

· 近代物理学丛书 ·

固体物理学导论

黄波 主编



华南理工大学出版社

048/119 1 F021 66

·近代物理学丛书·

固体物理学导论

黄 波 (主编) 聂承昌 熊予莹

华南理工大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

固体物理学导论/黄波主编. ——广州:华南理工大学出版社, 1994. 9

ISBN 7-5623-0720-2

I. 固...

II. 黄...

III. 固体物理学

IV. O4

华南理工大学出版社出版发行

(广州 五山 邮码 510641)

华南师范大学印刷厂印装 广东省新华书店经销

1994年9月第1版 1994年9月第1次印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 11.375 字数: 296千

印数: 1-2000册

定价: 8.20元

前 言

固体物理是研究固体的结构和性质、固体内部粒子（原子、离子和电子等）之间的相互作用和运动规律的学科，是物理学的一个重要分支。由于固体是一种重要的物质结构形态，在各个科技领域和社会生产中大量应用着固体材料，所以固体物理与社会经济发展和科学技术发展有着极为密切的关系。固体物理学所阐明的基本原理是研制新型材料和新型固体器件的理论依据；固体物理学也是进一步学习许多专门化学科的理论基础。鉴于上述原因，固体物理学已成为综合大学和师范院校物理专业以及工科院校相关专业普遍开设的一门重要基础理论课程。

本书是编者多年在华南师大从事固体物理教学的基础上、应师范院校和工科院校的教学需要而编写的。以固体的物理性质为主线建立固体物理的学科体系，是本书的主要特点。为此，本书在讲述固体的形成和结构后，系统地论述了固体的力、热、电、光、磁、介电和超导等方面的性质，全书形成一个严密的整体。考虑到师范院校和工科院校的教学特点和教学时数的限制，本书力求突出重点，着重讲述物理图象和基本原理，尽可能避免冗长而繁琐的数学推导。在取材上除基本理论外，还包括某些固体材料及应用、固体学科新进展等方面的内容。本书有许多例题，这些例题与课文基本内容紧密结合，有助于加深对课文基本内容的理解和应用。例题可供堂上讲授，也可供学生自己阅读。书末附有基本习题。扩展性习题和各章思考题可参考《固体物理学问题和习题》一书（黄波、聂承昌编、国防工业出版社出版，1988）。

本书由黄波主编。参加编写的人员有：黄波（第一、二、三、八章），聂承昌（第四、五、六章）、熊予莹（第七、九章）。

在本书编写过程中，廖玄九教授提出过许多宝贵的意见并审阅了部分原稿，在此表示深切的感谢。

尽管本书在编写过程中多方采纳意见，尽力使之适合教学需要，但因编者水平有限，加之时间匆促，书中难免存在缺点和错误，敬请广大读者批评指正。

编者

一九九四年八月

目 录

第一章 固体的形成和结构	(1)
§ 1.1 原子间力和固体的形成	(1)
§ 1.2 晶体的宏观性质	(8)
§ 1.3 晶体的类型	(11)
§ 1.4 晶体的结构特征	(15)
§ 1.5 典型的晶体结构	(18)
§ 1.6 晶向 晶面	(24)
§ 1.7 晶体的对称性	(29)
§ 1.8 倒格子和布里渊区	(37)
§ 1.9 晶体的 X 射线衍射	(48)
第二章 固体的力学性质	(54)
§ 2.1 晶格能	(54)
§ 2.2 晶体的抗张强度和体积模量	(58)
§ 2.3 晶体的弹性和范性	(64)
§ 2.4 晶体的切变强度 位错	(70)
§ 2.5 晶体的硬度和解理性	(75)
第三章 固体的原子热振动和热性质	(79)
§ 3.1 单原子晶格的振动	(79)
§ 3.2 双原子晶格的振动	(93)
§ 3.3 晶格振动能 声子	(100)
§ 3.4 固体热容	(104)

§ 3.5	固体的热膨胀	(115)
§ 3.6	固体的热传导	(120)
§ 3.7	晶体的热缺陷	(124)
第四章	固体中电子的能量状态	(129)
§ 4.1	晶体中的势场和电子的共有化运动	(129)
§ 4.2	金属势阱中的电子	(134)
§ 4.3	周期势场中的电子 布洛赫波	(145)
§ 4.4	弱束缚电子	(152)
§ 4.5	紧束缚电子	(160)
§ 4.6	晶体电子的速度 有效质量	(169)
第五章	固体的电学性质	(177)
§ 5.1	导体、绝缘体和半导体的导电性	(177)
§ 5.2	金属的能带结构	(184)
§ 5.3	金属导电的简单理论	(187)
§ 5.4	散射机构与金属电阻率	(193)
§ 5.5	半导体的电导率	(199)
§ 5.6	半导体的霍耳效应	(210)
§ 5.7	P-N 结和异质结	(218)
§ 5.8	半导体超晶格	(227)
第六章	固体的光学性质	(231)
§ 6.1	固体的光吸收	(231)
§ 6.2	光电导和光生伏特	(236)
§ 6.3	固体的光发射	(242)
§ 6.4	光致发光和电致发光	(247)

第七章 固体的磁性和磁共振	(255)
§ 7.1 固体的磁性及其起源	(255)
§ 7.2 逆磁性和顺磁性	(265)
§ 7.3 顺磁共振和量子放大器	(275)
§ 7.4 铁磁性和亚铁磁性	(278)
§ 7.5 磁性材料及其应用	(285)
第八章 固体的介电性	(290)
§ 8.1 介质极化的宏观现象	(290)
§ 8.2 极化的微观机制	(292)
§ 8.3 极化的有效场	(299)
§ 8.4 交变电场中的电介质	(303)
§ 8.5 固体介质的压电性、热电性和铁电性	(310)
第九章 固体的超导电性	(317)
§ 9.1 超导体的基本特性	(317)
§ 9.2 超导电性的微观理论	(326)
§ 9.3 超导隧道效应	(333)
§ 9.4 超导材料及其应用	(340)
常见物理常数.....	(348)
习题.....	(349)

第一章 固体的形成和结构

固体是一种由大量原子（离子、分子）或原子团（离子团）组成的结构稳定的物质形态。按其结构特征，可以分为晶体和非晶体。晶体的基本特征是组成粒子（原子、离子或分子）的排列具有周期性，即具有长程有序；非晶体的组成粒子的排列没有周期性，只在几个原子间距的小区域（约 $1.0\text{--}1.5\text{nm}$ ）内具有某些有序性，称为短程有序。固体物理学的主要研究对象是晶体，以后提到固体时一般指晶体。

固体的各种物理性质都与其组成粒子的相互作用及其结构有关。本章将首先讨论固体的原子间力和固体的形成、晶体的性质及其类型，然后讨论固体结构的周期性和对称性、倒格子和布里渊区，最后简单介绍晶体的 X 射线衍射。

§ 1.1 原子间力和固体的形成

固体是有一定形状和体积的凝聚态。物质能够以固态存在，是由于其组成粒子（原子、离子或分子）间存在很强的相互作用力。这种力就是使大量组成粒子凝聚成固体的结合力。

固体中粒子之间的相互作用力包括两种类型：引力和斥力。前者使各组成粒子凝集在一起，防止它们离散；后者阻止各组成粒子无限靠近，以保持一定的体积。当引力与斥力相等时，物质便以稳定的固态存在。

组成固体的粒子间的引力有库仑引力、交换相互作用力和范德

瓦耳斯力。

(一) 库仑引力

两个带异号电荷的离子间的力便是熟知的库仑引力。例如，当碱金属原子和卤族元素的原子靠近时，电子从碱金属原子转移到卤族元素的原子上，结果两个原子分别成为正、负离子。两离子可通过它们之间的库仑引力互相结合起来。库仑引力的势能为

$$u_c = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-1)$$

式中 r ——两离子间的距离；

z_1 和 z_2 ——两个离子的价数；

e ——电子电荷；

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 为真空电容率。

上式表明，两个带异号电荷的离子之间的引力与 r^2 成反比，库仑引力是一种长程力。

(二) 交换相互作用力

这是中性原子靠近时因交换价电子而出现的一种力。两个氢原子结合成氢分子时便靠这种力。设两个氢原子 a 和 b 处于孤立状态时的电子波函数分别为 ψ_a 和 ψ_b (图 1-1a)，基态的能量为 E_0 ，则由两个孤立氢原子构成的系统的能量为 $2E_0$ 。氢原子有一个 $1s$ 电子，自旋可取两个可能的方向之一。如两个氢原子中电子的自旋是反平行的，则当它们靠近到大约 0.2nm 的距离时，原来属于各自原子核的电子云出现显著的重叠。这表示两个电子不再完全属于各自的原子核，相当于出现电子交换。当两原子进一步靠近时，将出现一个新的状态 ψ (图 1-1b)。新状态的特征是系统中的两个电子同时属于两原子核，即两个氢原子共有它们两个自旋相反的价电子。两个电子为两个原子共有时，不但电子云密度分布发生变化 (两核之间的空间有显著的电子云)，而且系统的能量也发生改变。量子力学计算表明，由空间上相距很近的两个氢原子

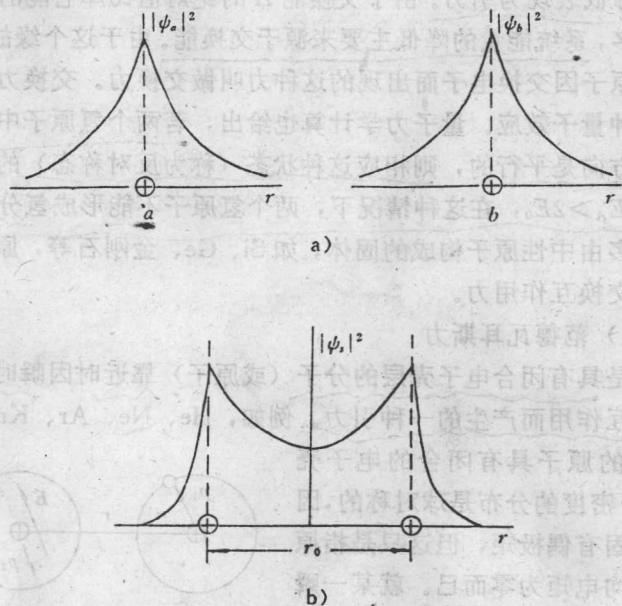


图 1-1 两个氢原子系统的电子密度分布

所构成的系统的能量,在两原子中电子自旋方向反平行的情况下,可表示为

$$E_s = 2E_0 + \frac{K + A}{1 + J^2} \quad (1-2)$$

式中 $2E_0$ 为两个孤立氢原子基态的总能量。 K 为库仑积分,代表两个氢原子之间的静电相互作用能(库仑能), $K < 0$ 。 A 为交换积分,代表两个原子因交换电子而出现的交换相互作用能(交换能), $A < 0$, 且 $|A| \gg |K|$ 。 J 称为重叠积分,其取值为 $0 \leq J \leq 1$ 。

对应能量 E_s 的态称为对称态。因为 K 和 A 均为负值且 $J \ll 1$, 对称态下系统的能量小于两孤立原子系统的能量,即

$$E_s < 2E_0 \quad (1-3)$$

能量的降低表现为引力。由于交换能 A 的绝对值比库仑能的绝对值大得多，系统能量的降低主要来源于交换能。由于这个缘故，两个中性原子因交换电子而出现的这种力叫做交换力。交换力的出现是一种量子效应。量子力学计算也给出，若两个氢原子中电子的自旋方向是平行的，则相应这种状态（称为反对称态）的系统能量 $E_A > 2E_0$ ，在这种情况下，两个氢原子不能形成氢分子。

许多由中性原子构成的固体，如 Si、Ge、金刚石等，原子间都存在交换相互作用力。

(三) 范德瓦耳斯力

这是具有闭合电子壳层的分子（或原子）靠近时因瞬时偶极距的相互作用而产生的一种引力。例如，He、Ne、Ar、Kr 等惰性元素的原子具有闭合的电子壳层，电子密度的分布是球对称的，因而没有固有偶极矩，但这只是指原子的平均电矩为零而已。就某一瞬间来说，电子占据空间中某一特定位置，原子的正负电荷中心不重合，它仍具有瞬时偶极矩。考虑图 1-2

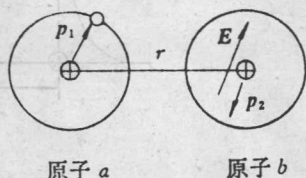


图 1-2 瞬时偶极矩的相互作用

所示的情形。设原子 a 在某一瞬间具有图中所示的偶极矩 p_1 ，它将在相距为 r 的相邻原子 b 处产生电场 E 。按照电磁学， $E \propto p_1/r^3$ 。在此电场作用下，原子 b 感生一偶极矩

$$p_2 = \alpha E \quad (1-4)$$

式中 α 为原子的极化率。感生偶极矩 p_2 在电场 E 中的势能为

$$u_d = -p_2 \cdot E \propto -\frac{\alpha p_1^2}{r^6} \quad (1-5)$$

这个势能为负值，它相当于一引力。偶极矩 p_1 及其感生偶极矩 p_2 都是随时间改变的瞬时偶极矩， u_d 为这两个瞬时偶极矩的相互作用能。虽然 p_1 的平均值为零，但 p_1^2 的平均值不会为零，这说明两

个瞬时偶极矩间确实存在引力。由式(1-5)可以看出，这种力与 r^{-7} 成正比，因而随距离的增加下降得很快，其作用范围仅约几个Å，所以这是一种短程力。

范德瓦耳斯(Van der Waals)为了解释实际气体的状态方程，于1873年最早提出中性分子间存在着相互作用力，后人称之为范德瓦耳斯力。这种力的物理本质只是在后来的研究中才逐渐被弄清楚。上述这种具有闭合电子壳层的原子或分子之间瞬时偶极矩的相互作用而产生的引力，是范德瓦耳斯力的起源之一。因它于1930年首先为伦敦(London)所阐明，所以这种力又称为伦敦力或色散力，这是普遍存在于分子或原子间的一种力。从以上讨论还可以看出，如果组成固体的粒子是具有固有偶极矩的分子，则分子间的相互作用力除上述的色散力外，还可以存在固有偶极矩间的相互作用力以及固有偶极矩与其感生的偶极矩间的相互作用力，前者叫做葛生(Keesom)力，后者叫做德拜(Debye)力。这两种力也属于范德瓦耳斯力的范畴，并且也有随 r^{-7} 成反比的变化关系。不过它们比色散力一般要小。色散力在范德瓦耳斯力中起主要作用。

上面所述的各种引力，可使原子(离子、分子)凝聚形成固体。但是，要保持固体有稳定结构，其组成粒子间除引力外，还要有斥力。虽然对于不同的固体，使组成粒子凝聚的引力往往不相同，但斥力的起源却很相似。斥力的起源主要来自两个方面：

(一)核间斥力，即带正电荷的原子核间的排斥作用力。这种斥力的大小与核间距离及核被电子壳层屏蔽的程度有关。具体分析给出核间斥力势能

$$\underline{u_{r1} \propto e^{-r/a_0}} \quad (1-6)$$

式中 r 为核间距离； $a_0 = 5.29 \times 10^{-11} \text{m}$ 为玻尔半径。核间斥力只是在轻原子聚合到很近距离时才起主要作用。对轻原子来说，内部的电子壳层对核的屏蔽作用较弱。

(二) 重叠斥力, 即当两个原子靠近到其闭合电子壳层互相重叠时, 由于泡利 (Pauli) 不相容原理引起的把电子推向高能状态的作用力。例如, 具有闭合 $3p$ 壳层的氯离子和闭合 $2p$ 壳层的钠离子靠近至 $3p$ 壳层和 $2p$ 壳层重叠时, 每一壳层的电子数开始超过泡利不相容原理所允许的值, 某些电子将被迫推向更高的能级, 例如, $3d$ 或 $4s$ 能级, 这将导致系统能量的增加。能量的增加表现为斥力。量子力学计算得出, 这种斥力势能 u_{r2} 与两原子 (或离子) 间的距离 r 也有指数依赖关系

$$u_{r2} \propto e^{-r/\rho} \quad (1-7)$$

这里 ρ 为一由实验确定的常数。

由式 (1-6) 和 (1-7) 可知, 斥力势能对原子间的距离有指数关系。历史上, 玻恩 (Born) 曾假定斥力势能可写成如下形式,

$$\text{一般分析} \quad u_{rb} = \frac{b}{r^n} \quad (1-8)$$

式中 b 和 n 为常数, 可由实验确定。理论和实验表明, 指数形式的斥力势能更能精确地描述斥力随 r 减小而陡峻上升的特点, 并且比式 (1-8) 更符合实验结果, 但因式 (1-8) 比较简单, 因而在一般分析中常被采用。

不论将固体原子 (或离子) 凝聚起来的引力属于哪种类型, 引力势能都可写成 $-a/r^m$ 的形式, 而斥力势能可有指数函数和幂函数两种形式。于是固体中两原子 (或离子) 间的相互作用势能可写成

$$u = -\frac{a}{r^m} + ce^{-r/\rho} \quad (1-9)$$

或

$$u = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n} \quad (1-10)$$

其中 r 为原子间距, m, n 为正常数, 其值随力的类型而异。两原

子（或离子）间的相互作用力 f 可根据

$$f = - \frac{\partial u}{\partial r} \quad (1-11a)$$

求出。图 1-3 给出原子间的相互作用力和相互作用能随原子间距变化的一般形式。在平衡原子间距 r_0 下，引力和斥力互相抵消，合力为零，相互作用能具有最小值 u_0 。当 $r < r_0$ 时，斥力大于引力；当 $r > r_0$ 时，引力大于斥力。图中 r_m 是有效引力最大时两原子间的距离：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial r} \right)_{r_m} = - \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r_m} = 0 \quad (1-11b)$$

当 $r > r_m$ 时两原子会离散。 r_m 相应于势能曲线的转折点。

应当指出的是，只有斥力势能项指数 n 大于引力势能项指数 m 时，势能曲线才出现极小值，才有稳定平衡状态。如果 $m > n$ ，则不会有稳定平衡状态出现。

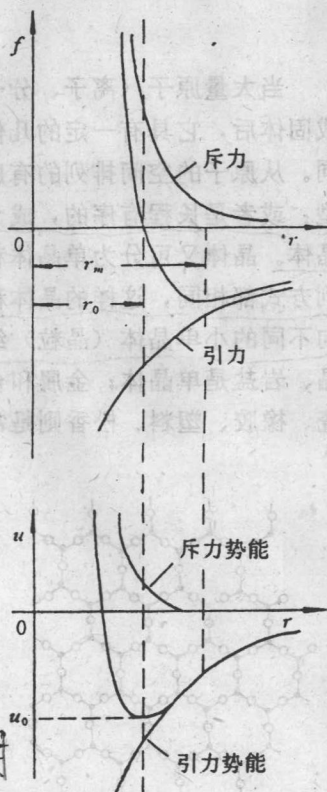


图 1-3 原子相互作用力和相互作用能

固体是由大量原子（离子、分子）组成的。引力与斥力作用存在于任何两个组成粒子之间。原子互相靠近聚合成固体时，起初是引力起主要作用。只当各原子彼此间靠近到很近的距离时，斥

力才起主要作用。在某个结构形态下，系统的能量最低，则固体便处于平衡状态并保持稳定的结构。

§ 1.2 晶体的宏观性质

当大量原子（离子、分子）以上节所述的各种类型的力结合成固体后，它具有一定的几何结构。不同的固体，其几何结构不同。从原子的空间排列的有序性上看，固体的结构形态有两种类型：或者是长程有序的，成为晶体；或者是长程无序的，成为非晶体。晶体又可分为单晶体和多晶体。如果整个晶体中原子的排列方式都相同，这样的晶体称为单晶体。如果整个晶体由许多取向不同的小单晶体（晶粒）组成，则称为多晶体。例如，天然水晶、岩盐是单晶体；金属和合金材料一般是多晶体；而玻璃、陶瓷、橡胶、塑料、松香则是常见的非晶体。举个例子，石英晶体

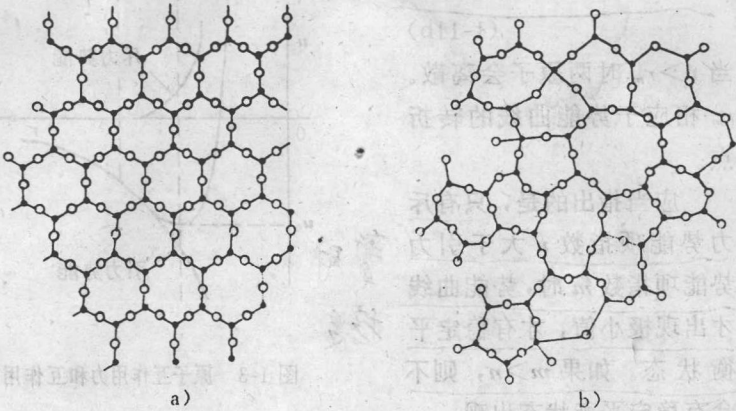


图 1-4 石英晶体 a) 和石英玻璃 b) 微观结构的平面投影示意图

和石英玻璃都是 SiO_2 组成的，图 1-4 是两者内部微观结构的平面投影。由图可知，石英晶体的结构具有整体的长程序，而石英玻璃只具有局部的短程序。

要指出的是，晶体除天然的外，不但可通过人工生长获得，而且对于同一物质还可应用不同的生长工艺来获得不同的晶类。例如，最重要的半导体材料硅，既有多晶硅、单晶硅，也有非晶硅。高纯的单晶硅广泛用于制造半导体器件和集成电路。固体激光器中的红宝石、晶体振荡器中的石英等也是人工生长的单晶材料。

对于单晶体来说，除了具有规则的、常呈现多面体的外形外，还具有下列重要特性：

1. 确定的熔点

晶体具有确定的熔点。如

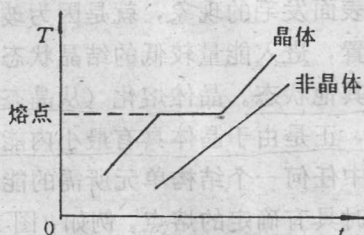


图 1-5 固体的熔解曲线

图 1-5 所示，将晶体加热，当达到一定温度时，即使继续加热，它的温度也不上升，只当全部熔化后，温度才上升，即存在着确定的熔点。例如，石英晶体的熔点为 1470°C ，硅单晶的熔点为 1420°C 。非晶体则没有一定的熔点。将非晶体加热，起初开始软化，然后随温度的上升逐渐转化为液态。在加热过程中，物体的温度是连续变化的。

2. 物理性质各向异性

比如晶体的硬度、弹性模量、热导率、热膨胀系数、电阻率、对光线的折射率等，都与观测的方向有关。晶体存在解理面（晶体在定向机械力作用下自然开裂的晶面）就是它在不同方向上有不同的力学性质的一个证明。一般说来，非晶体的物理性质是各向同性的。

3. 对称性

晶体具有经过某些操作后，其特征规则外形和物理性质能完