法。所以,作者建议即便是对量子力学比较熟悉的同学也要花一些时间阅读本章的内容。

1.1 微观粒子的基本属性

1.1.1 微观粒子的波粒二象性和波函数

1. 波粒二象性

1905年,爱因斯坦(Einstein)为了解释光电效应,提出光具有粒子性。其后,德布罗意(de Broglie)推断实物粒子(静止质量不为零的粒子。光子的静止质量为零,所以光子不是实物粒子)也具有波动性。一个动量为 p 的实物粒子的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.1)$$

则粒子的动量可表示为

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

粒子的动能为

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega$$

式中, h 为普朗克(Planck) 常数, $h \approx 6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$; $\hbar = h/2\pi$; k 为粒子波的波数; ω 为粒子波的角频率。

式(1.1) 就是著名的德布罗意关系式。

波动和粒子的双重属性称为粒子的波粒二象性。应当指出, 微观粒子的粒子属性不能等同于经典的刚球, 例如, 经典粒子的运动规律可用粒子的运动轨迹加以描述, 而微观粒子则不能; 同样, 微观粒子的波动性也并非指粒子的运动路径是波动的, 而指的是粒子运动状态的不确定性与可迭加性。电子的波动性被电子衍射实验所证实。

2. 波函数

在经典牛顿(Newton) 力学中, 粒子的状态可用其轨迹方程 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ 加以完备描述。由于微观粒子具有波粒二象性, 可以发生干涉或衍射现象, 粒子的轨迹方程不复存在——这是波动性的必然要求。人们提出用波函数描述粒子的状态, 波函数一般记为 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 。一般情况下, 波函数为复函数。

波函数的玻恩
(Born) 统计诠释。

波函数的物理意义是其模平方 $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ 表示 t 时刻, 在空间 $\mathbf{r}$ 处发现粒子的几率密度, 其中 $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ (ψ^* 是 ψ 的复共轭函数)。

由波函数的统计诠释容易得出波函数应满足的归一化条件

$$\int |\psi|^2 dv = \int \psi^* \psi dv = 1 \quad (1.2)$$

式中, ψ^* 是 ψ 的复共轭函数, 积分区间遍及粒子存在的整个空间。

波函数应满足以下条件:

(1) $\psi(\mathbf{r}, t)$ 必须是有界的, 因为 $|\psi|^2$ 是发现粒子的几率密度, 而几率密度只能是一个有限的数;

(2) $\psi(\mathbf{r}, t)$ 必须是单值的, 因为空间中不可能有两个不同的电子几率密度;

(3) $\psi(\mathbf{r}, t)$ 必须是连续函数;

(4) $\psi(\mathbf{r}, t)$ 是整个空间平方可积函数。

3. 自由粒子波函数

最简单的粒子是自由粒子(即粒子不受任何作用)。早在薛定谔引入波函数和薛定谔方程前,人们就假定自由粒子可以用最简单的波——简谐平面波来描述,即自由粒子的波函数为

$$\psi(\mathbf{r}, t) = Ae^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)} \quad (1.3)$$

式中, A 为归一化常数。

由自由粒子波函数可以发现,自由粒子在空间各处的几率密度是一样的,这一点与经典粒子完全不同。

4. 多粒子体系波函数

由 N 个粒子组成的多粒子体系,其波函数可以表示为

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t) \quad (1.4)$$

对于多粒子体系波函数,玻恩统计诠释依然是正确的,而且波函数也要满足前面所给的条件。

1.1.2 微观粒子状态的可迭加性

微观粒子的干涉或衍射现象体现了其状态的可迭加性,这一点完全不同于经典粒子。态迭加原理是量子力学的基本假定之一,也是微观粒子波动性的必然结果,下面说明态迭加原理的基本思想。

假设 ψ_1 和 ψ_2 都是体系的状态,那么它们的线性组合也是体系可能状态,即 $\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$ 也是体系的可能波函数,式中, C_1 和 C_2 为任意复常数。上式还具有下述物理意义:即粒子处于 ψ_1 所描述状态的几率为 $|C_1|^2$, 粒子处于 ψ_2 所描述状态的几率为 $|C_2|^2$ 。若 ψ_1 和 ψ_2 都是归一化的,则必有

$$|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$$

更一般的情况是,若 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ 为体系的可能状态,那么 $\psi = \sum C_i \psi_i$ (C_i 为复常数)也是体系的可能状态。态迭加原理要求描述体系的状态方程必须是线性的。

态迭加原理。

1.1.3 全同微观粒子的不可分辨性

首先来分析全同微观粒子的不可分辨性。在经典力学中,尽管两个粒子的固有性质完全相同,但由于它运动中都有其自身完全确定的轨道,所以两个经典粒子仍然是可以区分的。在量子力学中,两个全同

粒子在空间中函数是相互重叠的。这样,由于两个粒子的固有属性完全一样,而它们又不具确定的速度和位置,因而无法对两个粒子进行区分。

下面用图 1.1 中两个粒子的碰撞过程来形象地说明微观粒子的不可分辨性。对于经典宏观粒子而言,图 1.1 所示的两个过程是完全可以分辨的。但对于全同微观粒子而言,粒子的波函数实际上是空间扩展的,在它们相互碰撞时,波函数严重重叠。碰撞过后,我们根本没有办法区分两个粒子与碰撞前的对应关系。

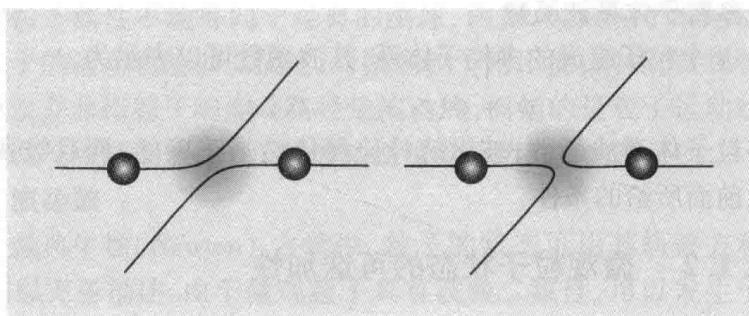


图 1.1 两个粒子的碰撞过程示意图
(阴影区表示两个粒子的波函数有严重重叠)

在自由粒子的情况下,粒子的不可分辨性更容易理解。如前所述,自由粒子在空间的分布几率密度是均匀的。当将两个全同粒子放入同一空间时,由于波函数的相互重叠,区分两个粒子是没有意义的。

全同粒子的这种不可区分性是微观粒子所具有的特性。这种不可区分性使得全同粒子体系中,两个全同粒子互换不引起物理状态的改变,这就是全同性原理。

依据全同性原理,在多体波函数中,互换任意两个坐标后,波函数最多相差一个负号。即对全同粒子体系必然有

$$\psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N; t) = \pm \psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N; t) \quad (1.5)$$

上式表明,全同粒子体系波函数只能是对称或反对称的。

1.1.4 费米子和玻色子

1. 微观粒子的自旋

在阐述微观粒子的另外一个重要属性——自旋之前,先来简略地

回顾一下电子自旋的发现过程。在经典物理中,带电粒子的运动可以产生磁矩,而且这种磁矩总是同带电粒子的角动量相联系。例如,一个经典粒子作匀速圆周运动,其角动量是守恒的,它就会产生一个恒定不变的磁矩。

实验表明,电子除了具有轨道磁矩之外,还具有一种内禀的磁矩。由于磁矩总是与角动量相联系,所以将这种产生电子内禀磁矩的角动量定义为电子自旋角动量。

对于有心力场中运动的电子的轨道角动量平方 L^2 及在参考方向上的投影 L_z ,由下式确定

$$\begin{cases} L^2 = l(l+1)\hbar^2 \\ L_z = m\hbar \end{cases} \quad (1.6)$$

式中, l 为轨道角动量的量子数,且 $l = 0, 1, 2, \dots$; m 为磁量子数,且 $m = \pm l, \pm(l-1), \dots, 0$ 。

利用电子磁矩的测量结果,人们发现,电子自旋角动量的表达式为

$$\begin{cases} S^2 = s(s+1)\hbar^2 = \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\hbar^2 \\ S_z = m_s\hbar = \pm \frac{1}{2}\hbar \end{cases} \quad (1.7)$$

式中, S^2 和 S_z 分别是自旋角动量的平方和在参考方向(一般选 z 方向)上的投影。

将电子自旋角动量平方的取值同电子轨道角动量平方的取值进行比较,可以看出量子数 s 同轨道角动量量子数 l 的意义相当,所以 s 被称为电子的自旋量子数。可见,电子自旋角动量量子数为 $1/2$,其在 z 方向上的投影只能是 $\pm \hbar/2$ 。

电子自旋角动量已被大量实验所证实,但不能将自旋理解为电子绕自身某个转轴旋转的结果。电子自旋同电子电荷、电子质量一样是电子固有的内禀属性之一。

事实上,自旋并不仅限于电子,人们发现所有的基本粒子都具有自旋特性。例如,光子的自旋量子数为 1,质子和中子的自旋量子数为 $1/2$,等等。按自旋量子数可以将粒子分成费米(Fermi)子和玻色(Bose)子两类。