

材料科学与工程系列

固体物理

Solid State Physics

韦 丹 著



清华大学出版社

材料科学与工程系列

固体物理

Solid State Physics

韦 丹 著

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

作为一本简明的固体物理教材,作者力图从原创的科学家的思想出发,介绍固体物理学中主要的概念、实验和理论,其中包括了固体物理学史、化学键与晶体形成、固体结构、晶格振动和固体热性质、固体电子理论、固体的电性质(输运过程)、固体的磁性、固体的介电性质和光学性质等内容,本书适合于涉及电子、器件与材料专业的本科学或研究生学习。

版权所有,翻印必究。

本书封面贴有清华大学出版社激光防伪标签,无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

固体物理/韦丹著. —北京:清华大学出版社,2003

(材料科学与工程系列)

ISBN 7-302-06339-7

I. 固… II. 韦… III. 固体物理学 IV. O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 009502 号

出 版 者:清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.com.cn>

责任编辑:宋成斌

印 刷 者:北京市清华园胶印厂

发 行 者:新华书店总店北京发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:15.5 字数:293 千字

版 次:2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月第 1 次印刷

书 号:ISBN 7-302-06339-7/O·299

印 数:0001~3000

定 价:28.00 元

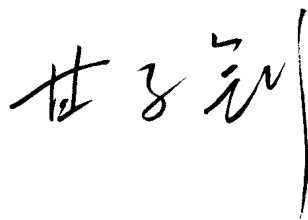
为韦丹著《固体物理》序

20 世纪 40 年代 Seitz 出版了“现代固体理论”(F. Seitz : “The Modern Theory of Solids”)这本书,开始在大学里设立固体物理这门课程。20 世纪 50 年代初,黄昆教授在北京大学,程开甲教授在南京大学率先在我国在大学物理专业本科开设固体物理课程。近五十年过去了,现在我国不仅是物理类专业,而且电子学、材料科学类等许多专业都开设了这门课程。最根本的原因,是这门课程涉及的内容,在当代科学技术中太重要了,如果没有这些学科领域的发展,近七十年来人类社会经历的空前重大的科技进步是完全不可能的。现在,不仅是物理学工作者,许多部门的科技工作者都把固体物理这门课程涉及的内容作为必备的基础知识。

近几十年,固体物理这门学科也有很大的发展。从学科的对象来说,已经从主要是围绕具有晶体构造的固体扩展到包括无序体系、非晶态、液晶态、液态、高分子……,以至多种物相构成的更复杂的系统。所以,从 20 世纪 70 年代开始,在学术刊物上逐渐用“凝聚态物理”这个名词代替“固体物理”来概括物理学中这个领域。但是,毫无疑问,原来用固体物理概括的这部分内容仍是凝聚态物理的主体。对大多数科技人员说,固体物理这部分内容作为基础知识来要求是更为恰当的。从学科发展来说,这部分内容也继续是一些当前十分热门、正在不断出现新的进展的领域。

韦丹教授本人曾经在微磁学、计算磁学上做过深入的研究工作,对固体物理的工业应用有所体会,这几年又一直在清华大学工作,这本书是她在材料、电子系任教时使用的教材基础上编著的。内容上注意反映最新的学科发展和当前应用科学的需要,同时也比较充分地考虑了打好基础,以便学生具有将来进一步学习和发展的要求;叙述上尽可能简明扼要,突出物理概念和物理图像,不过多停留在数学推导;的确,这是一本较好的固体物理教材。对要学习固体物理这门课

程的大学生和研究生,对在工作中感到要了解固体物理知识的各类专业的科技工作者,这本书会是很有用的。

A handwritten signature in black ink, reading '高志毅' (Gao Zhiyi), with a long vertical stroke extending downwards from the right side.

北京大学物理学院

2002 年 11 月

作者自序

从 1997 年开始,作者在清华大学材料系、电子系教授固体物理课。1997 年春夏,花了半年时间写了最初的手稿,那只是类似讲课提纲的文本。此后几乎每年都讲固体物理课,每年增加些内容,同时对讲义做修改。现在有了电子文本以后,修改还是比较方便的——除了有一次丢失了最重要的固体电子理论一章的电子文件,只能把所有公式重新敲了一次。

写这本《简明固体物理》的初衷,是我在美国读凝聚态物理理论的博士时候,发现以前在国内学习的固体物理知识有时候用不上。在那里,凝聚态方面的教授经常挂在嘴边的一些名词,比如说“中子衍射”为何物,我根本就没有概念。究其然,是因为原来国内物理学的本科高年级课程着重理论的讲述,而没有把某个物理理论与相关实验手段、实验验证结合起来讲。

所以,在写讲稿之初,我就注意把固体物理的传统理论,和历史上对固体物理学的发展有重要作用的相关实验结合起来讲。这些实验和理论结合,对凝聚态物理、电子学、材料学、衍射学的学科发展,甚至对整个信息电子类器件工业的发展,都有重要的作用。

在结合理论和实验讲述的过程中,我受到工作所在的清华大学材料系的学术影响,从原来注重晶格结构、晶体电性质的固体物理学讲授方法,转向更全面的对固体的理解:包括对电磁声光热等各项固体基本性质的第一性原理解释、也包括对有序固体和无序固体结构的全面理解。这里我要感谢我的同事袁俊教授和章晓中教授,与他们的讨论使我获益良多。

从 2001 年秋天起,承蒙清华大学出版社的宋成斌先生约稿,我开始把我的固体物理讲稿写成正式的书。前后一共写了 8 个月左右。在此成稿的过程中,我注意仔细考察了固体物理整个的体系中每一个重要的理论概念或者是实验的学术源流。这样,写到后来,发现固体物理学的建立,与原子物理、量子论、量子力学、量子统计、电子学的建立都有密切不可分割的关系,这也正是 20 世纪物理学大发展的一个缩影。由此我想到,原来把各门物理学课程严格分割,不讲述相互之间关系的教学体系,是有问题的,学生无法体会到整个物理学的理论、实验、对自然界规律的理解、工业应用都是处在相关的体系中,而这正是对物理学能有比较全面的理解和把握的关键。

最后,我想感谢我的丈夫刘川。没有他的影响,我想我今日对物理学的兴趣不会达到这样的程度,也许做一个信息电子工业的工程师就很满足了。这本书是为对凝聚态物理、材料学、半导体学等感兴趣的学生写的,也是为他写的。

韦 丹

清华大学材料科学与工程系

2002年9月23日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 人类对固体的研究历史	1
1.2 自然界中的固体及固体物理学	4
本章参考书	7
第 2 章 化学键与晶体形成	8
2.1 离子键和离子晶体	11
2.2 共价键和共价晶体	14
2.3 金属键和典型金属	15
2.4 原子、分子固体	16
本章参考书	18
附录 团簇电荷的偶极相互作用	19
习题	19
第 3 章 固体结构	21
3.1 晶体的几何描述	21
3.2 对称性与晶格结构的分类	25
3.2.1 由二维晶格的对称性推导二维布喇菲点阵的分类	27
3.2.2 三维晶格中布喇菲点阵的分类和点群符号	29
3.3 晶体结构的形成	33
3.3.1 金属和元素晶体的结构	33
3.3.2 泡林规则和离子晶体的结构	35
3.4 倒易点阵与布里渊区	39
3.4.1 倒易点阵	40
3.4.2 布里渊区	42
3.5 晶格结构测定与衍射	44
3.5.1 X 射线衍射、电子衍射与中子衍射	46
3.5.2 衍射理论	50

固体物理

3.6 非晶体和准晶体的结构·····	58
3.7 软性凝聚体:液晶和凝胶的结构·····	64
本章参考书·····	71
习题·····	72

第4章 晶格振动和固体热性质····· 74

4.1 固体中热现象的研究历史·····	74
4.2 晶格动力学·····	76
4.2.1 晶格振动与声子·····	76
4.2.2 声学支和光学支的色散关系·····	82
4.2.3 声子能谱的测定·····	86
4.3 固体热性质·····	89
4.3.1 固体比热容的爱因斯坦模型·····	91
4.3.2 固体比热容的德拜模型·····	93
本章参考书·····	99
习题·····	99

第5章 固体电子理论····· 100

5.1 传统电子导电理论:德鲁德模型·····	101
5.2 自由电子费密气体:索末菲模型·····	108
5.3 自由电子模型的局限性·····	115
5.4 布洛赫能带理论·····	116
5.5 能带的计算·····	120
5.5.1 紧束缚近似·····	122
5.5.2 弱晶格势近似·····	125
5.6 能带电子的准经典近似和有效质量·····	127
5.7 金属中的费密面·····	130
5.7.1 碱金属·····	130
5.7.2 贵金属·····	131
5.7.3 二价金属·····	131
本章参考书·····	131
习题·····	132

第 6 章 固体的电性质：输运过程	134
6.1 能带电子的输运过程、导体	134
6.1.1 能带电子的非平衡量子统计、固体按电性质分类	135
6.1.2 导体的直流电导率和热导率	138
6.2 半导体	140
6.2.1 半导体的特性	140
6.2.2 载流子的浓度和迁移率	145
6.2.3 p-n 结, 半导体-金属结, MOS 晶体管和半导体超晶格	154
6.3 超导体	163
6.3.1 传统超导体和高温超导体的特性	163
6.3.2 BCS 理论及其局限性	169
本章参考书	173
习题	173
第 7 章 固体的磁性	178
7.1 原子磁矩的量子力学根源	178
7.2 抗磁性与顺磁性	182
7.2.1 抗磁性	182
7.2.2 顺磁性	183
7.2.3 传导电子的泡利顺磁性	185
7.3 铁磁性与反铁磁性	185
7.3.1 铁磁体和亚铁磁体	185
7.3.2 反铁磁体	190
7.3.3 铁磁性和反铁磁性的量子力学解释：海森堡模型	190
7.4 中子的磁性衍射和自旋波	192
7.4.1 顺磁体的中子磁性衍射	193
7.4.2 铁磁体和反铁磁体的中子磁性衍射	193
7.4.3 中子的非弹性磁性衍射：自旋波能谱的测量	194
7.4.4 自旋波对铁磁体比热容的贡献	194
7.5 核磁共振和电子自旋共振	195
本章参考书	196
附录 朗道磁矢量势和洛伦兹力	197
习题	198

第 8 章 固体的介电性质和光学性质	199
8.1 电极化过程	200
8.2 介电击穿、压电体和铁电体	206
8.3 光在固体中的传播	210
8.4 固体的发光机制	214
本章参考书	216
习题	216
正文索引(按照第一个字的汉语拼音排列)	218
附录 A 物理学常数及单位制换算	233
附录 B 化学元素英文名称与符号一览表及化学元素周期表	234

第 1 章 绪 论

1.1 人类对固体的研究历史

固体结构的基础是晶体的原子结构和电子结构。人类对固体结构的研究可以说是源远流长。第一个提出“万物是由什么构成的？”这个哲学问题的，是古希腊的一个城市米利都(Miletus)的泰勒斯(Thales)。当时希腊本土为多立克人占领，称为希腊本土文化的黑暗期。很多有知识的希腊人，逃到了小亚细亚，也就是在地中海的东北岸，现在的土耳其境内。著名的希腊文化的源头荷马史诗就是在小亚细亚写成的。米利都是小亚细亚最重要的希腊城邦之一。

“万物是由什么构成的？”这个问题的提出，标志着人类自然哲学思考的开始。时间离现在大约有 3000 年了。从此以后，为了回答这个“万物是由什么构成的？”问题，无数有智慧的人思考并且给出了自己的答案。当时泰勒斯给的第一个答案是很简单的，他居住在大海之滨，每天看到海洋和云气的变换，于是，他回答说：“万物都是由水聚散而成的。水蒸腾就是空气，空气凝结为水和各种固体，但是万物的本质是水。”

在泰勒斯之后，古希腊人对这个问题给出过各种各样的答案。比如，阿那克西曼德(Anaximander)说：“万物是由无限的原始物质构成的。”阿那克西美尼(Anaximenes)说：“万物由空气聚散而成。”公元前 510 年，希腊文化进入盛期。希腊城邦以弗所的哲学家赫拉克里特(Heraclitus)认为：“万物的本源为火，而且万物在流转之中。”赫拉克里特提出过对立统一的概念，提出过“人不能两次跨入同一条河流”。埃姆毕多克拉斯(Empedocles)在总结了前人的哲学概念以后，提出了古希腊最流行的四元素说：“万物由水、空气、火、土组成。”

在中国历史上，战国时期的邹衡也提出过“五行说”，他认为“宇宙是由金、木、水、火、土五种元素构成的”。不过，中国哲学对宇宙的看法远不止这些，还常用阴阳八卦说来解释自然现象的万千变化。五行说以及类似的思想方法一直没有占据主导地位。

在公元前 450 年，埃利亚(Elea)的巴门尼德(Parmennides)提出：“宇宙是永远不变的基本粒子，像一个实心球，这个实心球是永远不变的基本粒子，是永恒



图 1.1 古希腊罗德岛阿波罗巨像^[4]

存在的。”这个著名的实心球,后来被称为“巴门尼德球”,其要点在于永恒不变。差不多在同一时期,雅典的哲学家阿那克萨哥拉(Anaxagora)提出:“物质是无限可分的。”巴门尼德和阿那克萨哥拉的观点,看上去是互相矛盾的,但是原子论就是由这两个观点的统一产生的。

古希腊最重要的学派之一是毕达哥拉斯学派(Pythagoreans)。他们是一个以阿波罗和缪斯崇拜为中心的宗教团体,以数学和音乐研究为主,也讨论天文和物理学问题。他们首先提出了“真空”的概念,并且认为“四元素都是由形状为规则立方体的基本粒子构成的”。这是试图对古希腊的四元素说作一个统一。

米利都的留基波(Leucippus)是第一个正式提出原子论(atomism)的哲学家。他认为:“一个整体由无数粒子组成,每个粒子是一个巴门尼德球,刚硬、立体而不可分割,所以称为原子。原子在空间移动,聚散成物。原子性质同一,形状与规模不同。”在希腊语中,atom 就是不可分割的意思。另一个清楚讨论原子论的哲学家是公元前 420 年的德谟克里特(Democritus),他认为:“物质由原子组成,虚空而真实的空间给原子运动提供场所。人类知识来源于物质原子对感官的影响。原子是同一的,原子的特殊组合是变换的。”

后来,在古希腊最著名的教育家柏拉图(Plato)开办的雅典学院(Academy)中,广泛给学生教授原子论,原子论才能流传下来,在 2000 多年以后重新为后来的科学家提供思想基础。柏拉图本人也试图猜测原子是什么,当时的几何学很

发达,他将四元素(火、土、气、水)对应为正四面体、正六面体、正八面体、正二十面体,此说虽然不对,但为后来元素周期表的建立开辟了一种数字量化的设想空间。古希腊原子论的成就是伟大的,是科学的哲学基础之一。后来,物理学家费曼(Feynman)曾经说过:“假设人类的知识都毁灭,只能留下一句话,那他认为这句话应该是‘物质是由原子组成的’。”

中国哲学和希腊哲学都是在公元前 500 年左右达到各自的高峰,这称为东西文化的核心期。后来,中国文化的发展主要关注的中心是人和人的关系,地域是一定的,都是在东亚的范围内。西方文化的发展主要是关注人和外界的关系,文明中心从希腊、罗马、西欧、英国、美国不断转移,但是他们的文化精神是一致和相关的。公元 1700 年左右在英国爆发工业革命,欧洲人在全世界殖民、掠夺和开发全世界自然和人力资源的同时,也将世界连成一体。此时自然科学开始成熟,出现了牛顿(Isaac Newton)这样的大科学家,继伽利略(Galileo)之后,建立了物理学体系中力学、天文学、光学的基础。

1840 年,在法国、荷兰、英国的实验物理学家工作的基础上,特别是在法拉第(Faraday)的实验工作的基础上,英国人麦克斯韦(James Clerk Maxwell)建立了伟大的电磁学理论,用一组方程完美解释了复杂的电磁现象,统一了电、磁、光的物理现象,确立了经典电动力学的理论,预言了电磁波的存在。在 19 世纪后期,玻耳兹曼(Ludwig Boltzman)发展了麦克斯韦的分子速度分布定律,提出了物质的熵和微观态数的关系,奠定了统计物理的基础。力学、天文学、电磁学、热力学的成就,对物理学其它领域的发展起到了重要的引领作用。



图 1.2 牛顿在做光学实验^[3]

在古希腊的原子论以后,沉寂了很多世纪的物质结构的研究,也有一些进展。固体结构研究的前身是晶体结构学。欧洲历史上的宝石加工非常发达,而且喜好有美丽的镜面一样边界的宝石晶体。宝石匠研究晶体的结构,在加工金刚石等极硬的晶体时,利用晶体中的面来进行解理,由原始的石料加工成最后有很多闪光面的宝石。根据这些加工宝石的知识,在古希腊原子论的基础上,一些几何学家开始猜测晶体的结构。

在 18 世纪,R. J. 阿维对晶体外部的几何规则性就有一定的认识。在 1850 年,布喇菲(A. Bravais)推导出存在 14 种点阵。在 1890—1895 年,费奥多罗夫、熊夫利(Schoenflies)和巴洛(Barlow)各自独立地建立了晶体结构理论的基本数学工具。其中,费奥多罗夫和熊夫利证明了有 230 种空间群。1946 年,

A. B. 舒布尼科夫提出了色对称群的概念。1955 和 1956 年, H. B. 别洛夫和 B. 陶格尔全面导出了磁对称群, 最终确立了一般晶体、铁磁、反铁磁、亚铁磁结构的数学基础。

在力学、电磁学基本建立以后, 19 世纪后半期麦克斯韦和玻耳兹曼奠定了热力学和统计物理的基础。在 20 世纪初, 一些大物理学家如普朗克(Max Planck), 洛伦兹(Hendrik Antoon Lorentz), 爱因斯坦(Albert Einstein), 玻尔(Niels Henrik Bohr)更新了物理学的基本概念, 建立了狭义相对论、原子物理, 初步建立了量子统计和量子理论。后来, 薛定谔(Schroedinger)、海森堡(Heisenberg)、费密(Fermi)、狄喇克(Dirac)等建立了量子力学。

除了上述的物理学的基本原理和概念, 人类也在逐步用实验手段研究原子及更深的物质结构。1900 年, 汤姆逊(Thomson)发现电子。在 20 世纪初, 英国科学家卢瑟福(Rutherford)开始使用基本粒子散射法研究物质内部的结构。1912 年, 劳厄(Max von Laue)发现 X 射线通过晶体可以产生衍射花样。在汤姆逊、卢瑟福、劳厄工作的影响下, 1913 年, 布喇格父子(William Henry Bragg and William Lawrence Bragg)建立了 X 射线衍射的理论, 并制成第一台 X 射线摄谱仪, 确立了晶体结构的第一个实验分析方法。第二次世界大战以后, 发展了



图 1.3 汤姆逊发现电子^[3]

中子衍射技术, 可以研究磁晶体和固体内部的集体运动。在 60—70 年代出现了高分辨点阵成像技术, 最后发展出了一系列的电子显微镜, 完善了实验研究固体表面和薄膜结构的方法。

许多物理学家对固体理论的发展作出了原创性的贡献: 比如, 用量子论和波动力学研究固体热性质的爱因斯坦、玻恩(Born)和德拜(Debye); 建立传统电子导电模型的德鲁德(Drude), 建立

自由费密电子模型的索末菲(Sommerfeld), 建立能带理论的布洛赫(Bloch), 建立磁性质基本理论的朗之万(Langevin), 居里(Curie)和外斯(Weiss)。本课程也将介绍物理学的基本原理, 如测不准原理、波粒二象性原理、量子统计等基本原理解对固体理论的深刻影响。

1.2 自然界中的固体及固体物理学

自然界中的物质, 纷繁复杂。人类在过去漫长的岁月里, 首先建立了认识自然界和人类自己的意识, 一点一滴地积累着对自然界的知识, 渐渐汇成具有理性

分析和清晰分类的学科知识。发展到今天,蔚为大观。

按照生物学的分类,自然界分为生命物体与非生命物体。其中生命物体可以新陈代谢,繁殖自我;非生命物体则不能繁殖。按照化学的分类,自然界的物质可以分为无机物和有机物。其中有机物主要是由碳、氢、氧、氮组成的化合物,生物体和生物体的遗存——如石油和煤——都是有机物。自然界的物质是由一百多种元素以及元素的化合物组成的。按照物理的分类,物质可分为四种状态:固态、液态、气态及等离子态。太阳为天然的等离子体,以氢元素和氦元素为主组成,从表面到内核的温度在六千摄氏度到一千万摄氏度之间。

固、液、气三态是在常温和大气压的条件下定义的。在温度、压力改变时,固、液、气三态可互相转化。所以,自然界以及人工合成的所有物质,在合适的温度和压力下都可以变成固态。在第2章讨论晶体的形成问题时,五种不同的晶体形成机制对应的固体熔点就是很不一样的。有的温度很高也不熔化,而有的只在极低温下才是固体。

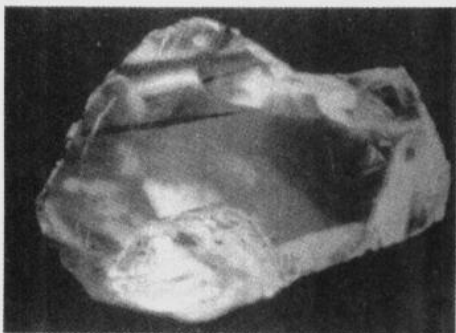


图 1.4 金刚石晶体在阴极射线中发光^[3]

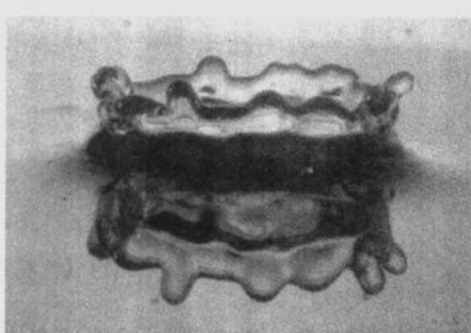


图 1.5 液滴落在液面上的一瞬间^[3]

固体物理学是用自然科学的基本原理解释物体的宏观性质的科学。课程的重点,是研究固体的物理性质、内部微观结构以及内部的微观世界的运动规律之间的关系。微观世界的基本规律,包含力学、电磁学、热学、统计物理、量子力学、量子电动力学和量子统计;固体的宏观性质有力学性质、热性质、声性质、电性质、磁性质、光性质等。所以,固体物理学是一个联结微观世界和固体宏观性质的桥梁。

按照原子论和近现代自然科学,任何一种宏观的固体,都是由微观的 100 多种原子中的某些种类的原子组成的。厘米的尺度是宏观的,微米到纳米的尺度是介观的,而埃的尺度是微观的。在一立方厘米的固体中大约有 10^{23} 个原子。由微观的原子组成宏观的固体,大部分有着非常完美的结构,其完美程度令人吃惊:原子的分布按照严格的次序排列,有序排列的原子集合为晶体。除了原子有序排列的晶体,还有无序固体。某些固体中的原子排列看起来是任意的,跟冻结

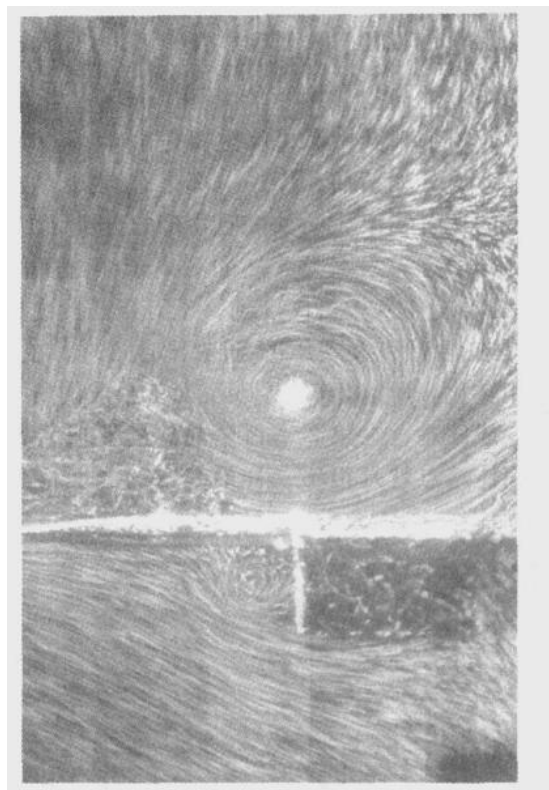


图 1.6 超声气流在飞行体附近形成的涡旋^[3]

的液体类似,称为非晶体。另外还有准晶体,这不是传统意义上的晶体,但是原子排列也有一定的规律。另外还有软性凝聚体,如液晶和凝胶。第2章将讨论原子是如何结合成固体的。固体结构会在第3章讨论。

固体内部结构和运动方式很复杂。在本课程中,主要讨论的固体的物理学性质,是针对结构严格有序的晶体的,这比较容易有严格的理论和实验互相验证。必须把传统的力学、电磁学、量子物理学和晶体结构结合起来,才能进行固体物理的研究。

第4章要讨论晶体中原子振动这种波动力学的概念和声子这种量子力学的概念,分别作为波、粒二象性的具体表现形式,如何来影响和计算固体的热性质。第5章讨论的是固体的电子理论,其内容包括德鲁德(Drude)模型、自由电子模型和能带论。第6章讨论固体的电性质,包括与导体、半导体和超导体的物理性质相关的基本原理和理论。第7章讨论固体磁性的本质,包括磁性的量子力学基础,顺磁、逆磁、铁磁、反铁磁性的原理和实验验证。第8章讨论固体的介电性质和光性质,包括固体中电磁波的传播原理及固体的发光原理。