

固体物理学

上册

谢希德 方俊鑫 编

上海科学技术

固体物理学

(上册)

謝希德 方俊鑫 編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是固体物理学的基础理論部分,內容分晶格結構和缺陷、固体电子論及固体物理学专题描述等三篇。上册包括前两篇,叙述晶体結構的特征、固体内部主要的运动过程及規律。下册为第三篇,叙述固体物理学专门性問題。

本书可作为綜合性大学和高等师范院校物理各 专业“固体物理学”課程的教材;也可供高等工科院校的相近专业选用。

固 体 物 理 学

(上 册)

謝希德 方俊鑫 編

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

大东集成联合印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 12 28/32 插頁 1 排版字数 306,000

1961 年 8 月第 1 版 1964 年 12 月第 7 次印刷

印数 36,601—38,600 (其中簡裝本 24,600 册)

統一书号 13119·416 定价(科五) 1.50 元

序

本书大部分內容取自作者在复旦大学物理系讲授固体物理学課所編写的讲义。一九五九年秋，上册（初稿）在复旦大学付印，曾吸收了教学实践的經驗及各方面的意見，作了較大的修改。再次出版时，內容上又作了較多的更动。

近年来，固体物理学被許多学校列为物理专业的基础課，根据计划的安排，同学是在修完大部分基础課以后才学固体物理学。而对于物理学专业的半导体、磁学、金属物理等專門組，固体物理学历来就是一門重要的專門組課。为了适合这几方面的要求，本书內容分品格結構和缺陷、固体电子論及固体物理学专题描述等三篇。上册包括前两篇，是固体物理学的基础，叙述晶体結構特征、固体内部主要的运动过程及規律，介紹目前仍經常用到的典理論及量子理論的基础；下册为第三篇，叙述固体物理学各学科的主要內容。由于全书內容較多，上册的第五章、第六章及下册的某些章节，各校可根据具体情况取舍。

本书力求避免繁复的数学推导。除去第二篇外，不要求有量子力学的基础，部分需要复杂数学推导的內容作为附录列在书后。

一九六〇年复旦大学半导体專門組的部分毕业同学对本书上册（初稿）提出了不少寶貴的意見，并完成了上册（初稿）的編輯加工工作。这次出版付印前，陆栋、蔣平、徐至中、鮑敏杭等同志参加了本书的修改工作，其中第五章、第十章及下册部分內容是由陆栋同志及蔣平同志执笔的。謹在此向他們致謝。

目 录

序

緒論.....

第一篇 晶格結構和缺陷

第一章 晶体結構和X射綫衍射.....

§ 1-1 晶体的外形和晶面角守恒定律.....

§ 1-2 空間点陣.....

§ 1-3 晶格的周期性; 基矢.....

§ 1-4 密勒指数.....

§ 1-5 倒格子.....

§ 1-6 晶体的特殊对称性; 对称操作.....

§ 1-7 晶系; 布喇菲原胞.....

§ 1-8 密堆积; 配位数.....

§ 1-9 晶体衍射的一般介紹.....

§ 1-10 X 射綫衍射方程; 反射公式和反射球.....

§ 1-11 原子散射因子.....

§ 1-12 几何結構因子.....

参考文献.....

第二章 晶体的結合.....

§ 2-1 晶体結合类型和原子結構的关系.....

§ 2-2 結合力和結合能.....

§ 2-3 离子晶体的互作用势能.....

§ 2-4 馬德隆常数的計算.....

§ 2-5 晶体的极化对于結合能的影响.....

§ 2-6 离子半徑.....

第三

本

志

本

志

本

志

本

§ 2-7 范德瓦耳斯相互作用	84
参考文献	87
第三章 晶格振动和固体比热	89
§ 3-1 一維晶格的綫性振动	90
§ 3-2 光頻波、声頻波和彈性波	94
§ 3-3 玻恩-卡門边界条件	98
§ 3-4 三維晶格的振动; 声子的概念	100
§ 3-5 固体比热的一般理論和爱因斯坦模型	103
§ 3-6 德拜模型	107
§ 3-7 热膨脹	112
§ 3-8 非綫性相互作用对綫性振动頻率的影响	114
§ 3-9 格波的相互作用	115
§ 3-10 晶格的自由能	116
参考文献	119
第四章 晶体中的热缺陷和扩散过程	120
§ 4-1 热缺陷的种类	120
§ 4-2 热缺陷的統計理論	122
§ 4-3 热缺陷的运动; 产生和复合	125
§ 4-4 扩散方程; 扩散系数	130
§ 4-5 扩散的微观机构	132
§ 4-6 外来原子(杂质)在晶体中的扩散	137
§ 4-7 热缺陷在外力作用下的运动	139
§ 4-8 离子导电性	143
参考文献	146
第五章 晶体的范性形变和位錯	147
§ 5-1 晶体的范性	148
§ 5-2 滑移面; 滑移向	149
§ 5-3 滑移的临界应力	150
§ 5-4 滑移的模型; 位錯	153
§ 5-5 位錯的应力場	159
§ 5-6 杂质原子在位錯周圍的聚集	163

目 录

§ 5-7 位错和热缺陷的关系	165
§ 5-8 滑移带和位错的倍增机构	168
§ 5-9 位错的相互作用	171
§ 5-10 估测位错密度的方法	171
参考文献	175
第六章 合金	180
§ 6-1 固溶体	181
§ 6-2 溶解度无限固溶体的相图	184
§ 6-3 溶解度有限固溶体的相图	187
§ 6-4 具有中间化合物的二元系相图	189
§ 6-5 溶解度和温度的关系	191
§ 6-6 相平衡的热力学条件	191
§ 6-7 休谟-饶塞里定律	193
§ 6-8 合金的有序化	193
§ 6-9 有序合金的统计理论	201
参考文献	207

第二篇 固体电子论

第七章 金属的自由电子理论	209
§ 7-1 在三维势箱中的自由粒子	210
§ 7-2 费密-狄喇克统计	213
§ 7-3 电子的比热	218
§ 7-4 自由电子的顺磁性	221
§ 7-5 玻耳兹曼方程	226
§ 7-6 金属的电导率	229
§ 7-7 金属的热导率	231
§ 7-8 热电子发射	234
参考文献	236
第八章 固体的能带理论	238
§ 8-1 佛罗开定理	238
§ 8-2 克龙尼克-潘纳模型	244

目 录

5

§ 8-3	微扰法——自由电子近似	250
§ 8-4	三維的情况——自由电子近似	260
§ 8-5	布里渊区	272
§ 8-6	紧束縛近似	279
§ 8-7	原胞法	287
	参考文献	292
第九章	能带理論的簡單应用	294
§ 9-1	电子在晶格中运动的速度和加速度	294
§ 9-2	金属、半导体和絕緣体;空穴的概念	300
§ 9-3	軟X射綫发射譜和能带結構	306
§ 9-4	合金的性质和能带結構——休謨-饒塞里定律	310
§ 9-5	金属的結合能	314
	参考文献	320
第十章	电导理論	322
§ 10-1	电子在晶体中的散射机构	322
§ 10-2	电导温度关系的簡單理論	326
§ 10-3	平均自由时间的統計理論	329
§ 10-4	散射几率的微扰理論	335
§ 10-5	低温下金属的电导率	345
§ 10-6	不含过渡族元素的金属固溶体的电导	347
§ 10-7	过渡金属及其合金的电阻	352
	参考文献	357
附录		359
§ 1	晶面角的測定和晶体的投影	359
§ 2	利用劳厄背反射照相決定晶軸的方法	363
§ 3	范德瓦耳斯力的量子理論	366
§ 4	晶体中原子振动的正則坐标和正則頻率	368
§ 5	平面形变的应力函数 χ	377
§ 6	晶体的彈性系数	381
§ 7	順磁性的經典理論	384
§ 8	正变化平面波法	385

§ 9 交換能的計算.....	387
§ 10 元素周期表	391
§ 11 几个常見的物理常数	392
习題.....	394
本书参考书目.....	400
人名索引.....	401

緒 論

固体物理学的主要研究内容是固体材料的内部机构，如材料结构及其中电子、原子和各种缺陷的运动规律等。固体可以分为晶体和非晶体两大类。固体物理学的主要研究对象是晶体，它的主要特性是其中原子或分子的有规则的排列。近十余年来，固体物理学已发展成为物理学中一门独立的综合性学科，同现代尖端技术的发展有非常密切的联系。

晶体在自然界的分布极广，其中有外形高度对称的单晶体，例如水晶、岩盐等，也有由许多微细单晶体组成的多晶结构，例如各种金属。人们在长期改造自然的实践过程中，不仅利用了这些固体材料作出各种的工具，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。在研究的过程中，更发现晶体外形的对称性和其他物理性质之间有一定联系，例如晶体物理性质的各向异性和外形的对称性有关，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。十八世纪阿羽依在研究方解石解理性时，发现晶体在劈裂过程中，解理的方位不变，而且劈裂后，方解石的小晶体同原来的晶体形状相同，因此认为晶体是由一些坚实的、相同的、平行六面体形的小基石，有规则地重复堆集而成的。在这个基本上能反映晶体周期性特点的概念的基础上，十九世纪中叶布喇菲发展了空

間点陣，概括了晶格周期性的特征。經過对晶体外形的大量实验研究，到十九世紀末叶，費多洛夫、熊夫利、巴罗等独立地发展了关于晶体微觀几何結構的理論体系，为进一步研究晶体結構的規律提供了理論依据。

在探索晶体外形和内部結構的規律性的同时，人們也对晶体的各种物理性质进行了研究。根据所积累的大量实验事实，总结了若干重要的經驗規律，例如关于晶体比热的杜隆-珀替定律，关于金属导热和导电性质的魏德曼-佛兰茲定律。为了进一步了解这些經驗規律的实质，出現了一些学說，例如特魯德的金属自由电子論等。

本世紀初，近代物理学飞跃发展，使人們对固体的認識进入了一个新的阶段。随着上世紀末X射綫的發現，人类获得了直接窺探晶体内部結構的工具。1912年，劳厄首先指出晶体可以作为X射綫的衍射光栅。通过大量实验工作和数据分析，对晶体結構有了較深入的了解，也証實了空間群理論。这是新发展的一個方面。另一方面，量子理論的發現，使人們能更深入和比較正确地描述晶体内部微觀粒子的运动过程，例如爱因斯坦用量子化的概念研究晶格振动。在特魯德和洛倫茲的金属自由电子論的基础上，索末菲发展了固体量子論，为后来对晶体中电子运动过程的研究，作出了重大的貢獻。二十多年前，出現了大量的关于晶体中电子能量状态、电子运动規律以及晶体中原子的热运动和热缺陷的研究工作。人們对固体的認識，开始由表面到内部，由宏观到微觀，由定性到定量，有了一个飞跃发展。

虽然从十八世紀到本世紀三十年代，关于固体的研究工作有了显著的进展，但是固体物理学发展成为一个受到重視的学科却还是近十余年的事。在这里，生产发展和軍事国防的需要，以及其他学科的发展，对固体物理学的发展，起了很大的推动作用。无綫

电电子学、自动控制、原子能技术、噴气技术等迅速发展,使生产面貌不断改觀,也对固体材料和器件提出了新的要求。例如高速飞行、火箭導彈、原子反应堆等需要耐高温、耐輻射、强度高、质地輕的合金材料,使得过去人們不太熟悉的稀土金属鈦、鋳、鉬、銕等成为重要的研究对象。为了获得高純度、高熔点的金属,也相应地发展了真空感应熔炼等制备技术。又如超快速、超小型电子計算技术、微波低噪音放大、紅外探測等对固体元件也提出了新的要求,促使人們逐步利用固体内部电子运动的复杂規律,发展制备材料和器件的新工艺,制出了新的元件,例如半导体器件、半导体固体电路、固体量子放大器、鉄氧体元件、磁膜、鉄电体元件、超导体的冷子管和續流管等。这些新器件的使用,又进一步促进了国防及国民經济中尖端技术的蓬勃发展。

固体物理学、尖端技术和其他自然科学的发展的相互推动,相輔相成的作用,反映在上述的固体新材料和新元件的发现和使用上。新技术和其他学科的发展,还为固体物理学提供了有利的研究条件。在原子能技术和磁学研究的相互推动下所发展的强磁場技术,被用来研究固体内部电子在磁場作用下运动的規律,原子能技术发展所提供的放射性同位素及中子射綫,是研究固体性质的重要近代工具。火箭技术、同位素分离、对大量液氫和液氮的要求,促进了液化技术的发展。液氫、液氮的能够大量供应,为广泛地在低温下探索固体内部的复杂規律提供了有利条件,使半导体、磁性材料、超导体、順磁共振、核磁共振等研究工作更加深入,新現象不断涌現。微波技术的发展也是如此,例如晶体二极管、微波鉄氧体、固体量子放大器等等本来是根据微波檢波、傳輸、低噪声放大的需要所发展的元件,但也为固体物理学的研究开辟了嶄新的領域。順磁、逆磁、鉄磁、鉄氧体等共振的研究,使人們更加深入地了解晶体内部电子的能态和运动規律。对半导体的磁共振研究使人

們对杂质、缺陷的互作用以及表面的性质的認識深化。新現象的發現和新規律的揭示，又进一步提供了制成新器件的可能性和发展新材料的途徑。总之，新理論和新技术的相互孕育，相互促进，不断地丰富了固体物理学的研究內容，深入地揭示了固体内部的奥秘，也进一步促使了电子学技术、計算技术、自动化技术等固体元件化。

目前固体物理学的研究范围极广，不仅研究高純度的完整晶体，也研究杂质、缺陷对金属、半导体和其他固体材料性能的影响；不仅深入探索金属、半导体、磁性物质、电介质、发光材料等在一般条件下的各种性质，也深入探索这些材料在超高压、低温、强磁場、强电場等特殊条件下的各种現象；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論。固体物理学同时也負担起許多重要的理論課題，例如超导理論、平衡态与非平衡态理論等。随着生产及学科的发展，金属物理学、磁学、电介质物理学、結晶学等一些旧的領域，获得了新的生命力；同时也出現了半导体物理学、固体电子学等許多新的学科。这些新老学科的有机汇集和配合，使得固体物理学成为一門丰富多彩的綜合性学科。新器材、新工艺、新現象与新理論的探索，也就成为目前固体物理学研究工作的主流。

在研究客觀事物規律时，常需要对事物的某一个特殊过程、特殊的运动形态进行研究，或是从錯綜复杂的客体中，抓住主要矛盾，突出其主要的因素进行研究；同时，在自然科学的理論探索中，科学假說也是不可缺少的手段。恩格斯說：“只要自然科学在思維着，它的发展形式就是假說。一件新的事实被观察到了，它就使得过去用來說明和它同类的事实的方式不中用了。从这一瞬时起，就需要那种最初仅仅以有限数量的事实和观察为基础的新的說明方式了。更进一步的实验材料便会洗清这些假說，取消一些，修正另一

些，直到最后建立起一个純粹化的定律。如果我們要等待建立定律的材料純粹化起来，那末这就等于說在此以前要停止思想的研究工作，而定律也就永远不会出现。^①”这段話詳細地說明了科学假設的意义。在固体物理学的研究中，也常用到上述方法。例如对金属的研究，抽象了电子共有化的概念，用单电子近似的方法，建立了能帶理論，比較成功地描述碱金属及元素半导体中电子的行为；对于晶格热振动的研究，建立了声子的概念以及有关理論，闡明了固体的低温比热；在研究物质的鉄磁性时，又重点的研究了电子自旋磁矩間的相互作用，建立了自旋波理論，闡明低温磁化强度随温度变化的規律；在超导的理論研究中，着重分析了电子和声子的相互作用，对超导現象有了初步了解；在研究晶体結構和对称性时，选择靜止的理想的周期性晶格作为研究对象，而在研究固体的比热、扩散、机械强度等現象时，又必須重点地对晶格热振动、热缺陷的运动及位錯进行研究。尽管在某种情况，我們只研究少量的因素，作出了一定的假設，但是必須随时注意到真实客体中各种因素的相互联系，必須使所作的假設在實踐中接受檢驗，尤其是通过大量的实验研究工作，使理論进一步得到修正，逐步完善起来，并能进一步指导实践。只有通过科学或生产的实践，才能在理論研究中既运用假說、近似，及将复杂客体簡化的研究手段，又能充分地注意到真实客体的复杂性，才不致簡單地、机械地运用研究結果，才能摆脱主观唯心主义观点和片面的、孤立的形而上学研究方法。因此，同研究其他自然科学一样，在固体物理学的研究中，必須掌握正确的观点和方法。

目前，許多国家，特別是社会主义国家，都非常注意固体物理学的发展。我国大跃进以来，固体物理学有了很大的进展，当然成

^① 恩格斯：“自然辯証法”，曹葆华、于光远譯，201頁，人民出版社，1956年版。重点是本书編者加的。

績还远不能适应形势对我们的要求,但是我国的固体物理科学工作者,在总路线的光辉照耀下,一定能在探索新器材和新工艺,以及揭示新的理论中,不断地作出贡献,为社会主义建设服务。

第一篇 晶格結構和缺陷

第一章 晶体結構和X射綫衍射

晶体^①在宏观上的基本特征是外形上的对称性，这正是組成晶体的粒子在内部規則地排列的反映。晶体的基本特征是晶格的周期性。本章首先概括一下晶体外形上的主要規律，并归納到粒子周期性的排列——空間点陣学說。然后，从晶格的周期性出发，阐述晶格結構^[1]中的一些基本的几何性质；最后再介紹利用X射綫揭示晶格結構的一些基本方法。

§ 1-1 晶体的外形和晶面角守恒定律

結晶体可以是天然的，也可由人工培养出来。晶态物质在适当条件下，能自发地发展成为一个凸多面体形的单晶体。圍成这样一个多面体的面称为晶面；晶面的交綫称为晶棱；晶棱的会集点称为顶点。发育良好的单晶体，外形上最显著的特征是晶面有規則的配置。一个理想完整的晶体，相当的晶面具有相同的面积（如图1-1的1、2、3面，又如 a 、 b 、 c 、 d 面）。

晶体常能沿某一个或某些具有一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是一些解理面。单晶体的另一显著的特征是它的晶面往往排列成带状：晶面的交綫互相平行，这些晶面的組合称为晶带（如图1-1中的 $a-1-c-2$ 面形成一个带）；而这些互相平行的晶棱

① 本章所討論的晶体，如未經指出，都指单晶体。

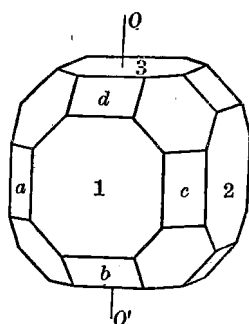
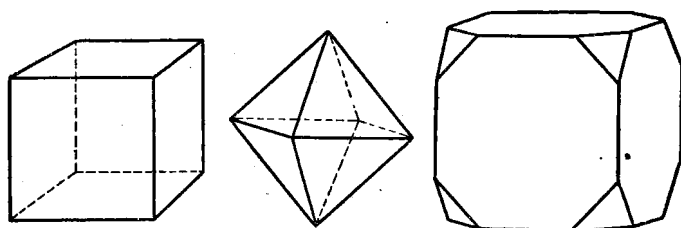


图 1-1 晶体外形图

共同的方向称为该晶带的带轴(如图 1-1 中 $O'O$ 表示带轴)。晶轴是重要的带轴, 对于晶轴的选取, 留在 § 1-7 说明。

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。

外界条件能使某一个或某一组晶面相对地变小, 或完全隐没。如图 1-2(b) 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, 是受结晶生长时外界条件影响的, 不是晶体品种的特征因素。



(a) 立方体

(b) 八面体

(c) 立方和八面混合体

图 1-2 氯化钠晶体的一些外形

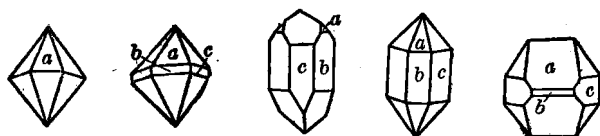


图 1-3 石英晶体的一些外形

那末晶体外形中, 有没有受内部结构决定, 而不受外界条件影响的主要因素存在呢? 这样的因素是有的, 晶面间的夹角就是晶