


21世纪高等院校教材

固体物理学

(第二版)

陈长乐 编著

 科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

固体物理学

(第二版)

陈长乐 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以简明的方式,系统地介绍了固体物理学的基础理论及若干专题.全书可分为两部分,第一部分是固体物理学的基础内容,含第1~6章,包括晶体结构、晶体结合、晶格振动与晶体的热学性质、能带理论、金属电子论和晶体的缺陷与相图等.第二部分为专题概述,含第7~12章,介绍近几十年来固体物理学的前沿进展,内容包括半导体、固体磁性、超导电性、固体中的电子关联、非晶态固体与无序体系、介观体系与纳米固体等.

本书物理图像清晰,论述深入浅出、取材新颖.基础部分可作为理、工科高等学校应用物理、物理专业以及相关专业的本科生教材,专题部分可作为硕士研究生和高年级本科生选修课教材.

图书在版编目(CIP)数据

固体物理学/陈长乐编著.—2版.—北京:科学出版社,2007

21世纪高等院校教材
ISBN 978-7-03-018540-2

I. 固… II. 陈… 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018857号

责任编辑:昌盛 贾 杨/责任校对:邹慧卿
责任印制:张克忠/封面设计:卢秋红

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1998年9月西北工业大学出版社第一版

2007年2月第二版 开本:B5(720×1000)

2007年2月第一次印刷 印张:26

印数:1—3 500 字数:500 000

定价:32.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换<长虹>)

前 言

从 1987 年起,作者在西北工业大学为应用物理系、材料学院的本科生和硕士研究生开设“固体物理学”课程,本书是根据作者的课程讲义,经过教学实践,多次修改、补充而成的,并于 1998 年由西北工业大学出版社出版,多年来受到同行老师和学生的厚爱,多次重印。

近年来,固体物理学学科的研究工作取得了突飞猛进的发展,新现象、新概念和新技术层出不穷,研究领域不断扩大,人们对其认识也在不断的深化,因而在教学中必须不断的更新内容,吸收最新研究成果,以扩大学生视野,使之尽早了解、接触学科前沿。为了满足固体物理学日新月异发展对教学提出的要求,作者对原书内容和安排进行了较大的补充和改动,并由科学出版社再版。

本书包括两大部分,第 1~6 章讲述固体物理学的基础内容,包括晶体结构与结合、晶格振动、晶体电子论和晶体缺陷等。其内容可在 60 学时左右讲授完毕;后 6 章概述了几个专题以及反映现代固体物理学发展前沿的新领域,如无序与非晶态物质、高温超导、超巨磁电阻、量子霍尔效应以及介观与纳米固体等。可作硕士生和高年级本科生进一步学习现代固体物理学选用。

本书力求深入浅出,以简明的方式,完整、准确地讲解固体物理学的基本概念、基本规律和基本方法。对繁杂的研究对象和内容进行系统化,帮助学生尽快掌握课程体系和理论框架,降低教学难度。作者深感自身学识浅薄,加之在编写过程中教学、科研任务繁重,实有力不从心之感。因而本书肯定存在很多错误和不妥之处,恳切希望读者批评指正。

本书的出版得到科学出版社、西北工业大学理学院和西北工业大学教材科的大力支持。西北工业大学应用物理系历届学生在使用过程中对本教材印刷错误和疏漏提出更正。西北工业大学理学院“凝聚态结构与性质”陕西省重点实验室的博士和硕士研究生在书稿校正、插图绘制等方面描绘等方面作了大量工作,西安交通大学李普选高工绘制、修正了部分插图,作者在此一并表示衷心感谢。

作 者

2006 年 5 月

目 录

第一部分

第 1 章 晶体结构	3
1.1 晶体结构的周期性	3
1.2 常见的实际晶体结构	8
1.3 晶体结构的对称性晶系.....	12
1.4 密堆积 配位数.....	22
1.5 晶向、晶面及其标志	24
1.6 倒格子 布里渊区.....	27
1.7 晶体的 X 射线衍射	33
本章要点	42
思考题	44
习题	45
第 2 章 晶体结合	47
2.1 晶体结合的普遍描述.....	47
2.2 晶体结合的基本类型及特性.....	50
2.3 晶体结合类型与原子的负电性.....	58
本章要点	61
思考题	62
习题	63
第 3 章 晶格振动与晶体的热学性质	64
3.1 一维晶格振动.....	64
3.2 三维晶格振动.....	73
3.3 正则坐标与声子.....	76
3.4 晶格振动谱的实验测定.....	80
3.5 离子晶体中的长光学波.....	82
3.6 晶格振动的热力学函数 模式密度.....	88
3.7 晶格热容.....	92

3.8	晶体的状态方程和热膨胀	95
3.9	晶格热传导	99
	本章要点	103
	思考题	105
	习题	106
第4章	能带理论	108
4.1	能带理论的基本假定	108
4.2	周期场中单电子状态的一般属性	110
4.3	近自由电子近似	117
4.4	紧束缚近似	124
4.5	能带理论的其他近似方法	130
4.6	晶体中电子的准经典运动	134
4.7	固体导电性能的能带论解释	138
4.8	能态密度	141
	本章要点	145
	思考题	147
	习题	147
第5章	金属电子论	150
5.1	金属电子的统计分布 费米能	150
5.2	金属的费米面	156
5.3	金属费米面的试验测定	160
5.4	金属的电导与热导	166
5.5	功函数 接触电势	174
5.6	金属的光学性质	178
	本章要点	183
	思考题	185
	习题	185
第6章	晶体的缺陷与相图	187
6.1	点缺陷	187
6.2	晶体中的扩散及其微观机制	191
6.3	离子晶体的点缺陷及其导电性	197
6.4	线缺陷 位错	202
6.5	面缺陷	207

6.6 合金与相图	209
本章要点	217
思考题	219
习题	219

第二部分

第7章 半导体	223
7.1 半导体晶体结构	223
7.2 半导体的能带结构	224
7.3 杂质半导体	230
7.4 载流子的统计分布	232
7.5 半导体的电导率 霍尔效应	237
7.6 非平衡载流子	241
7.7 pn 结	244
7.8 半导体超晶格	249
习题	255
第8章 固体磁性	257
8.1 固体磁性的基本实验现象	257
8.2 固体的顺磁性	259
8.3 抗磁性	267
8.4 磁有序与局域磁矩理论	270
8.5 低温磁有序与自旋波	279
8.6 反铁磁性与亚铁磁性	284
8.7 磁有序与自旋相关电导	288
参考文献	291
习题	291
第9章 超导电性	294
9.1 超导电性的实验现象	294
9.2 超导转变热力学	299
9.3 超导电现象的唯象理论	302
9.4 超导电性的微观理论	308
9.5 隧道效应和约瑟夫森效应	311
9.6 高临界温度超导体	319

习题	322
第 10 章 固体中的电子关联	324
10.1 电子状态的密度泛函理论和局域密度近似	324
10.2 强关联体系	332
参考文献	338
习题	338
第 11 章 非晶态固体与无序体系	340
11.1 非晶态固体的结构	340
11.2 非晶态的结构模型	348
11.3 非晶态固体中的定域态-非定域态转变	352
11.4 非晶态固体(强无序系统)的电子理论	353
11.5 非晶态半导体的直流电导与电光性质	360
11.6 弱无序系统的量子相干效应	367
习题	372
第 12 章 介观体系与纳米固体	374
12.1 介观体系中的量子相干效应	374
12.2 电导涨落与非定域效应	377
12.3 纳米微粒与纳米固体	381
12.4 团簇	385
12.5 库伦阻塞	388
参考文献	394
习题	394
参考书目	396
附录 几种常见的物理常数及单位变换	397
索引	399

第一部分

第 1 章 晶体结构

固体材料是由大量原子或分子、离子按一定方式排列而成的,这种微观粒子的排列方式称为固体的微结构。

固体按其微结构的有序程度可分为晶体和非晶体。如果构成固体的原子、分子在微米量级以上是排列有序的称为长程有序(长程序),该固体为**晶体**,否则为**非晶体**。

晶体又可分为单晶体和多晶体。**单晶体**中分子在整个固体中排列有序,如岩盐、金刚石、锗和硅单晶等。**多晶体**中分子在微米量级范围内排列有序,整个晶体是由这些排列有序的晶粒随机地堆砌而成。一般金属和合金都是多晶体。若晶粒的线度小到纳米数量级时则称为微晶。例如,磁记录材料 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁粉、碳黑颗粒等。

晶体分子排列的长程有序决定了单晶体具有以下性质:①具有规则的几何外形。②物理性质是各向异性的。③具有确定的熔点。多晶体由于晶粒堆积的无规则性,因而不具有规则的外形,不表现出各向异性。

对于非晶体,原子排列不具有长程序。但在原子间距量级 10^{-10} m 的范围内原子排列是有序的,称为短程有序(短程序),即近邻原子的数目和种类,近邻原子的间距(键长)及近邻原子配置的几何方向(键角)都与晶体具有一样的规律性。非晶体仅具有短程序。例如,玻璃、橡胶、石蜡等都是典型的非晶体。

除了上述两类常见的固体材料外,还有一类既不同于晶体也不同于非晶体的固体材料,称为**准晶体**。准晶体是固体结构研究的一个新领域。

至今,人们仅对晶体的性质及描述方法有了深入的认识。晶体物理学与其他材料物理学相比已经发展到了成熟的阶段。在本书中若不特别指出,则只讨论晶体,而且是单晶体。本章介绍晶体中原子排列的几何规律性。

1.1 晶体结构的周期性

晶体中原子的规律排列可看成是由一“基本结构单元”在空间重复堆砌而成,我们称之为晶体结构的周期性。本节介绍描述晶体结构周期性的方法和基本概念。

1. 基元、格点(基点)

构成晶体的基本单元称为基元。它由一种原子或多种原子(离子)组成的原子团构成。例如,NaCl 晶体的基元就是有 Na^+ 离子和 Cl^- 离子组成的分子。基元在晶格中的位置可用基元中任一点(如重心)代表,此代表点称为基点或格点。

2. 晶格

基元在空间 3 个不同方向上作周期性排列就形成晶体. 这 3 个方向不必正交, 各个方向上的周期大小不一定相同. 显然, 由于基元的周期性排列其格点也一定作相同的周期性排列. 这些点和它们之间的间距所形成的空间点阵称之为晶格. 因此, 我们看到把基元以同样的方式放置在晶格的每个格点上就得到实际晶体.

3. 布拉维格子

由基元的代表点(格点)形成的晶格称为布拉维格子或布拉维点阵. 它的特征是每个格点周围的情况(包括周围的格点数和格点位置的几何方位等)完全相同.

4. 基矢(初基平移矢量)

晶体可以看成由格点沿空间 3 个不同方向上各按一定长度周期性地平移而构成, 每一个平移距离称为周期. 我们令 a_1 、 a_2 、 a_3 的模代表空间 3 个方向上的最小平移距离(即 a_i 表示 i 方向上相邻两格点的距离, $i=1, 2, 3$), 并称 a_i 为基矢. 这是因为, 如果我们选某格点为坐标原点, 则晶体中任一格点的位置都可表示为

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad n_1, n_2, n_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (1.1.1)$$

\mathbf{R} 称为晶格平移矢量. 也就是说, 从任一格点出发平移 \mathbf{R} 后必然地到达另一格点. 显然, 布拉维格子中的任一格点的位置都可由式(1.1.1)表示. 因此, 可以给布拉维格子下一个等价的数学定义: 由式(1.1.1)所确定的点的集合称为布拉维格子.

对于同一晶格, 基矢的选择不是唯一的. 如图 1.1.2 中 1、2 和 3 所示的二维布拉维格子中的基矢取法都是正确的, 这是因为虽然这些基矢组成了不同的平移矢量, 但都得到完全相同的晶格. 而 4 的基矢取法是不对的.

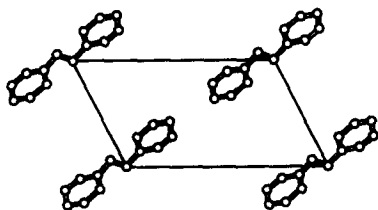


图 1.1.1 实际晶体结构



图 1.1.2 原胞示意图

5. 原胞(固体物理学原胞)

由基矢 a_1 、 a_2 、 a_3 为 3 个棱边组成的平行六面体是晶格结构的最小重复单元,

它们平行地、无交叠地堆积在一起,可以形成整个晶体.这样的重复单元称为原胞.很显然,每个原胞只含一个格点,因为每个原胞有 8 个顶点,而每个顶点为 8 个原胞所共有.原胞的体积 v 为

$$v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \quad (1.1.2)$$

它是最小的晶格重复单元,由于基矢 a_i 选择的多样性,原胞的选择也是多样性的.

原胞的存在反映了晶体晶格的周期性,各原胞中对应点的一切物理性质相同.因而作为位置函数的各种物理量 $A(\mathbf{r})$,应具有晶格周期性或称为平移对称性.一般用晶体平移矢量 \mathbf{R}_n 来标志原胞的空间位置,则物理量的晶格周期性可

$$A(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = A(\mathbf{r})$$

平行六面体形的原胞有时不能反映晶格的全部宏观对称性(见 1.3 节).为了既反映原晶体所具有的一切对称性又反映它是最小的重复单元,维格纳(Wigner)和赛茨(Seitz)提出了另一种原胞,称为维格纳-赛茨原胞(简称为 WS 原胞),也称对称原胞.它的取法是,做某一选定的格点与其他点连线的中垂面,被这些中垂面所围成的多面体便是 WS 原胞(图 1.1.3).显然,WS 原胞只包含一个格点,因此它具有和原胞一样的体积,因而也是最小的周期性重复单元.

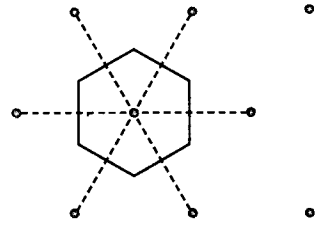


图 1.1.3 WS 原胞

6. 晶胞(结晶学原胞)

除了周期性外,每种晶体还有自己特有的某种对称性.为了反映晶体对称的特征,往往选取能直观反映上述对称性的晶格重复单元,称为晶胞.若 a, b, c 代表 3 个不共面对称轴(晶轴)的方向, a, b, c 表示各轴上的周期,则 a, b, c 围成的六面体就是一个晶胞.晶胞的边长称为晶格常数,它不一定等于近邻原子的间距.以后用 a, b, c 表示晶胞的基矢.对晶胞而言,格点不仅出现在顶点上,也可能出现在其他位置,如体心或面心位置上,因而每个晶胞不一定只含一个格点,晶胞不一定是最小的重复单元,它的体积一般是原胞体积的整数倍.下面我们举两个例子来说明这一点.

在结晶学中,把晶轴相互垂直,即 $a \perp b, b \perp c, c \perp a$,且有 $a=b=c$ 的晶胞称为立方晶系的晶胞.立方晶系按格点的分布情况又分为简单立方、体心立方和面心立方 3 种,如图 1.1.4、1.1.5 所示.取晶轴作为坐标轴,以 i, j, k 表示坐标轴的单位矢量,这 3 个晶胞分别讨论如下:

1) 简单立方(sc)

格点均在立方体的顶角上,因原胞与晶胞的取法是一样的,即原胞的基矢为

$$a_1 = ai, \quad a_2 = bj = aj, \quad a_3 = ck = ak$$

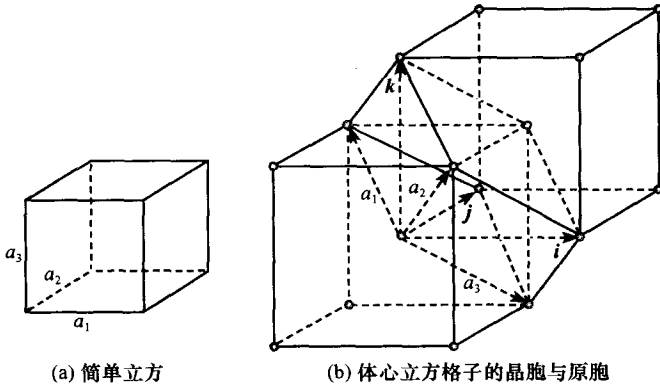


图 1.1.4

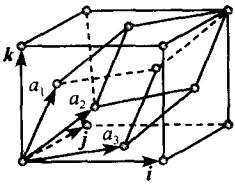


图 1.1.5 面心立方格子的晶胞与原胞

2) 体心立方(bcc)

除晶胞顶角上的格点外还有一个格点位于立方体的中心,故称为体心. 晶胞的基矢如前所述为

$$a = ai, \quad b = aj, \quad c = ak$$

每个体心立方晶胞含有两个等效格点,而原胞要求只含有一个格点,因此常用如图 1.1.4 所示的方法选取原胞,这个体心立方原胞的基矢可表达如下:

$$\begin{aligned}
 a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\
 a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\
 a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k)
 \end{aligned}
 \tag{1.1.3}$$

这种原胞的体积可证明为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{2} a_3 \tag{1.1.4}$$

即为原来晶胞体积的 1/2. 原来晶胞含有两个格点,故所取的原胞只含有一个格点.

3) 面心立方(fcc)

除顶角上的格点外,在立方体的 6 个面的中心还有 6 个格点,故称面心立方. 每个面心格点为相邻晶胞所共有,于是每个面心格点只有 1/2 是属于一个晶胞的,因此面心立方晶胞所含的等效格点数是 4 个. 如图 1.1.5 所示,最小原胞的基矢可取为

$$a_1 = \frac{a}{2}(j + k)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(k + i) \tag{1.1.5}$$

$$a_3 = \frac{a}{2}(i + k)$$

其体积为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4}a^3 \tag{1.1.6}$$

即等于原来晶胞体积的 1/4, 每个原胞中只含有一个格点.

7. 复式格子

到现在为止, 我们对晶体的讨论都是以最小结构单元——基元为出发点的. 只要把基元按照一定的规律安排在格点上, 就可得到实际晶体. 所以可以说所有的晶体对基元(格点)来说都构成布拉维格子.

如果我们的出发点是晶体中的原子, 这时每个基元中包含 n 个原子, 以这些原子为结构点来看, 每个原子周围的情况是不相同的, 如图 1.1.6(a)、(b) 所示.

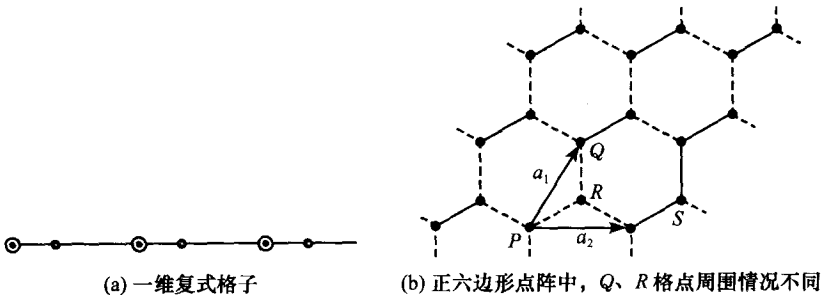


图 1.1.6

因此, 对原子来说不是布拉维格子. 但我们看到各个基元中的相应原子构成与格点相同的布拉维格子, 各自构成的布拉维格子形状完全相同, 只不过这些晶格之间存在着相对位移. 我们把由若干相同结构的布拉维格子相互套构而成的格子称为**复式格子**. 要注意的是, 即使是由同一种原子组成的晶格, 也并不一定是布拉维格子. 例如, 由同一元素原子形成的如图 1.1.6(b) 所示的蜂窝结构, 很容易看出 P, Q, \dots 与 R, S, \dots 分属于两类不同的点, P 原子和 R 原子与其近邻原子成键的方位不同, 所以 P 点和 R 点是不等价的, 这些点的集合不是布拉维格子, 而是由两个二维三角格子套构而成的复式格子.

为了方便, 以后我们都以原子作为结构点把晶体分成布拉维格和复式格子. 例如, Cu, Al 等是晶胞为面心立方的布拉维格子, 而 $NaCl$ 则是由 Na^+ 和 Cl^- 各自的布拉维格子套构而成的复式格子.

1.2 常见的实际晶体结构

本节按结晶学中晶胞的形状来分类讨论一些常见的实际晶体。

1.2.1 立方晶系的布拉维晶胞

由同一元素原子组成的具有体心立方、面心立方结构的晶体,无论对原子还是对原胞都是布拉维格子,也称布拉维晶胞。

属于体心立方结构的晶体有金属 Li、Na、K、Rh、Cs 及过渡族金属 Cr、Mo、W 等。属于面心立方结构的晶体有 Cu、Ag、Au、Al、Ni、Pb 等。它们的结构,1.1 节已讨论过,这里不再重复。

1.2.2 立方晶系的复式格子

1. 氯化钠(NaCl)结构

岩盐是典型的 NaCl 结构晶体,它是有正离子 Na^+ 和负离子 Cl^- 相间排列组成,其立方晶胞如图 1.2.1 所示。 Na^+ 和 Cl^- 各自构成面心立方布拉维晶格,这两个布拉维格子的原胞具有相同的基矢,它们沿轴相互错半个晶格常数互相套构在一起构成 NaCl 晶格结构。基元由相距半个结构常数的一个正离子和负离子组成。原胞的取法可按 Na^+ 的面心立方格子选取基矢,顶角在 Na^+ 上,内含一个 Cl^- 离子,也可按 Cl^- 的面心立方格子选取基矢内含一个 Na^+ 离子。显然基元的代表点——格点也形成面心立方布拉维格子,碱金属 Li、Na、K、Rb 和卤族元素 F、Cl、Br、I 的化合物都具有 NaCl 结构,表 1.2.1 给出了几种常见的 NaCl 结构的点阵常数。

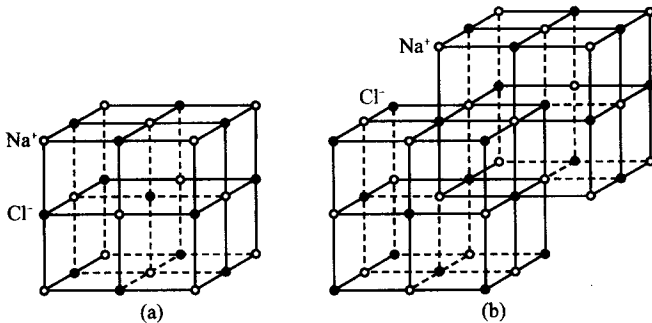


图 1.2.1 NaCl 晶体结构

表 1.2.1 常见 NaCl 结构的点阵常数

晶 体	$a/\times 10^{-10}\text{m}$	晶 体	$a/\times 10^{-10}\text{m}$	晶 体	$a/\times 10^{-10}\text{m}$
LiF	4.02	RbF	5.64	CaS	5.69
LiCl	5.13	RbCl	6.58	CaSe	5.91
LiBr	5.50	RbBr	6.85	CaTe	6.84
LiI	6.00	RbI	7.34	SrO	6.16
NaF	4.62	CsF	6.01	SrS	6.12
NaCl	5.64	AgF	4.92	SrSe	6.00
NaBr	5.97	AgCl	5.55	SeTe	6.00
NaI	6.47	AgBr	5.77	BaO	6.62
KF	5.35	MgO	4.21	BaS	6.39
KCl	6.29	MgS	5.20	BaSe	6.60
KBr	6.60	MgSe	5.45	BaTe	6.90
KI	7.07	CaO	4.81		

2. 氯化铯(CsCl)结构

图 1.2.2 给出了 CsCl 结构的立方晶胞结构. Cs^+ 和 Cl^- 各自构成简立方布拉维格子, 两简立方格子沿立方体空间对角线位移 $(1/2)$ 长度相互套构形成 CsCl 结构. 基元由相距为体对角线一半的正负离子组成. 显然 CsCl 的布拉维格子是简立方格子, CsCr, CsI, CsCl, TiBr, TiI 等化合物晶体属氯化铯结构. 表 1.2.2 给出了几种常见的 CsCl 结构的点阵常数.

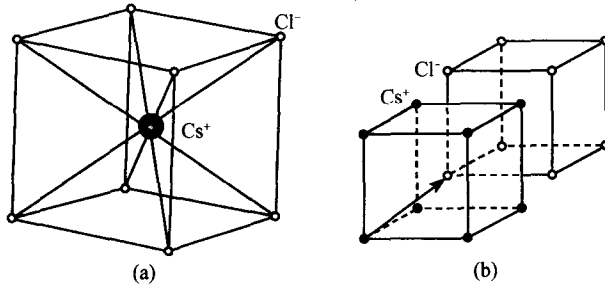


图 1.2.2 CsCl 结构

表 1.2.2 常见 CsCl 结构的点阵常数

晶 体	$a/\times 10^{-10}\text{m}$	晶 体	$a/\times 10^{-10}\text{m}$
CsCl	4.12	TiCl	3.84
CsBr	4.29	TiBr	3.97
CsI	4.57	TiI	4.20