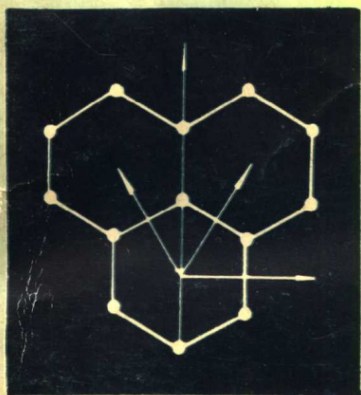


· 高等学校教学参考书 ·

固体物理学基本模型与应用



主编 熊 欣

辽宁大学出版社

高等学校教学参考书

固体物理学基本模型与应用

主 编 熊 欣

邢金海

副主编 孙承松

辽宁大学出版社

一九九三年·沈阳

内 容 简 介

本书论述晶格论和固体电子论(含半导体电子论)的基本理论、基本物理模型及应用。在对各章重点和难点进行分析总结的基础上,选解了典型例题 215 道。

本书是固体物理学和半导体物理学两门课程的教学参考书,既可与方俊鑫、陆栋主编的“固体物理学”及刘恩科、朱秉升主编的“半导体物理学”配套使用,也可供选用其它教材的师生参考。

本书读者范围是高校物理、半导体、材料科学等专业的高年级大学生、硕士生、教师,以及有关专业的科技工作者。

引 言

为帮助有关专业大学生加深理解固体物理学和半导体物理学两门课程内容,提高运用基本物理模型和基本理论解决问题的能力,并为投考硕士研究生提供一份有参考价值的资料,我们参照国内外有关教材及专著,结合编者多年的教学体会,编解了本参考书。

考虑到开设以上两门课程的学校多选用由方俊鑫、陆栋主编的“固体物理学”和刘恩科、朱秉升主编的“半导体物理学”为教材,故本书在系统、内容安排乃至符号选取上力求与这两部书一致,以便对照查阅。仅管如此,对于选用其它教材的有关专业的大学生,本书仍不失其参考价值。

为扩大知识面,培养学生处理较复杂问题的能力,也选解了少量参考例题,并在题号上冠以*号。除个别例题外,均采用SI制。

许多问题可有多种解法,编者作了一些尝试。因编者水平所限,所提供的题解不一定是最佳的,甚至有不妥之处,请读者批评指出。

本书成稿于1988年,由于经费困扰,几经周折历尽艰辛,延至今日才得以问世,总算了却我一心愿。如果读者能从本书中有所收获,则对我是莫大欣慰。并在此对热心帮助和大力支持过本书出版工作的同事和历届学生表示衷心感谢。

熊欣 1988仲夏于沈阳

目 录

第一章 晶格模型和倒格子模型的应用

§ 1-1	晶格、原胞和基矢	(8)
§ 1-2	密勒(Miller)指数	(14)
§ 1-3	密堆积和配位数	(18)
§ 1-4	晶体对称性操作	(21)
§ 1-5	倒格子原胞和基矢	(25)
§ 1-6	晶面间距	(29)
§ 1-7	晶面间夹角和晶列间夹角	(32)
§ 1-8	格点面密度	(36)
§ 1-9	两种晶面指数之间的关系	(38)
§ 1-10	劳尼(Laue)衍射方程的应用	(39)
§ 1-11	原子散射因子	(44)
§ 1-12	几何结构因子、衍射强度	(45)
§ 1-13*	正、倒格矢的矩阵表述	(52)
§ 1-14	付里叶(Fourier)级数的逆变换	(55)

第二章 晶体结合模型的应用

§ 2-1	晶体结合力(能)的一般性质	(64)
§ 2-2	离子晶体的结合能及体积弹性模量	(69)
§ 2-3	判断晶体结合(键合)类型	(74)
§ 2-4	麦德隆(Madelung)常数的计算	(77)
§ 2-5	离子半径	(80)
§ 2-6	分子晶体结合能及体积弹性模量	(81)

第三章 晶格振动模型的应用

§ 3-1	晶格振动参量的估算	(97)
§ 3-2	一维简单晶格线性振动的色散关系	(99)
§ 3-3	一维复式晶格线性振动的色散关系	(103)
§ 3-4	电磁波与格波的耦合	(111)
§ 3-5	正则振动模式密度	(114)
§ 3-6	经典系统的平均热能与热容	(119)
§ 3-7	爱因斯坦(Einstein)模型的应用	(121)
§ 3-8	德拜(Debye)模型的应用	(123)
§ 3-9	晶格自由能、格林爱森(Grüneisen)常数	(131)

第四章 晶格缺陷模型的应用

§ 4-1	热缺陷数目的统计	(146)
§ 4-2	杂质在晶体中存在方式的估计	(150)
§ 4-3*	F 心的激活能及数目的统计	(152)
§ 4-4	扩散系数及修正	(158)
§ 4-5	离子电导、爱因斯坦关系式	(163)
§ 4-6	滑移和位错、鲍格斯(Burgess)矢	(168)
§ 4-7	堆垛层错及面间键面密度	(172)

第五章 自由电子费密气模型的应用

§ 5-1	自由电子能级的简并性、简并温度	(181)
§ 5-2	K 空间状态密度和能级的态密度	(185)
§ 5-3	费密(Fermi)能及费密参量	(188)
§ 5-4	自由电子费密球	(193)
§ 5-5	自由电子费密气的热容	(196)
§ 5-6*	自由电子费密气的结合能	(199)

§ 5-7*	费密—狄拉克统计的经典极限	(202)
--------	---------------------	-------

第六章 能带模型及应用

§ 6-1	布洛赫(Bloch)定理的应用	(212)
§ 6-2	克龙尼克(Kroning)—潘纳(Penny)的模型的解	(217)
§ 6-3	近自由电子(N. F. E)模型的解	(221)
§ 6-4	态密度和态密度有效质量	(229)
§ 6-5	布里渊(Brillouin)区作图方法	(232)
§ 6-6	自由电子(F. E)模型的解	(239)
§ 6-7	紧束缚(T. B)模型的解	(246)
§ 6-8	能带电子在电场中的运动	(256)
§ 6-9	回旋共振频率	(260)
§ 6-10	迪. 哈斯(DeHass)—范. 阿耳芬(Alphen)效应	(262)
§ 6-11*	近自由电子的线性运动方程的双项平面波近似解	(264)

第七章 金属的电导和热导理论

§ 7-1	非平衡态分布函数	(274)
§ 7-2	玻耳兹曼(Boltzmann)方程的应用	(277)
§ 7-3	准经典近似下电子漂移速度方程的应用	(285)
§ 7-4	爱因斯坦模型的应用	(289)
§ 7-5	金属的热导率、洛仑兹(Lorentz)比	(291)
§ 7-6*	自由电子气的等离子体振荡频率	(295)

第八章 半导体电子论

§ 8-1	椭球等能面与回旋共振吸收峰	(297)
-------	---------------------	-------

§ 8-2	杂质电离能的估计·····	(302)
§ 8-3	本征费密能级、本征载流子浓度 ·····	(303)
§ 8-4	杂质半导体中载流子浓度·····	(305)
§ 8-5	半导体的电导率和电导有效质量·····	(308)
§ 8-6	半导体的霍耳(Hall)效应 ·····	(316)
§ 8-7	非平衡载流子、准费密能级 ·····	(322)
§ 8-8	PN 结势垒、反向饱和电流及隧道穿透几率 ·····	(326)
§ 8-9	金属/半导体接触、肖特基效应·····	(333)
§ 8-10	表面场效应、MOS 电容器 ·····	(336)
§ 8-11	光电效应、激光器阈值条件·····	(344)
§ 8-12	耿(Gunn)效应 ·····	(348)
§ 8-13	塞贝克(Seebeck)系数·····	(350)
§ 8-14	压阻系数 ·····	(351)

第九章 固体的磁性

§ 9-1	洪德(Hund)定则、离子磁矩 ·····	(359)
§ 9-2	逆磁性·····	(361)
§ 9-3	顺磁性、布里渊函数 ·····	(363)
§ 9-4	铁磁性、居里(curie)温度 ·····	(368)
§ 9-5	反铁磁性矫顽力·····	(374)

附表 常用物理常数表

几个常用积分公式

第一章 晶格模型和倒格子模型的应用

* 本章要点 *

▲ 晶体点阵与晶格

晶体的内在特征是晶体结构的长程有序,即组成晶体的原子(或离子)在真实坐标空间呈周期性规则排列。

晶体的空间点阵是个无限分布的点的列阵,它抽象概括了晶体结构的长程有序特征。如果晶体由完全相同的一种原子所组成,通常阵点(结点)代表原子核位置;如果晶体由数种不同原子组成,这数种原子构成基元,则结点通常代表基元的重心。晶体中所有的基元都相同,晶体可看成是由基元沿空间三个不共面方向各按一定的周期长度平移而成,因此概括为

空间点阵+基元=晶体结构。

通过结点(阵点)可作若干平行直线族,将结点包括无遗,则空间点阵变为周期性网格,称之为**晶格**。如果晶体由同一种原子组成,即基元中只有一个原子,则构成简单晶格(也称为布喇菲格子);如果由不同种原子组成,即基元中含两个或两个以上原子,则每个基元中相应的同种原子各构成简单晶格,称为子晶格,它们与结点的布喇菲格子相同。各子晶格之间有相对位移,形成**复式晶格**。

注意,虽然原子序数相同,但原子的周围情况不同(如价键的取向不同),应视为不同种原子,因而金刚石型结构为复

式晶格。

▲ 原胞与基矢

原胞的取法主要有三种:①若只需反映晶格的周期性,可取最小重复单元(一般为平行六面体)为原胞,称之为**初基原胞**(*Primitive cell*),它是固体物理学使用的原胞。对于布喇菲格子,初基原胞内必定只含一个格点。②若需同时反映晶体的周期性和特殊对称性,则所取原胞体积不一定是最小的,但必定是初基原胞体积的一倍或数倍,即至少含一个格点,这种原胞称为**结晶学原胞**(*Crystallography cell*),简称**晶胞**。布喇菲晶胞共 14 种,详见〔2〕。晶轴上的周期称为**晶格常数**。③若以某格点为中心,以此格点到最近邻格点(以及次近邻格点)连线的中垂面围成的最小的体积为原胞,则称之为**维格纳-赛兹原胞**(Wigner-Seitz cell)。它也是一种初基原胞。

初基原胞的边长矢量(周期矢量)称为**初基平移矢量**,简称**初基矢量**或**基矢**,也称为**元矢量**,本书用 a_1, a_2, a_3 代表。于是初基原胞体积表为 $\Omega = a_1 \cdot a_2 \times a_3$,任一格点位矢表为 $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$, l_1, l_2, l_3 为整数。

晶胞的初基平移矢量常选在晶轴方向,故常称为**轴矢量**,本书用 a, b, c 代表。于是晶胞的体积表为 $\Omega_c = a \cdot b \times c$,任一格点位矢表为 $R_n = n_1 a + n_2 b + n_3 c$, n_1, n_2, n_3 为有理数。

对于给定的布喇菲格子,初基原胞和初基矢量的取法可有许多种,不论何种取法,初基原胞的体积相同(参见例题 1-4)。

晶格的周期性还表现在原胞中任一处 r 的物理性质,与另一原胞中相应处 $r + R_l$ 的物理性质相同: $\Gamma(r) = \Gamma(r + R_l)$ 。 $\Gamma(r)$ 可代表晶格周期势 $U(r)$ 、电荷密度 $\rho(r)$ 及电子波

函数 $\psi(r)$ 等。

▲ 密勒 (Miller) 指数

如上所述,在晶胞基矢坐标系中,某晶列上任一格点位矢表为 $R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$,若取 n_1, n_2, n_3 的最小整数比 $u : v : w$,则这三个互质整数称为晶列指数,记以 $[uvw]$ 。

或者,在初基原胞基矢坐标系中,某晶列上任一格点位矢表为 $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$,取 l_1, l_2, l_3 的最小整数比 $u' : v' : w'$,则这三个互质整数也称为晶列指数,记以 $[u'v'w']$ 。

平行晶列的共同方向称为**晶向**,故晶列指数即**晶向指数**,或称**方向指数**。

在晶胞基矢坐标系中(或初基原胞基矢坐标系中)找出某晶面在坐标轴上以基矢长度 a, b, c (或 a_1, a_2, a_3) 量度的截距 r, s, t ,求出截距倒数的最小整数比 $h : k : l$ (或 $h_1 : h_2 : h_3$),则这三个互质整数称为**晶面指数**,记以 (hkl) 或 $(h_1 h_2 h_3)$ 。同族晶面的指数相同,可以证明⁽²⁾:

$$h_1 : h_2 : h_3 = \cos(a_1, n) : \cos(a_2, n) : \cos(a_3, n)$$

其中 n 是该晶面族法线的单位矢量。

由于晶列指数和晶面指数都依赖于坐标系的选取,从而晶面间距公式 d_{hkl} 和 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 也可分别用两种面指数 hkl 和 $h_1 h_2 h_3$ 表示(见例题 1-22 和 1-23)。通常是在晶胞基矢坐标系中标定晶列指数和晶面指数。

▲ 密堆积 配位数

设想晶体是由全同的刚性粒子球组成的,则这些全同刚性粒子球的最紧密堆积称为**密堆积**。一个粒子球的最近邻粒子球的数目称为**配位数**,用它描述原子排列的紧密程度。

若晶体由同种粒子球组成,其密堆积有两种可能方式:六角密积 (*hcp*) 和立方密积 (*bcp*), 它们对应的配位数最大, 均为 12。

若晶体由半径不等的两种粒子组成, 则不可能构成密堆积, 且配位数 < 12 。例如, *CsCl* 型、*NaCl* 型、正四面体型、层状和链状结构的配位数分别是 8、6、4、3 和 2。

▲ 晶体的特殊对称性与对称性操作

基本的对称操作是, n 度旋转、镜象反映 (m)、中心反演 (i)、 $\bar{n}$ 度象转 (n 度旋转 + 中心反演)。要求每种对称操作前后, 晶体自身重合, 即对称操作前后晶体中任意两点间距不变, 亦即线性变换矩阵行列式 $|A| = \pm 1$ 。对称操作所依赖的几何要素, 如点、线、面称为对称操作元素, 并可证明, 基本对称操作元素只有 8 种: 1、2、3、4、6、 i 、 m 和 $\bar{4}$ (国际符号)。如果用熊夫利符号, 则为 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 、 i (S_2)、 σ 和 S_4 。

在进行基本对称操作时, 至少保持晶体中的一点不动。这些不包括平移的对称操作的组合构成 32 种晶体学点群 (宏观对称类型)。虽然晶体的外形多种多样, 但就其外形对称性而言, 必属这 32 种点群中的一种。

包括平移的对称操作有两类: n 度螺旋 (旋转 + 平移)、滑移反映 (镜象反映 + 平移)。对称操作元素的组合必然产生新的对称操作元素, 原始对称元素与新生对称元素相互对称配置, 构成 230 种晶体学空间群 (微观对称类型), 每种空间群对应着一种特殊的晶体结构。

与三维点群相容的有 14 种布喇菲晶胞, 按晶轴坐标系的性质 (轴矢之间夹角 α 、 β 、 γ 及轴矢长度 $|a|$ 、 $|b|$ 、 $|c|$) 的

不同,它们分别属于七种晶系:立方(等轴)、六方(六角)、正方(四方、四角)、三方(三角)、正交、单斜和三斜。其中立方晶系的对称性最高,三斜晶系的对称性最低(既无对称轴,也无对称面)。

▲ 倒格子的定义及性质

与一种晶体结构相应的有两种空间点阵:晶体点阵(正格子空间)和倒易点阵(倒格子空间),前者是真实坐标空间中的点阵,具有〔长度〕量纲,后者则是在与真实坐标空间相联系的傅里叶空间中的点阵,具有〔长度〕⁻¹量纲。

设 $\Gamma(r)$ 为晶格中任一物理量,它具有与晶格相同的周期性: $\Gamma(r) = \Gamma(r + R_n)$, 将 $\Gamma(r)$ 展为傅里叶级数 (Fourier series):

$$\Gamma(r) = \sum_{h_1} \sum_{h_2} \sum_{h_3} \Gamma(K_h) e^{iK_h \cdot r}$$

则矢量 $K_h = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ (h_1, h_2, h_3 为互质整数) 及其扩展式 $K_k = nK_h$ (n 为整数) 的端点在傅氏空间构成规则排列的点的列阵,称为倒易空间点阵, K_h 称为倒格矢。可见,晶体的倒易点阵是晶格周期性在傅氏空间中的数学抽象。如果把晶体点阵本身视为周期函数,则可以认为倒易点阵就是晶体点阵的傅里叶变换。反之,晶体点阵就是倒易点阵的逆变换。与上面 $\Gamma(r)$ 相应的傅里叶逆变换为(证明详见例题1-33)

$$\Gamma(K_h) = \frac{1}{\Omega} \iiint_{\Omega} \Gamma(r) e^{-iK_h \cdot r} d\tau$$

倒易点阵的初基平移矢量(或称倒格子基矢)为

$$b_1 = 2\pi (a_2 \times a_3) / \Omega, \quad b_2 = 2\pi (a_3 \times a_1) / \Omega,$$

$$b_3 = 2\pi (a_1 \times a_2) / \Omega$$

式中 $\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$ 为正格子初基原胞体积。

每个倒格子基矢都与正格子的两个基矢正交：

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi, & \text{当 } i = j \\ 0, & \text{当 } i \neq j \end{cases}$$

正、倒格矢之间满足关系：

$$R_l \cdot K_k = 2\pi \mu \quad \mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

正、倒格子初基原胞体积互为倒数关系：

$$\Omega^* = (2\pi)^3 / \Omega$$

与晶面族 $(h_1 h_2 h_3)$ 垂直的最短倒格矢的长度与该晶面族的面间距的关系为

$$K_h = 2\pi / d_{h_1 h_2 h_3}$$

正、倒格矢均可用矩阵表述，正格矢写为 $R_n = An$ ，倒格矢写为 $K_m = mB$ ，详见 § 1-13。

由于 x 射线衍射斑点与晶面族存在一一对应的关系，而一个倒格点又对应着一族晶面，所以用倒格子概念来处理晶体衍射问题，既方便又具体。

▲ x 射线衍射条件 反射球

x 射线衍射条件有两种等价的表述：

(1) 乌里夫 (Вульф) — 布喇格 (Bragg) 反射公式。

他们把晶体当作反射光栅处理。设想晶体是由一系列面间距为 $d_{h_1 h_2 h_3}$ 的平行原子面所构成的。当一束单色平行 x 射线以 θ 角掠射到平行原子平面上，只有来自各平行原子平面的反射波有相同位相时，发生相长干涉，即反射线相互加强，得到尖锐的反射峰，由此导出乌里夫—布喇格反射公式：

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

式中 λ 是入射波长, n 是相应的反射级数。该式是正格子空间中 x 射线衍射极大条件的数学表述。

(2) 劳厄 (Laue) 条件

设想晶体是由置于空间点阵阵点上的微观实体(原子离子或分子)所组成的, 每个微观体都将入射线散射到各方向, 即视为散射中心。由相距 r 的体积元 $d\tau$ 散射出来的射线束之间的位相差因子是 $\exp[i(k - k_0)r]$, 其中 k_0, k 是入射波矢和出射波矢, 于是得到在 k 方向散射波的总振幅 A_s 正比于积分

$$\iiint_V \rho(r) \exp(-i\Delta k \cdot r) d\tau$$

式中 $\Delta k = k - k_0$ 是散射过程中波矢改变, $\rho(r)$ 是 r 处电子密度。将 $\rho(r)$ 展成傅里叶级数: $\rho(r) = \sum_{K_k} \rho_{K_k} \exp(ik_k \cdot r)$ 并代入上式, 得

$$A_s \propto \alpha \sum_{K_k} \iiint_V \rho_{K_k} \exp[i(K_k - \Delta k) \cdot r] d\tau$$

显然, 在一定的方向上, 当 $\Delta k = K_k$ 时, 散射波总振幅有极大值。因此, 倒格子空间的衍射条件写为

$$\Delta k = k - k_0 = nK_k$$

其含义是: 当衍射波矢 k 与入射波矢 k_0 相差最短倒格矢 K_k 的整数倍时, 就满足衍射加强条件。其中 n 为衍射级数, $(h_1 h_2 h_3)$ 是晶面指数, 而 (nh_1, nh_2, nh_3) 是衍射面指数。

在一级反射 ($n = 1$) 下, 有 $k - k_0 = K_k$, 而 K_k 的两端都落在倒格点上, 且因设 $|k| = |k_0| = 2\pi/\lambda$, 故 K_k 的两端倒格点必定落在以 k 和 k_0 的交点为中心, $2\pi/\lambda$ 为半径的球面上, 反言之, 落在该球面上的倒格点必满足劳厄条件, 这些倒格点所

对应的晶面族将发生反射,所以该球称为倒格子空间的反射球。

▲ 原子散射因子 几何结构因子

晶体对 x 射线的衍射,可归结为晶体内每个原子对 x 射线的散射,而原子的散射又是原子内电子对 x 射线的散射,且原子内各部分电子云对 x 射线的散射波之间存在位相差而有相干现象。

设由原子内某点 p 的散射波和由原子中心的散射波之间的位相差为 $\Phi = (k - k_0) \cdot r$, 电子在 P 点附近体积元 $d\tau$ 内的几率为 $\rho(r) d\tau$, 则原子散射因子表为

$$\begin{aligned} f_{at}(k, r) &= \iiint_V \rho(r) \exp[i(k - k_0) \cdot r] d\tau \\ &= \iiint_V \rho(r) \exp[inK_h \cdot r] d\tau \end{aligned}$$

晶体对 x 射线的衍射的强度不仅依赖于原子散射因子,而且依赖于原胞内原子的相对位置,故需引入几何结构因子,它可表示为

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_j f_j \exp[iK_h \cdot R_j] \\ &= \sum_j f_j \exp[i2\pi n(hu_j + kv_j + lw_j)] \end{aligned}$$

式中 f_j 为原胞内第 j 个原子的散射因子。

衍射强度 $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$, 衍射消失(消光)条件为 $F_{hkl} = 0$, 即 $I_{hkl} = 0$ 的充要条件是 F_{hkl} 的实部和虚部均为 0: $R_e[F_{hkl}] = 0$ 和 $I_m[F_{hkl}] = 0$ 。

§ 1-1 晶格、原胞和基矢

1-1. 金刚石的晶胞边长为 $a = 3.567 \text{ \AA}$, 试计算: (1) 最

近邻原子间距 R , (2) 原子体密度 ρ , (3) 晶体质量密度 D , (4) 正四面体键之间的夹角 θ 。

【解】1) 如图1-1所示, 由碳原子组成的金刚石立方晶胞的一个顶角原子与三个最近邻的面心原子分别位于正四面体的四个顶点, 而晶胞的体对角线1/4处的原子位于正四面体中

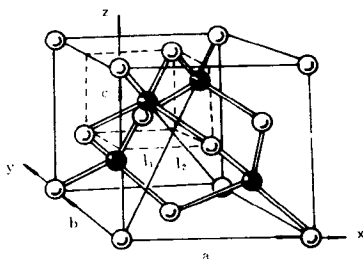


图1-1 金刚石惯用立方晶胞·代表1/4处原子

心, 可见最近邻原子间距

$$R = l/4 = \sqrt{3} a/4 = \sqrt{3} \times 3.567 \times 10^{-8}/4 \\ = 1.545 \text{ \AA}$$

2) 因属此立方晶胞的原子数 $n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 + 4 \times 1 = 8$, 且晶胞体积 $\Omega_c = a^3$, 故原子体密度为

$$\rho = n/\Omega_c = 8/(3.567)^3 \times 10^{-24} = 1.762 \times 10^{23} \text{ 个/cm}^3$$

3) 因每 mol 原子数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 个, 且碳的摩尔质量 $\mu = 12\text{g/mol}$, 故晶体质量密度为

$$D = M/V = M/(N/\rho) = \rho M/N = \rho \mu/N_A$$