

高等学校试用教材

固体物理学

上册

方俊鑫 陆栋 主编

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书论述固体物理学的基础理论,分上下两册。上册内容包括晶格结构、缺陷和固体电子论;下册叙述固体物理学中若干专门性的课题。

本书上册可作为综合性大学物理专业固体物理基础课的试用教材,下册可作为专门组或研究生的选读材料或参考教材。本书也可供师范院校物理系和工科院校有关专业选用。

固 体 物 理 学

(上 册)

方俊鑫 陆 栋 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11.125 字数 294,000

1980年12月第1版 1982年10月第3次印刷

印数 22,001—29,000

统一书号: 13119·891 定价: (科四)1.25 元

序

本书是根据 1977 年苏州物理教材会议对固体物理课程的要求并结合作者多年的教学经验编写的。我们保持了谢希德、方俊鑫编《固体物理学》(1961 年版)的特点,分上、下两册:上册叙述固体物理的基本内容,并附有习题,可作为大学物理系的教材;下册概述若干专门性课题,反映这门学科的近期发展,可作为教学参考书。为了兼顾某些专业的研究生以及科技工作者的需要,安排了一些内容较深的章节,因此本书篇幅较多,教师可根据具体情况加以取舍。

我们力图采用国际单位制。鉴于目前科学文献中仍流行厘米·克·秒制,为了读者参考的方便,在本书的某些部分尚保存了习惯上使用的单位。

谢希德教授工作十分繁忙,仍为本书撰写了非晶态物质一章,而且对全书的编写工作经常地给予指导。参加本书编写的人员有复旦大学的谢希德、方俊鑫、陆栋、蒋平、徐至中、王文澄、劳浦东、林荣富等同志,以及上海科技大学的钱伯琴同志。上册第二章是钱伯琴同志执笔的,第三章中部分内容是徐至中同志执笔的。下册的执笔者将在各章注明。

在本书的审稿会上,吉林大学(主审)、兰州大学、南京大学、南开大学、中山大学、四川大学、厦门大学、西北大学的同志们对本书初稿提出许多宝贵的意见和具体的建议。人民教育出版社的同志和兰州大学的同志在组织审稿会等方面做了大量工作,其后,上海科学技术出版社对本书的编辑加工给予大力协助,编者对他们的热诚帮助,一并在表表示深切的感谢。

由于我们的编写工作是在比较匆忙的情况下完成的,更由于水平有限,这部书中的缺点错误一定不少,希望使用此教材的教师

和同学以及参阅本书的同志,多多提出宝贵的意见,以便我们在再版时加以修改。

方俊鑫

陆 栋

1980年3月于上海

目 录

序

绪论	1
----------	---

第一章 晶体结构和 X 射线衍射

§ 1.1 晶体的特征	8
§ 1.2 空间点阵	10
§ 1.3 晶格的周期性 基矢	13
§ 1.4 密勒指数	22
§ 1.5 倒格子	26
§ 1.6 晶体的特殊对称性 对称操作	31
§ 1.7 晶系 布喇菲原胞	42
§ 1.8 密堆积 配位数	46
§ 1.9 晶体衍射的一般介绍	49
§ 1.10 X 射线衍射方程 反射公式和反射球	51
§ 1.11 原子散射因子	57
§ 1.12 几何结构因子	59
参考文献	63

第二章 晶体的结合和弹性

§ 2.1 晶体的结合类型	65
§ 2.2 结合力的一般性质	71
§ 2.3 非极性分子晶体的结合能	74
§ 2.4 离子晶体的结合能	80
§ 2.5 离子半径	82
§ 2.6 原子晶体的结合	85
§ 2.7 晶体的弹性模量	87

§ 2.8 弹性波在晶体中的传播	95
参考文献	100

第三章 晶格振动和晶体的热学性质

§ 3.1 一维原子链的振动	101
§ 3.2 晶格振动的量子化 声子	111
§ 3.3 长波近似	118
§ 3.4 固体比热	125
§ 3.5 非简谐效应	133
§ 3.6 确定振动谱的实验方法	138
§ 3.7 晶格的自由能	142
参考文献	145

第四章 晶体中的缺陷与运动

§ 4.1 缺陷的类型	147
§ 4.2 热缺陷数目的统计	157
§ 4.3 热缺陷的运动 产生和复合	159
§ 4.4 扩散方程 扩散系数	164
§ 4.5 扩散的微观机构	166
§ 4.6 外来原子(杂质)在晶体中的扩散	170
§ 4.7 热缺陷在外力作用下的运动	172
§ 4.8 位错的滑移	174
§ 4.9 位错和热缺陷的关系	178
§ 4.10 位错的其他性质和影响	181
参考文献	182

第五章 固体电子论基础

§ 5.1 电子气的能量状态	185
§ 5.2 电子气的费密能量	189
§ 5.3 金属中电子气的热容量	193
§ 5.4 功函数和接触势差	196

§ 5.5 布洛赫波	200
§ 5.6 克龙尼克-潘纳模型	204
§ 5.7 微扰法——自由电子近似	209
§ 5.8 简并微扰法——散射波较强的情况	212
§ 5.9 晶体中电子运动的速度和加速度	218
§ 5.10 金属、半导体和绝缘体 空穴概念	220
参考文献	226

第六章 能带理论

§ 6.1 三维情况的布洛赫定理	229
§ 6.2 布里渊区	233
§ 6.3 平面波方法	238
§ 6.4 紧束缚方法	243
§ 6.5 正交化平面波方法	247
§ 6.6 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰法	253
§ 6.7 赝势方法	259
§ 6.8 费密面的构造法	262
§ 6.9 迪·哈斯-范·阿耳芬效应	265
§ 6.10 合金的性质和能带结构——休谟-饶塞里定律	271
§ 6.11 计算能带的其他方法	276
参考文献	282

第七章 金属的电导理论

§ 7.1 玻耳兹曼方程	285
§ 7.2 金属的电导率	289
§ 7.3 弛豫时间的统计理论	291
§ 7.4 电子-晶格相互作用	294
§ 7.5 纯金属的电阻率	298
§ 7.6 电离杂质的散射	303
§ 7.7 不含过渡族元素的金属固溶体的电导	306
§ 7.8 过渡金属及其合金的电阻	310
§ 7.9 弱磁场下玻耳兹曼方程的解	315

§ 7.10 金属的热导率	319
参考文献	322
附录	324
几个常见的物理常数	340
习题	342

绪 论

(一) 固体物理的研究对象

固体物理是研究固体的结构及其组成粒子(原子、离子、电子等)之间相互作用与运动规律以阐明其性能与用途的学科。就固体结构来说,有规则的与不规则的结构之分。规则结构的固体,叫做晶体(晶态),其中原子(分子)是按一定的周期排列的。例如,天然的岩盐、水晶以及人工的半导体锗、硅单晶都是晶体。另外一些固体其中原子(分子)的排列没有明确的周期性,则叫做非晶体(非晶态),玻璃、橡胶、塑料都是非晶态固体。晶体是长程有序,非晶体(过冷液体)只是短程有序。固体物理的研究进程中,为了抓住问题的典型性,便于研究固体中原子、电子运动的规律,几十年来主要的研究对象是晶态固体(晶体)。在充分研究了晶体中粒子(原子、电子)运动规律的基础上,近些年来才开始研究非晶态固体。

内在结构完全规则的固体是理想晶体,又叫做完整晶体。实际晶体中或多或少地存在有不规则性。在规则(排列)的背景中尚存在微量不规则性的晶体叫做近乎完整的晶体。近乎完整的晶体内部的微量不规则性叫做缺陷,外来杂质就是一种缺陷。纯铁中掺入微量的碳后,就变成了钢,质地比铁坚硬得多。锗、硅单晶体只有当它们被有控制地掺入微量的杂质(如 III 族或 V 族杂质)后,才是灵敏的半导体。无色的岩盐在 X 射线照射下转变为淡黄色。红宝石是在白宝石(刚玉晶体)中掺入了微量的铬离子后才变为红色的。缺陷的存在影响着晶体的性质;影响的原因是多种多样的,机理较为复杂。固体物理在研究了完整晶体的基础上主要是从研究近乎完整晶体中微量缺陷的作用而展开的。性能优异的合金钢,光电灵敏的半导体及集成电路,高亮度的固体激光器等都是从这些研究中陆续地诞生出来的。固体物理学已成为固体材

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。今天，固体物理学的研究领域愈益广泛，成果愈益丰富。

(二) 固体物理的发展过程

晶体的分布极广，其中有外形高度对称的单晶体，例如水晶、岩盐、金刚石等。也有由许多微细单晶体组成的多晶体结构，例如各种金属以及陶瓷材料。人们在长期改造自然的过程中，不仅利用了这些固体材料制作了各种工具，同时也对它们的一些特性进行着探索与研究，并且依靠对大量客观现象的观察实验，总结了一系列经验规律，这一切都是固体物理学发展的基础。

人们很早就注意到晶体具有规则性的几何形状。还发现晶体外形的对称性和其他物理性质之间有一定联系，因而联想到晶体外形的规则性可能是内部规则性的反映。远在十七世纪，惠更斯 (O. Huygens) 试图以椭球堆集模型来解释方解石的双折射性质和解理面。十八世纪，阿羽依 (R. J. Haüy) 认为方解石晶体是由一些坚实的、相同的、平行六面形的小“基石”有规则地重复堆集而成的。在这个基础上，十九世纪中叶，布喇菲 (Bravais) 发展了空间点阵学说，概括了晶格周期性的特征。到十九世纪末叶，费多洛夫 (Федоров)、熊夫利 (A. Schoenflies)、巴罗 (W. Barlow) 等独立地发展了关于晶体微观几何结构的理论体系，为进一步研究晶体结构的规律提供了理论依据。

根据所积累的大量实验事实，在十九世纪人们还总结了若干重要的经验规律，例如关于晶体比热的杜隆-珀替 (Dulong-Petit) 定律，关于金属导热和导电性质的魏德曼-佛兰兹 (Wiedemann-Franz) 定律。为了进一步了解这些经验规律的实质，出现了一些学说，例如本世纪初特鲁德 (P. Drude) 和洛伦兹 (H. A. Lorentz) 建立了经典的金属自由电子论等。

本世纪初，近代物理学的发展，使人们对固体的认识进入了一个新的阶段。当时，X 射线提供了人类直接窥探晶体内部结构的工具。1912 年，劳厄 (M. von Laue) 首先指出晶体可以作为 X 射

线的衍射光栅。通过大量实验工作和数据分析,对晶体结构有了较深入的了解,也证实了空间群理论。这是发展的一个方面。另一方面,量子理论的发现使人们能够更加深入和比较正确地描述晶体内部微观粒子的运动过程。例如,爱因斯坦(A. Einstein)引进量子化的概念来研究晶格振动;在特鲁德和洛伦兹的金属自由电子论的基础上,索末菲(A. Sommerfeld)发展了固体量子论;此外,费密(E. Fermi)发展了统计理论,这些为尔后研究晶体中电子运动的过程指出了方向。本世纪三十年代,作了大量的关于晶体中电子能量状态、电子运动规律以及晶体中原子的热运动和热缺陷的研究工作。人们对固体的认识开始由表及里,由宏观到微观,由定性到定量,由现象到本质,有了一个飞跃。在这些研究的基础上,逐渐地建立了固体电子态理论(能带论)和晶格动力学。固体的能带论提出了导电的微观机理,指出了导体与绝缘体的区别,并断定有一类固体,它们的导电性质介乎两者之间,叫做半导体。

四十年代末、五十年代初,以锗、硅为代表的半导体单晶的出现并以此制成了晶体三极管,进而产生了半导体物理,这标志着固体物理学发展过程的又一飞跃。在半导体物理的带动下,固体物理获得了大发展。半导体器件以及其他固体器件的发展,特别是尔后集成电路的发展使无线电电子技术、计算技术、自动控制技术发生了空前的革新,并且推动了宇宙航行(宇航)、原子能利用和生产全盘自动化等等的发展。在这过程中,生产的发展和军事国防的需要以及其他学科的发展对固体物理学的发展起着很大的促进作用,而固体物理本身的研究水平无论在实验方法上或在理论分析上也适应了客观的要求。例如高速飞行、火箭导弹、原子反应堆等需要耐高温、耐辐射、强度高、质地轻的固体材料,人们通过对钛、钒、锆、钼、铌、钽等的研究,研制出了多种多样的特殊合金以及其他材料以适应需要。为了获得高纯度、高熔点的材料,相应地发展了真空感应熔炼、区域熔炼等制备技术。为了获得性能优异、种类各别的单晶体,这就发展了晶体生长的一些方法。为了获得超硬材料,又发展了超高压技术,制备出了人造金刚石和立方氮化硼晶

体。超快速、超小型电子计算技术、遥感技术等对固体元件不断地提出新的要求,促使人们利用固体内部电子运动的复杂规律,制造出许多新的元件,例如半导体元件、铁氧体元件、磁膜、磁泡、铁电体元件、超导体元件等。集成电路就是从这里演变发展出来的。为了适应微波低噪音放大的要求,曾经出现过固体量子放大器(脉泽),1960年出现的第一具红宝石激光器就是由红宝石脉泽改造而成的。激光技术的发展又对固体的电光、声光和磁光器件不断地提出新要求。光纤通信技术的出现又提出了发展集成光路的要求。预计集成光路的发展又将引出光电子计算技术和光信息处理的新方向。这一切促进着国防及国民经济中尖端技术的蓬勃发展。

固体物理学、尖端技术和其他学科的发展,相互推动、相辅相成的作用,反映在上述的固体新材料与新元件的发现和使用上。新技术和其他学科的发展,也为固体物理学提供了空前有利的研究条件。在原子能技术、超导体技术和磁学研究的相互推动下,强磁场技术不断地在发展着,并且被用来研究固体中电子在磁场作用下的运动规律;原子能技术所提供的放射性同位素和中子射线,一直是研究固体性质的重要工具。而激光技术的发展又提供了对固体中光散射研究的新手段。火箭技术、同位素分离技术等促进了液化技术的发展,使得液氮的供应为广泛地在低温下探索固体内部的复杂规律提供了有利条件,从而使半导体、超导体、磁性材料、顺磁共振、核磁共振等研究工作更加深入。电子谱仪和超高真空技术的发展为表面物理提供了重要条件。激光技术和激光物理的发展也是如此,例如,由此出现了固体非线性光学的领域,又例如,激光和低温相结合,用以研究半导体中的激子,出现了电子-空穴液的新型量子液。固体中的激光散射对研究固体中的元激发以及铁电相变等起着促进作用,推动了固体物理向纵深发展。总之,新技术和新理论的相互孕育、相互促进,不断地丰富了固体物理学的研究内容,深入地揭示了固体内部的奥秘,也进一步促进了电子学技术、计算技术、自动控制技术、遥感技术、激光技术、光通信技术等

等的发展, 并且使得有关的技术可能达到电路集成化乃至光路集成化。

(三) 固体物理的学科领域

固体物理学的研究范围极广, 不仅研究高纯度的完整晶体, 也研究杂质、缺陷对金属、半导体、电介质、磁性材料以及其他固体材料性能的影响; 不仅深入探索金属、半导体、电介质、磁性物质、发光材料等等在一般条件下的各种性质, 也深入探索这些材料在强磁场、强辐射、超高压、极低温等特殊条件下的各种现象; 不仅发展新材料和新器件, 也发展制备材料和器件的新工艺和新理论。固体物理学同时也负担着许多重要的理论课题, 例如超导理论、多体理论、非晶态理论、表面理论、催化的微观理论、断裂微观理论、强光与物质相互作用理论等等。

随着生产及学科的发展, 固体物理领域已经形成了象金属物理、半导体物理、晶体物理和晶体生长、磁学、电介质(包括液晶)物理、固体发光、超导体物理、固态电子学和固态光电子学等十多个子学科。这些子学科各自担负着特殊的研究任务, 已发展成为相对地独立的分支。进入七十年代以来, 学科之间的相互渗透愈益深入, 新技术、新方法的综合利用使得新现象层出不穷, 同时, 为了适应新时代的要求, 固体物理的本身(内核)又在迅速发展, 主要有以下几个方面:

(1) 研究固体中的元激发及其能谱(例如, 固体的激光光谱)以更深入、更详细地分析固体内部的微观过程, 揭示固体内部的微观奥秘。这方面的研究也将使人们认识光与物质相互作用的规律, 掌握光子与固体中元激发耦合所形成的各种混态及其性质, 从而掌握光在固体中传输时所发生的微观过程。这对于发展固态的光电子器件乃至固态光子学有重要意义。

(2) 研究固体内部原子间结合力的综合性质与复杂结构的关系, 掌握缺陷形成和运动以及结构变化(相变)的规律, 从而发展多功能的复合材料以适应新的需要。

(3) 研究在极低温、超高压、强磁场、强辐射条件下固体的性质。这主要是为发展新的能源和能量转换方式提供技术准备,也为满足种种特殊条件所需要的材料和器件创造条件。

(4) 表面物理——在研究体内过程的基础上进入了固体表面(界面)的研究。半导体实际界面的研究在改善和稳定半导体器件性能上已显示锐利的锋芒。表(界)面的研究对固体(金属)材料防腐蚀、防断裂有重要作用。表面物理的研究将揭示出化学催化的微观机制。在半导体物理、金属物理的基础上发展出来的表面物理将在物理与化学、生物学等一些学科之间构成重要的边缘学科。

(5) 非晶态物理——在研究晶态的基础上开始进入非晶态的研究,即研究非晶体中原子、电子的微观过程。预料从这里将发展出价廉物美的新器件。这方面的研究将引导到液态物理的发展。

(四) 固体物理的研究方法

固体物理主要是一门实验性学科。但是,为了阐明所揭示出来的现象之间内在的本质联系,就必须建立和发展关于固体的微观理论。从二十年代起,固体物理学一直在上升发展,从四十年代末到现在的七十年代末,发展的步伐一直是飞快的。为什么能够如此呢?首先是由于生产、军事国防和其他学科发展的需要,其次是由于新技术为固体物理领域的研究提供了优越的手段;更重要的原因还在固体物理学的本身,实验工作与理论工作之间能够相互密切配合,以实验促进理论,以理论来指导实验,相辅相成,相得益彰。

固体(晶体)是一个很复杂的客体,每一立方米中包含有数量级为 10^{23} 的原子、电子,而且它们之间的相互作用相当强。固体的宏观性质就是如此大量的粒子之间的相互作用和集体运动的总表现。这显然是非常复杂的多体问题。因此,在研究固体的客观规律时,必须针对某一特殊过程,抓住主要矛盾,突出主要因素来进行分析研究。譬如,抓住晶体中原子(分子)规则排列的主要特点,抽象出理想的周期性(尽管理想的完整晶体是没有的),建立晶

格动力学理论。又例如,从对金属的研究,抽象出电子公有化的概念,再用单电子近似的方法,建立能带理论。这些理论虽是近似的,但有针对性;实践表明,在一定条件下,它们是很有效的。由晶格动力学,引入声子的概念,能够很好地阐明固体的低温比热和中子衍射谱。由能带理论的指导,发展出一系列的合金材料,特别是发现了半导体,制备出优异的半导体材料和半导体器件乃至建立了半导体物理。在研究物质的铁磁性时,重点地研究了电子与声子的相互作用,阐明低温磁化强度随温度变化的规律。在超导的理论研究中也着重研究了电子和声子的相互作用,1957年巴丁(J. Bardeen)、库柏(L. N. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)提出了重要概念,建立了超导电性的微观理论:由于电子和晶格振动的相互作用在电子之间产生间接的吸引力,从而形成库柏电子对。库柏对的凝聚表现为超导电相变。它促进了超导电性的理论和实验的研究,在此基础上又发现了超导体中库柏对以及单粒子的隧道效应和约瑟夫逊(Josephson)效应,为超导体的技术应用开辟了广泛的前景。实际上,从五十年代末期以来,量子场论和量子统计方法的应用,促进了固体理论的发展。

在自然科学的理论探索中,科学的抽象、科学的假说是不可缺少的手段。现在,固体物理学又发展到了一个新的阶段,进入了关于固体中元激发、表面状态和非晶态固体的研究,问题是更加复杂了。晶格动力学和固体电子论在新的条件下必须要发展。因此,我们更需要采用恰当的科学假设和科学抽象,来发展新的理论。

实践是检验真理的标准。在某种特殊的情况下,我们只研究少量的因素,作出了一定的假设,但必须随时注意到真实客体中各种因素的相互联系,必须把所作的假设放在实践中接受检验,尤其是通过大量的实验研究工作,使理论得以逐步完善,并进一步指导实践。只有通过科学的实践,才能在理论研究中既运用假说、近似,将复杂客体加以简化,又能充分地注意到真实客体的复杂性,避免认识上的片面性。

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,即分子(原子)间的周期性排列。然后,从晶格的周期性出发,阐述晶格结构^[1~6]中一些基本的几何性质;最后再介绍利用 X 射线揭示晶体结构的一些基本方法^[1~4]。

§ 1.1 晶体的特征

固体可分为两大类:晶态和非晶态。晶态固体,例如金属、岩盐等等具有一定的熔点;非晶态固体,例如白蜡、玻璃、橡胶等等则没有固定的熔点。非晶态固体又叫做过冷液体,它们在凝结过程中不经过结晶(即有序化)的阶段,非晶体中分子与分子的结合是无规的。雪花往往呈六角,这是因为水在凝结的时候,分子是按着一定的规则排列的。用显微镜观察金属,可知金属由许多小晶粒组成;用 X 射线衍射方法对小晶粒进行的研究表明,小晶粒(线度为微米量级)内部是有序排列的。总之,晶态固体的内部,至少在微米量级的范围是有序排列的,这叫做长程有序。在熔化过程中,晶态固体的长程序解体时对应着一定的熔点,非晶态固体因为没有长程序,故也就没有固定的熔点。

常见的晶体往往是个凸多面体,围成这个凸多面体的面是光滑的,称为单晶体。晶态物质在适当的条件下都能自发地发展为单晶体。发育良好的单晶体,外形上最显著的特征是晶面有规则的配置。一个理想完整的晶体,相当的晶面具有相同的面积。晶体外形上的规则性反映着内部分子(原子)间排列的有序。

晶体*常具有沿某些确定方位的晶面劈裂的性质,这种性质称为晶体的解理性,这样的晶面称为解理面。显露在晶体外表的往往

* 本章所讨论的晶体,如未经指出,都指单晶体。

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 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（如图 1-1 中 $O'O$ 表示带轴）。通常所说的晶轴是重要的带轴。在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。

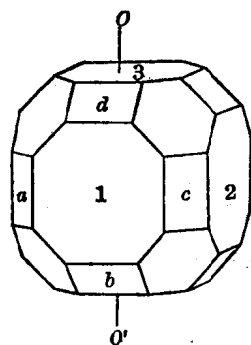


图 1-1 晶体外形图

由于生长条件的不同，同一品种的晶体，其外形不是一样的，例如，氯化钠（岩盐）晶体的外形可以是立方体或八面体，也可能是立方和八面的混合体，如图 1-2 所示。图 1-3 表示石英晶体的一些外形。

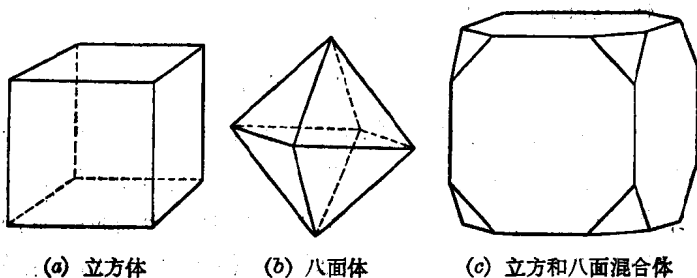


图 1-2 氯化钠晶体的若干外形

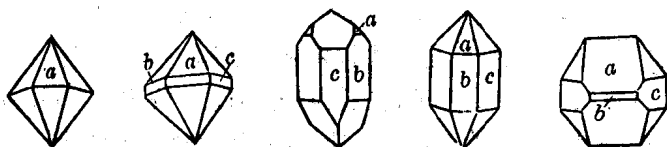


图 1-3 石英晶体的若干外形

外界条件能使某一组晶面相对地变小，或完全隐没。如图 1-2b 表示氯化钠立方体的六个晶面消失了，而发展成八面体的八个晶面。因此，晶面本身的大小和形状是受晶体生长时外界条件影响的，不是晶体品种的特征因素。