



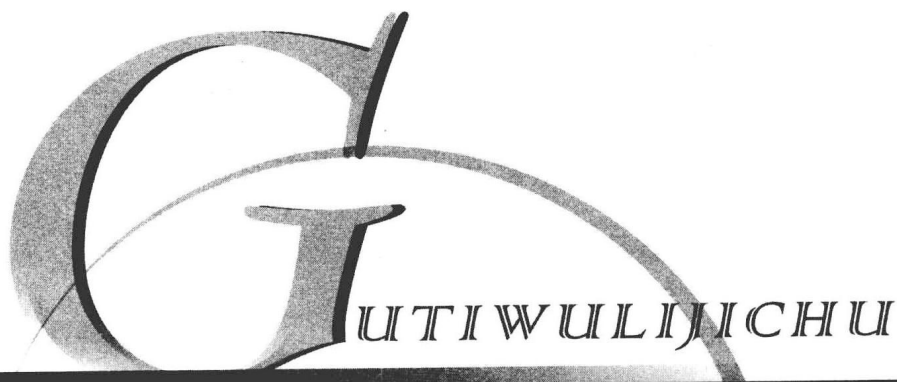
UTIWULIJICHU

固体物理基础

华中 杨景海
◆ 主编



吉林大学出版社
JILIN UNIVERSITY PRESS



固体物理基础

杨景海 主 编
杨玉蓉 副主编



吉林大学出版社
JILIN UNIVERSITY PRESS

图书在版编目 (CIP) 数据

固体物理基础/ 华中, 杨景海主编. —长春: 吉林大学出版社, 2010. 8

ISBN 978 - 7 - 5601 - 5259 - 2

I. ①固… II. ①华…②杨… III. ①固体物理学—高等学校—教材

IV. ①O48

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 163215 号

书 名: 固体物理基础

作 者: 华 中 杨景海 主 编
于万秋 杨玉蓉 副主编

责任编辑、责任校对: 刘冠宏 刘守秀

吉林大学出版社出版、发行

开本: 787 × 1092 毫米 1/16

印张: 19.25 字数: 360 千字

ISBN 978 - 7 - 5601 - 5259 - 2

封面设计: 孙 群

吉林省金山印务有限公司 印刷

2010 年 10 月 第 1 版

2010 年 10 月 第 1 次印刷

定价: 26.00 元

版权所有 翻印必究

社 址: 长春市明德路 421 号 邮编: 130021

发行部电话: 0431 - 88499826

网 址: <http://www.jlup.com.cn>

E - mail: jlup@mail.jlu.edu.cn

前 言

固体物理是研究固体的结构及其组成粒子（原子、离子、电子等）之间相互作用与运动规律以阐明其性能与用途的学科。固体物理已经成为当今物理学中的最主要的学科之一，在当代高新技术的发展中起着关键性作用。例如，以固体物理的能带理论为基础，科学家在半导体、激光、超导、磁学等现代科学研究方面取得了重大突破，有关研究成果已经迅速形成生产力，并带动了整个现代信息科学技术群的高速发展。

本书共分八章，前六章讲述固体物理的基础部分，第七章介绍半导体电子论，第八章讲述固体的磁性。作者在书中注意侧重讲述固体物理的基本概念和基本理论，恰如其分地给出有关物理模型，培养学生理论联系实际的能力。同时，本书还注意增加了若干反映学科发展的新内容，力图在有限的篇幅内反映出固体物理学科的最新发展。希望本书能够为高等院校物理、应用物理、材料科学等专业本科生提供一本具有参考价值的教材。

结合作者多年的教学实践，编辑完成了这本教材。在本书的编写过程中，参考了很多书籍和文献资料，这里谨向这些书籍和文献资料的作者们表示衷心的感谢。同时，张勇、孙亚明老师对本书的插图做了大量的工作，吉林大学出版社刘冠红、刘守秀、樊俊恒等同志对本书的出版给予了大力支持，作者一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，加之编写时间仓促，书中难免有疏漏和遗误，诚望专家和读者批评指正。

作 者
2009年10月

内 容 简 介

本书介绍固体物理的基础理论，具体内容包括：晶体结构，晶体的结合，晶格振动和晶体的热学性质，晶体缺陷，金属电子论，能带理论，半导体电子论，固体的磁性。

本书可作为高等院校物理、应用物理、材料科学等专业本科生固体物理课程的教科书，也可作为其他相关工程技术人员的参考书。

目 录

第一章 晶体结构	1
1.1 晶体结构的周期性	1
1.2 几种典型的晶格结构	4
1.3 晶向、晶面和它们的标志	12
1.4 晶体的对称性	16
1.5 倒格子与布里渊区	23
1.6 晶体的 X 射线衍射	29
习 题	36
第二章 晶体的结合	38
2.1 原子的电负性	38
2.2 晶体结合的基本类型	41
2.3 晶体结合能的一般规律	51
2.4 离子晶体结合能	54
2.5 分子晶体结合能	58
2.6 共价晶体及金属的结合能	61
习 题	62
第三章 晶格振动和晶体的热学性质	65
3.1 一维单原子晶格的振动	65
3.2 一维双原子晶格振动	72
3.3 三维晶格振动	76
3.4 晶格振动的量子化和声子	80
3.5 离子晶体中的长光学波	84
3.6 确定晶格振动谱的实验方法	91
3.7 晶格比热容的量子理论	94
3.8 晶格振动模式密度	102

3.9 晶格的状态方程和热膨胀	107
3.10 晶体的热传导	112
习 题	116
第四章 晶体缺陷	119
4.1 点缺陷	119
4.2 热缺陷的数目统计	122
4.3 晶体中的扩散机制	124
4.4 晶体的离子导电性	130
4.5 线缺陷——位错	134
4.6 面缺陷	138
习 题	139
第五章 金属电子论	141
5.1 自由电子气的经典理论	141
5.2 自由电子气的量子理论	144
5.3 自由电子气的热激发及自由电子气的比热	150
5.4 金属的导电过程	154
5.5 热电子发射和接触电势差	162
习 题	166
第六章 能带理论	169
6.1 能带理论的基本假设	169
6.2 布洛赫定理及其证明	173
6.3 能带及其性质	176
6.4 一维周期场中电子运动的近自由电子近似	181
6.5 三维周期场中电子运动的近自由电子近似	187
6.6 紧束缚近似——原子轨道线性组合法	191
6.7 布洛赫电子的准经典运动	200
6.8 导体、绝缘体和半导体的能带模型	206
6.9 能态密度与费米面	212

6.10 布洛赫电子在恒定磁场中的准经典运动	220
习 题	229
第七章 半导体电子论	232
7.1 本征半导体的基本能带结构	232
7.2 杂质半导体	234
7.3 载流子的统计分布	239
7.4 半导体的电导率和霍尔系数	243
7.5 非平衡载流子	248
7.6 在热平衡中的 PN 结	250
7.7 异质结	254
7.8 金属-半导体接触	255
7.9 金属-绝缘体-半导体结	257
习 题	259
第八章 固体的磁性	261
8.1 原子磁矩	261
8.2 洪德规则	264
8.3 抗磁性	265
8.4 顺磁性	267
8.5 铁磁性和外斯理论	272
8.6 自发磁化的局域电子模型	276
8.7 巡游电子模型	280
8.8 自旋波	283
8.9 磁畴和技术磁化曲线	287
8.10 反铁磁性和亚铁磁性	290
8.11 超交换作用	295
习 题	297
主要参考书目	299

第一章 晶体结构

固体是由大量的原子(或离子、分子)所构成的固态物质。固体中,每 1cm^3 的体积中约有 $10^{22} \sim 10^{23}$ 个原子。根据固体中原子(或离子、分子)在空间排列的有序度和对称性,可以将固体分为晶体、非晶体和准晶体。晶体中的原子在空间周期性排列,具有长程序。与晶体相反,非晶体的组成原子在空间排列是短程有序,长程无序。准晶体介于晶体和非晶体之间,虽然结构中组成原子在空间排列是完全有序的,但不具有周期性,仅仅具有长程取向性。本章主要讨论晶体中原子周期性排列的几何特征及其对称性的一些基本规律、基本概念和数学描述,并简要介绍晶体的X射线衍射原理。

1.1 晶体结构的周期性

1.1.1 布拉菲格子

研究晶体结构的首要任务就是研究组成晶体的原子(或离子、分子)周期排列的规律性。理想的晶体是由全同的结构单元(原子、离子、分子或其集团)在空间有规则地周期性排列构成的。通常把组成晶体的这种全同的结构单元称为基元。基元可以是一个原子,也可能是包含很多原子的原子集团。有些简单晶体,基元只含1个原子,如Cu、Ag、Au等晶体;有些晶体包括化合物晶体,如NaCl、CsCl等,它们的基元是由2个离子组成,有些无机物晶体的基元可多达

100个以上的原子，20世纪90年代发现的 C_{60} 晶体，它的基元是由60个碳原子组成的笼状分子。尽管这些基元形态各异，如果我们忽略基元内原子分布的具体细节，仅用一个数学上的几何点来代表基元，这样就得到一个在空间规则的，呈周期性无限分布的等同点的集合，我们把这个等同点的集合称为布拉菲格子或称为布拉菲点阵（有的书中称为空间点阵或空间格子）。布拉菲格子中的点，称为格点或结点。

布拉菲格子是对实际晶体结构的一个数学抽象，它只反映出晶体结构的周期性。只有将基元以同样的方式放置在每个格点上才能得到实际的晶体结构。基元、布拉菲格子、晶体结构三者之间的逻辑关系为

$$\text{基元} + \text{布拉菲格子} = \text{晶体结构}$$

这种逻辑关系可以用图 1-1 形象地描述。

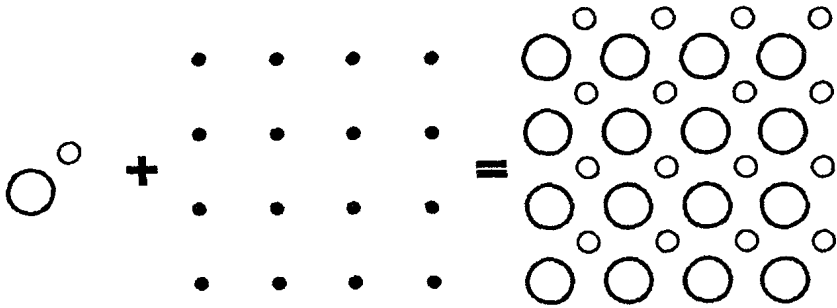


图 1-1 基元、布拉菲格子、晶体结构三者之间的关系

布拉菲格子的周期性也可以用数学公式来统一表示。如图 1-2 所示，以任一格点为原点，沿三个不共面的方向连接最近的格点作矢量 a_1 ， a_2 ， a_3 ，矢量的长度为该方向的格点周期，则任一格点的位置矢量 R_n 都可以表示为

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1-1)$$

R_n 全部端点的集合即为布拉菲格子。其中 n_1 ， n_2 ， n_3 取整数（零和正、负整数）， a_1 ， a_2 ， a_3 称为布拉菲格子的基矢， R_n 称为布拉菲格子的格矢。

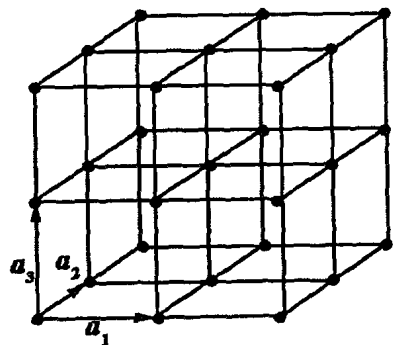


图 1-2 布拉菲格子示意图

1.1.2 原胞与晶胞

布拉菲格子是一个三维空间的无限图形，为了研究方便，可以在布拉菲格子中取一个具有代表性的体积最小的重复单元，整个格子可以看做是由这样的重复单元在空间既无空隙又无交叠的平行堆砌而成，我们把这个体积最小的重复单元称为固体物理学原胞，简称为原胞。

通常选取以基矢 a_1 ， a_2 ， a_3 为棱边的平行六面体为原胞。这样选取的原胞格点都处于六面体的顶角上，所以每个原胞平均只包含一个格点。

由于基矢的选取不是唯一的，所以原胞的选取也不是唯一的，但无论如何选取，原胞均有相同的体积 Ω ，原胞的体积为

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \quad (1-2)$$

图 1-3 给出了二维格子的基矢和原胞的几种不同选取方法。

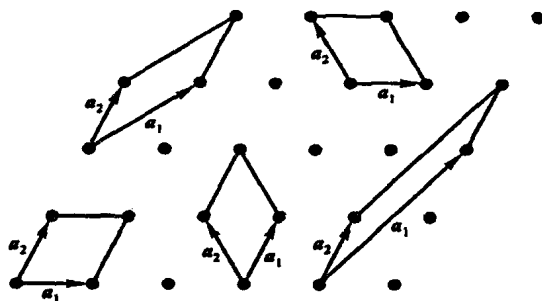


图 1-3 二维格子的基矢和原胞的几种不同选取

我们还可以选取对称性更高的原胞，维格纳-塞兹(Wigner-Seitz)原胞，简称 WS 原胞。这种原胞的选取是以格子中的某一格点为中心，作其与近邻格点的垂直平分面，这些平面所围成的以该格点为中心的最小体积，即为 WS 原胞。图 1-4 给出了一个二维布拉菲格子的 WS 原胞。

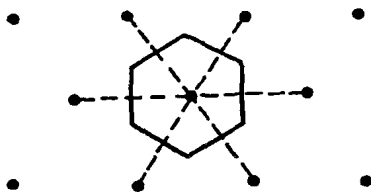


图 1-4 二维布拉菲格子的 WS 原胞

原胞虽然能很好地描述晶体结构的周期性，但有时却不能兼顾结构自身特有的对称性。在这种情况下，为了同时反映晶体结构的对称性，结晶学中往往选取体积较大的周期性重复单元，称其为晶胞。沿晶胞的三个棱所作的三个矢量称为晶胞的基矢，常用 a, b, c 表示。 a, b, c 的长度称为晶格常数。

可见，原胞是只考虑点阵周期性的最小重复单元，而晶胞则是同时考虑结构的周期性与对称性的尽可能小的重复单元。根据不同的对称性，有的布拉菲格子的原胞与晶胞相同；有的形状有明显的差别，但后者的体积必为前者的整数倍数，这一倍数正是晶胞所包含的格点数。

1.2 几种典型的晶格结构

组成晶体的原子（这里为简单计，也包括离子或分子）在空间作周期性的排列，为了反映这种周期性的排列，把晶体中的每个原子用位于原子平衡位置的几何点来代替，这样就得到与晶体几何性质相同的点的集合，把这种点的集合称为晶格。显然，晶格在概念上已涉及具体的晶体结构，而非抽象的布拉菲格子。不同晶体原子规则排列的具体形式可能是不同的，我们就说它们具有不同的晶格结构。有些晶体之间（例如： Cu 和 Ag 、 Ge 和 Si 等）原子规则排列形式相同，只是原子间的距离不同，我们就说它们具有相同的晶格结构。

通常将晶格分成简单晶格与复式晶格两种。如果基元中只包含一个原子则为简单晶格。显然简单晶格几何结构上必为布拉菲格子。具有体心立方结构的碱金属和具有面心立方结构的贵金属晶体，它们的晶格都是简单晶格。如果基元中包括的原子数不止一个，则称为复式晶格。设基元中包含 n 个原子，由于代表基元的格点在空间重复排成某种布拉菲格子，则基元中每一个原子也相应地在空间重复排成相同的布拉菲格子，我们称其为子晶格。因此，复式晶格可看做 n 个几何结构相同的子晶格复合而成。子晶格几何结构上都是布拉菲格子，彼此相同，只是相互在空间有一定的相对平行移动，子晶格间的这种相对穿套移动与基元中相应原子间的相对位置相同。可以想到，此时每个原胞中必包含 n 个原子。例如，下面我们要讲到的 NaCl 、 CsCl 晶格，对于 NaCl 晶格， Na^+ 和

Cl^- 本身构成面心立方晶格； NaCl 晶格可以看成是由 Na^+ 的面心立方晶格和 Cl^- 的面心立方晶格穿套而成的。同理， CsCl 晶格可以看成是由 Cs^+ 的简单立方和 Cl^- 简单立方晶格穿套成的。

很明显，对于简单晶格，如果把坐标原点选在某一原子位置处，则晶格中每个原子的位置坐标都可以写成

$$l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3$$

的形式，其中 \mathbf{a}_1 ， \mathbf{a}_2 ， \mathbf{a}_3 为晶格基矢， l_1 ， l_2 ， l_3 取整数。

对于复式晶格，每个原子的位置坐标可以写成

$$\mathbf{r}_\alpha + l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3 \quad \alpha=1, 2, \dots, i$$

的形式， \mathbf{r}_α 表示原胞内各种不等价原子之间的相对位移(设有 i 种不等价原子)。

1. 简单立方结构

最简单的晶体结构都是由完全相同的原子球尽可能紧密地堆积而得到的，我们先给出原子球在二维平面上最简单的一种堆积形式，如图 1-5 所示，这种原子球的排列可以称为正方排列，如果格点取在原子质心所在的位置，那么这个具体的晶体结构可以抽象为如图 1-6 所示的二维正方晶格。

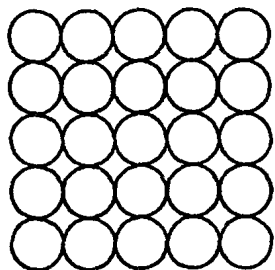


图 1-5 原子球的正方排列

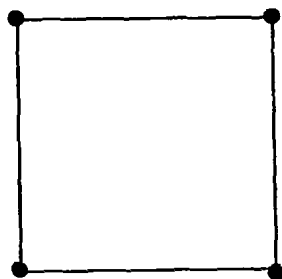


图 1-6 二维正方晶格结构

如果我们把图 1-5 所示的原子层叠起来，各层球的质心完全对应就形成所谓的简单立方结构。原子球心显然形成一个三维的立方格子的结构，其原胞如图 1-7 所示，整个简单立方晶格可以看做是这样的原胞沿着三个不同方向重复排列构成的结果。原胞的 3 个基矢长度相等且相互垂直，设 3 个基矢分别为 \mathbf{a}_1 ， \mathbf{a}_2 ， \mathbf{a}_3 ，则 3 个基矢可分别表示为

$$\begin{aligned} a_1 &= ai \\ a_2 &= aj \\ a_3 &= ak \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中 i, j, k 为直角坐标系的三个单位矢量, a 为晶胞的边长, 即为晶格常数。简单立方的晶胞与原胞相同, 原胞的体积为 $\Omega = a^3$ 。

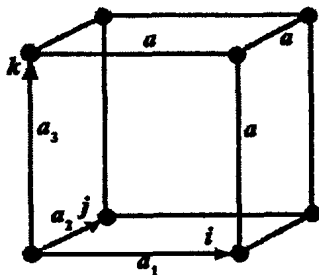


图 1-7 简单立方晶格的原胞

显然, 这是一种自然界非常罕见的结构, 因为这种结构往往并不对应能量最低的基态, 通常它对于切变是不稳定的。至今在自然界中, 正常条件下, 发现的唯一例子是钋(Po)的 α 相晶体。

通常把每个原子周围的最近邻原子数称为配位数, 简单立方结构原子的配位数为 6。

2. 体心立方结构

如果原子球如图 1-8 那样排列, 构成的晶体就是体心立方晶体, 图 1-9 中画出了体心立方晶格的晶胞与原胞, 可以看出除了在立方体的顶角位置有原子

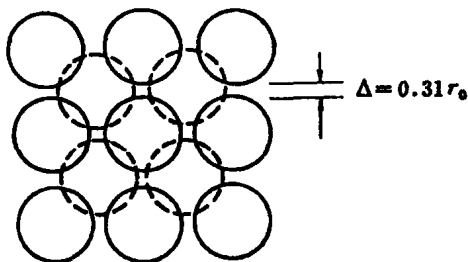


图 1-8 体心立方晶格的堆积方式

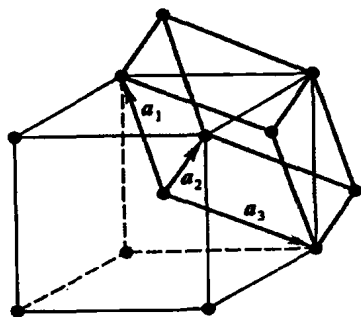


图 1-9 体心立方晶格的晶胞与原胞

外，在体心位置还有一个原子。在每一层内原子球仍然是正方排列，与简单立方晶格的区别在于层与层堆积的方式不同，体心立方晶格的堆积方式是上面一层原子球心对准下面一层的球隙。如果我们把某一层原子球心的排列位置用 A 标记；其球隙的排列位置，也就是上面一层原子球心的排列位置，用 B 标记，体心立方晶格中正方排列原子层之间的堆积方式可以表示为

$$ABABAB\cdots$$

在体心立方中 A 层面内的原子间距，应等于 A—A 层面内原子的间距，所以正方排列的原子球并不相切，两球间隙为 $0.31r_0$ (r_0 为原子球的半径)。有相当多的金属晶体如碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs 和过渡金属 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 等具有体心立方结构。对于体心立方晶格，晶胞的基矢可以表示为

$$\mathbf{a} = a\mathbf{i}, \quad \mathbf{b} = a\mathbf{j}, \quad \mathbf{c} = a\mathbf{k} \quad (1-4)$$

而原胞的基矢 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 则为

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{aligned} \quad (1-5)$$

原胞的体积为 $\Omega = a^3/2$ ，原子的配位数为 8。

3. 面心立方和六方密堆结构

原子球在一个平面内最紧密的排列方式，称为密堆面，如图 1-10 所示，把密堆面叠起来可以形成原子球最紧密堆积的晶体。为了堆积最紧密，在堆积时把一层的球心对准另一层的球隙，密排面的原子间隙可以分成两套，这样可以形成两种不同的最紧密堆积的晶格排列，如果把一层原子球心的排列位置用 A 来表示，把两套球隙的排列位置分别用 B 和 C 标记，则两种密排晶格密排层之间的堆积方式可以表示为

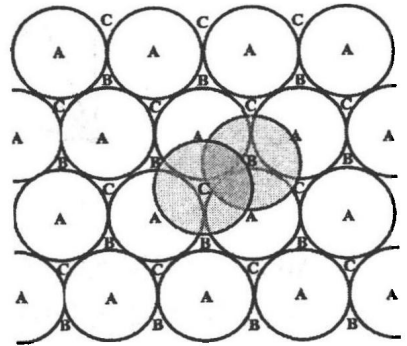


图 1-10 原子球最紧密的堆积

ABCABC...

ABAB...

按 ABCABC... 序列排列的晶格称为面心立方晶格。图 1-11 为面心立方晶格的晶胞与原胞，无论在顶角还是在面心上的格点其周围环境均相同，所有格点都是等价的，所以面心立方晶格是一种简单晶格。晶胞的每个面为两个相邻晶胞共有，每个面心格点只有 $1/2$ 属于一个晶胞，而每个顶角格点只有 $1/8$ 属于一个晶胞，所以每个面心立方晶胞含有 4 个格点。其原胞基矢 a_1 , a_2 , a_3 ，可以选为

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(j+k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i+k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i+j) \end{aligned} \quad (1-6)$$

晶胞的体积为 a^3 ，原胞体积为 $a^3/4$ 。面心立方结构原子的配位数为 12。贵金属 Cu、Ag、Au 以及 Ni、Al、Pb 等金属具有面心立方结构。

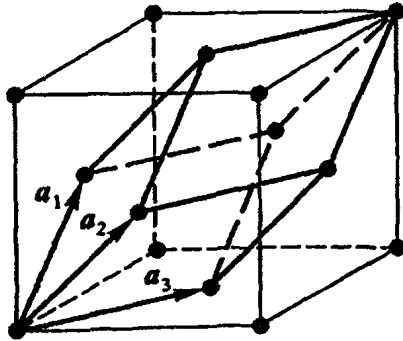


图 1-11 面心立方晶格的晶胞与原胞

按 ABAB... 序列排列的晶格称为六方密堆结构，其晶胞如图 1-12 所示。六方密堆结构是两个简单六方布拉菲格子互相套构而成。所以，尽管晶体中只含一种原子，但在六方密堆晶格中处在两种不等价的位置上，因而不能直接构成布拉菲格子，如果基元含有不等价位置上的两个原子，则六方密堆结构的布拉菲格子就是简单六方格子。可以证明在六方密堆结构中 $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ 。

Be、Zn、Cd、Ti、Zr 等大约有 30 种金属具有六方密堆晶格结构。六方密堆晶格结构中原子的配位数为 12。

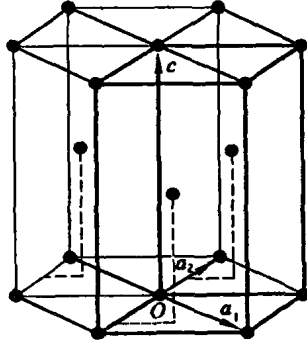


图 1-12 六角密堆晶格的晶胞

4. 金刚石结构

由碳原子形成的金刚石结构是一种重要的基本晶格结构。其晶胞如图 1-13 所示。这个结构的特点是每个原子有 4 个最近邻，它们正好在一个四面体的顶角位置，Si、Ge 等均具有金刚石结构，它们是典型的半导体材料。金刚石结构中由于顶角上的原子、面心上的原子与体对角线 1/4 处的原子不等价，所以金刚石结构是两个面心立方子晶格沿体对角线平移 1/4 长度套构而成。如果基元含有不等价位置上的两个原子，则金刚石结构的布拉菲格子就是面心立方。

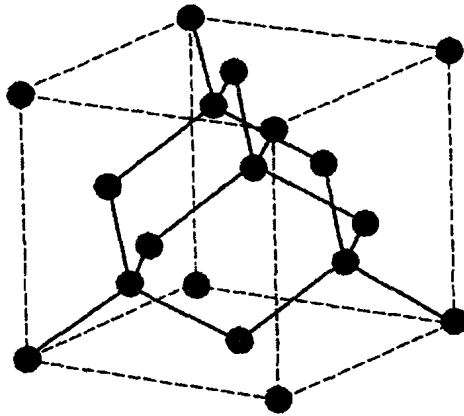


图 1-13 金刚石结构的晶胞