

高等学校试用教材

固体物理学简明教程

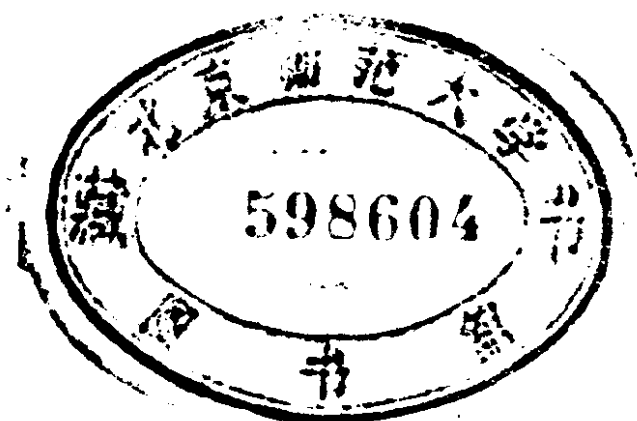
苟清泉 编

人民教育出版社

高等学校试用教材

固体物理学简明教程

葛清泉 编



人民教育出版社

固体物理学简明教程

苟清泉 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1978年8月第1版 1979年1月第1次印刷

书号 13012·0216 定价 0.52 元

序

本着删繁就简、突出重点的原则,作者尝试编写了这本简明教程。本书大部分内容主要取自作者多年来在吉林大学物理系讲授固体物理学课程所编写的讲义,但在内容和篇幅上作了较大的精简,在系统上也作了一些变动。

本课程是一门基础课,其目的在于使学生学到一些固体结构和性能的基本知识,为以后从事有关实际工作或进一步研究固体物理中各专门问题打下初步的基础。因此在讲解时,着重于阐明晶体的基本结构和组成粒子(原子与电子等)间相互作用与运动的规律,并适当介绍晶体的一些性能和用途。在分析问题时,着重从物理概念入手,阐明它的物理实质。至于理论推导和计算,则在普通物理和理论物理的基础上,尽量采用简单易懂的模型和方法。

本书的内容共分九章。前五章是最基本的内容,后四章着重介绍四种常用固体材料的结构和特性,其最后一章还介绍了超硬材料的合成方法与合成机理,是最近十多年来新发展起来的,各校可根据具体情况取舍。前五章讲授总学时数可控制在50学时左右,学时安排较少的学校,对前五章的内容尚可作适当删减。

此次编写工作是在很短的时间内匆促完成的,很可能有很多不妥当的地方,希望使用此教材的教师和同学,在使用过程中不断提出改进意见,以便使教材以后修改得更加符合教学需要。

在本教材审稿会上,复旦大学(主审)、南开大学、四川大学、武汉大学、云南大学、兰州大学、内蒙古大学等校的同志们对本书初稿某些章节的修改,提出了许多宝贵意见和具体建议,作者对他们的热诚帮助,表示深切的感谢。

苟清泉

1978年5月于吉林大学

目 录

绪论	1
第一章 晶体结构	5
§ 1.1 晶体结构的周期性 晶胞	5
§ 1.2 晶面与晶面指数	9
§ 1.3 晶系 布喇菲晶胞 对称性	11
§ 1.4 倒格子	16
§ 1.5 简单的晶体结构	19
§ 1.6 各元素的晶体结构类型与点阵常数	21
第二章 晶体中的原子结合	33
§ 2.1 结合力的普遍性质	33
§ 2.2 结合力的类型与晶体分类	37
§ 2.3 离子晶体的结合力与结合能	41
§ 2.4 原子晶体的结合力	47
§ 2.5 分子晶体的结合力	50
§ 2.6 元素的结合能	58
第三章 晶体中的原子热振动	61
§ 3.1 晶体中原子的微振动 声子	61
§ 3.2 晶体的热力学函数	66
§ 3.3 爱因斯坦模型	69
§ 3.4 德拜模型	70
§ 3.5 一维晶格的振动	76
§ 3.6 晶体的非线性振动与热膨胀	83
第四章 晶体中的缺陷与运动	87
§ 4.1 晶体缺陷的主要类型	87
§ 4.2 热缺陷数目的统计计算	91
§ 4.3 晶体中的扩散定律	93
§ 4.4 扩散的微观机构	96
§ 4.5 位错的滑移	99
第五章 晶体中的电子状态	102
§ 5.1 金属中的自由电子状态	103
§ 5.2 电子在周期场中运动的波函数	112

§ 5.3	准自由电子近似法	116
§ 5.4	紧束缚近似法	125
§ 5.5	电子在晶体中的速度与电流密度	130
§ 5.6	晶体中电子由外加力场所产生的加速度及有效质量	131
§ 5.7	导体、绝缘体与半导体的区别	132
第六章	金属与合金	137
§ 6.1	金属元素与非金属元素的结构	137
§ 6.2	合金的结构	142
§ 6.3	金属的能带结构	147
§ 6.4	金属中的霍耳效应	151
§ 6.5	金属与合金的电阻	153
第七章	半导体	159
§ 7.1	半导体的结构和特性	159
§ 7.2	电子和空穴的统计分布	163
§ 7.3	半导体的电导率与霍耳系数	167
§ 7.4	$p-n$ 结的整流作用	169
§ 7.5	晶体三极管的放大作用	171
第八章	固体的磁性	173
§ 8.1	原子的磁矩	173
§ 8.2	抗磁性	175
§ 8.3	顺磁性	178
§ 8.4	铁磁性	184
第九章	超硬材料	189
§ 9.1	金刚石的特性与用途	189
§ 9.2	人造金刚石的合成方法	191
§ 9.3	大颗粒人造金刚石的合成	192
§ 9.4	金刚石与石墨的结构	193
§ 9.5	石墨变金刚石的结构转化机理	199
§ 9.6	加触媒促使石墨转变为金刚石的机理	204
*§ 9.7	碳的相图与金刚石的合成条件	212
*§ 9.8	金刚石晶粒的形成和长大与升温升压的关系	215

注：在章节标题前面有“*”号标记的是用小字排印的选学内容。

绪 论

固体是一种重要的物质结构形态,与基本粒子、原子核、原子、分子等一样,是当前物理学中主要的研究对象之一。固体物理学是研究固体的结构和组成粒子(原子、离子、电子等)之间相互作用与运动的规律并从而阐明其性能与用途的科学。固体可以分为两大类,即晶体和非晶体。晶体是由原子(或离子、分子等)按一定的周期排列而成的。非晶体内部原子的排列则没有明确的周期性,例如玻璃就是一种非晶体。目前固体物理学的研究对象主要是晶体。我们在以后的叙述过程中,提到固体时,如无特别指明,都是指晶体。

固体物理在近代尖端科学技术中占有很重要的地位。目前尖端科学技术的发展,正把人类对自然的控制推向前所未有的高度。星际航行开始由幻想变为现实,原子能的应用、生产过程的全盘自动化等都正在顺利实现,喷气技术、计算技术、无线电电子技术和激光技术等都在飞速发展,这些尖端技术的发展需要大量的、多种多样的新材料、新器件。这些新材料和新器件利用了固体各方面的性质,包括固体的力学、热学、电磁学、光学等性质,以及在极低温、超高压等特殊条件下固体中的各种性能。显然,没有固体物理的崭新发展,没有对各种固体中复杂的物理规律的深刻认识,这些新材料和新器件就不可能产生,尖端技术也就不能顺利发展。

不仅尖端技术的发展需要固体物理,若干工业技术(例如冶金、电机、机械等)的发展和革新也离不开固体物理。此外,人民物质文化生活中的很多方面,如邮电通讯、无线电广播、电视、照明、建筑,直到一般日常生活用品,都和固体物理有密切的关系。所

以，为了在本世纪内实现四个现代化，就必须迅速地发展固体物理。

固体物理学包括的内容很多，而且正在蓬勃发展，固体电子学是其中之一。由于电子学技术飞跃发展的要求，以及对固体电子现象研究深入的结果，二十多年来，先后创造了半导体晶体管、铁氧体元件、新型光电元件、低温固体量子放大器、固体激光器等等日新月异的固体电子器件，它们成了今天各项尖端技术发展与创新的基础。在对固体的物理规律更深入一步认识的基础上，在固体器件进一步发展和大量生产的条件下，逐步出现了国防电子技术、计算技术、雷达与电视技术、邮电通讯技术、自动化技术的固体元件化。固体电子学的发展，依赖于半导体物理、磁学、固体发光、低温物理、晶体学等分支学科的最新研究成果。为了加速发展固体电子学，必须对固体物理中上述若干分支大力加以发展。

固体物理的另一个重要的领域是金属物理。金属与合金早已是工业发展的基础。同时，金属材料在今天又是尖端技术中所不可缺少的。例如，在超音速飞行、火箭、洲际导弹、人造卫星等方面都要求具有特殊性能的合金。

此外，电介质物理、高压物理、高分子物理及固体理论等对发展尖端技术也有很重要的作用，也需要大力开展这方面的工作。

固体物理各分支的发展，要求对固体物理的基本问题进行更深入的研究。对非晶态和固体表面的研究过去注意得不够，现在已引起了广泛的注意。当前，固体物理学发展到了一个新的阶段，主要研究固体中粒子间结合力的一些综合而特殊的性质和各种激发态，从而更加深刻地以微观观点阐明固体的性质和用途，是发展材料科学的基础。概括起来，当前固体物理学的发展，可以分为下列几个大方向：

1. 结合力、激发态及其能谱；

2. 微观结构与相变机理;
3. 特殊条件(高温、高压、低温、强磁场、强辐射)下固体的性质与变化规律;
4. 非晶态物理;
5. 表面物理。

固体的结构和性质与其组成粒子间结合力和运动的规律有密切关系。一定的运动状态就有一定的能量。各种激发态的运动就有一系列的能量状态,组成所谓的能谱。电子运动的能谱称为电子能谱;与晶格振动有关的能谱称为声子谱;还有其他各种准粒子的元激发谱。能谱的研究说明了各种物理现象发生的原因,同时也是各种实际应用的指南。只有对能谱的深入研究,才能深入了解固体内部微观运动的规律,从而为发展新技术、新材料开辟新途径。

固体的微观结构与相变机理的研究,是固体物理学中基础性的工作。固体的特性和结构常常随外界条件的变化而逐步变化,并可发展到产生突变,即所谓相变。相变是固体内粒子间结合力和运动的规律发生突变而引起的。研究这种微观运动状态的突变规律和条件,对深入了解相变的本质十分必要,具有很重要的理论意义和实际意义。同时,非完整晶体的结构,特别是杂质、结构缺陷对物理性能和微观运动状态的影响,仍然是当前深入研究的重要课题。

研究固体在各种特殊条件下的性质,大大扩充了固体物理学的研究范围,发现了许多新现象、新规律和新用途。例如,在高温高压条件下,我们可以把石墨改变成金刚石,从而导致人造金刚石合成工业的产生。在一定的低温条件下,有些导体的电阻将突然消失而变成超导体。超导现象的发现开拓了超导技术的新领域。地球的内部是处于高温高压状态,研究地球内部物质的高温高压

状态和状态变化规律，是发展地球物理的重要基础。在国防尖端科学技术中也提出了很多固体在高温高压和强磁场、强辐射作用下产生的问题，需要加以研究解决。

长期以来，固体物理学的研究对象主要是晶体。近年来，逐步走向研究偏离完整晶体的缺陷，又走向研究大范围内无规则排列的非晶态。这是固体物理学中内容很广，理论与实际意义都很大的一个新领域。

表面物理是最近十几年才发展起来的。它的研究范围是固体表面几个原子层。这一薄层的原子既受到体内的束缚，又受到环境的影响，其结构、成分和性质与体内不同。表面物理的研究成果对冶金、石油化工、电子技术、计算机技术等工业部门以及新材料、新器件的研制都具有很大的影响。

由以上所述可知，固体物理学的内容很丰富，发展很快，在发展尖端科学技术上起着重大的作用。因此，很需要培养这方面的人才，大力发展这方面的研究事业，为社会主义革命和社会主义建设服务。我国解放以来，固体物理的研究事业已有了很大的发展，并取得了很大的成绩。今后，在毛泽东思想伟大红旗的指引下，在华主席为首的党中央领导下，必将不断地得到发展，不断地为实现四个现代化作出更大的贡献。

第一章 晶体结构

本章首先从晶体结构的周期性出发,来阐述完整晶体中离子、原子或分子的排列规律。然后,简略地阐述一下晶体的对称性与晶系的特征,介绍一下倒格子的概念。

§ 1.1 晶体结构的周期性 晶胞

从X射线研究的结果,我们知道晶体是由离子、原子或分子(统称为微粒)有规律地排列而成的。晶体中微粒的排列按照一定的方式不断地作周期性的重复,这种性质称为晶体结构的周期性。这是晶体的基本特征,非结晶物质(无定形物质)一般就没有这种特征。

晶体中微粒重心,作周期性的排列所组成的骨架,称为晶格。微粒重心的位置,称为晶格的格点(或称结点),这些格点的总体,称为点阵,如图 1.1 所示。

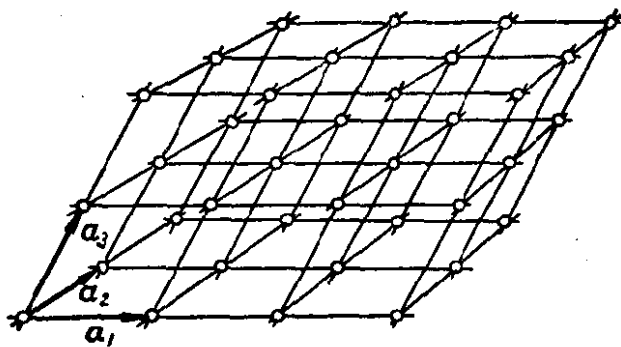


图 1.1 晶格

整个晶体的结构,可以看作是由格点沿空间三个不同方向,各按一定的距离周期性地平移而构成的。每一平移的距离,称为周期。在一定的方向上有着一定的周期;不同方向上的周期不一定相同。

由于晶格的周期性,我们可以在其中选取一定的单元,只要将它不断重复地平移,其每次的位移为 a_1 , 或为 a_2 , 或为 a_3 , 就可以得出整个晶格。 a_1, a_2, a_3 是代表重复单元的三个棱边之长与取向

的矢量，称为平移矢量。这样的重复单元称为晶胞。它具有以下两个特性：

(1) 它们平行地堆积在一起，可以充满整个晶体；

(2) 在任何两个晶胞中相对应的点上，晶体的物理性质相同。

设 r 为晶胞中任意一处的位置矢量， Q 代表晶体中的任一物理量，则

$$Q(r) = Q(r + n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3) \quad (1.1)$$

其中 n_1, n_2, n_3 是整数。这个公式表示一个晶胞中任意一处 r 的物理性质，同任意另一晶胞中相对应处的物理性质相同。

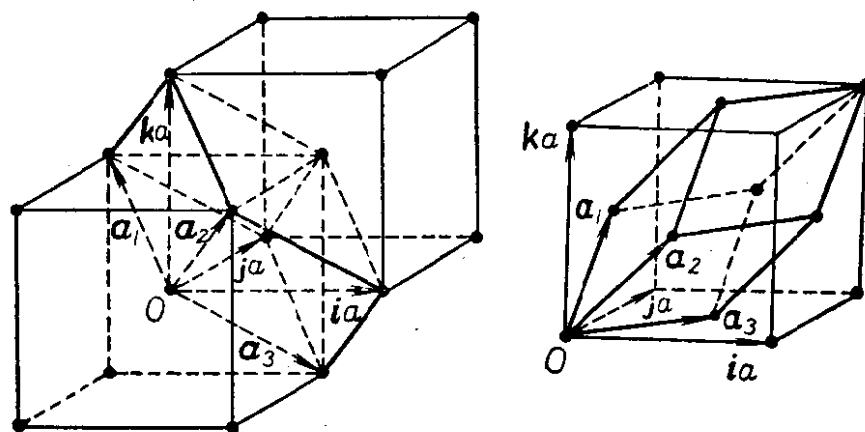
晶胞和平移矢量可以有各种不同的选取方法，其结果都可以给出完全一样的晶格。在固体物理学中，常常选取体积最小的晶胞，称为元胞。它的格点只在顶角上，内部和面上都不包含有其他格点。这样由于每一个格点为八个元胞所共有，所以它对一个元胞的贡献只有八分之一。而每个元胞有八个顶角，故每个元胞平均只含有一个格点(如图 1.1 所示)。构成元胞三边的三个平移矢量 a_1, a_2, a_3 ，称为基本平移矢量(有时称为基矢)。每种晶体，除了周期性外，还有它自己的特殊对称性。为了同时表明对称的特征，在结晶学中往往选取体积较大的晶胞，其格点不只是在顶角上，而且可以在体心或面心上。例如，属于结晶学中立方晶系的体心立方晶胞，除顶角上有原子外，还有一个原子在立方体的中心，故称体心，如图 1.2(a) 所示。这样每个体心立方晶胞平均含有两个等效的格点。由图可见，我们也可以以 a_1, a_2, a_3 为基矢来选取元胞。立方晶胞的棱边称为晶轴，每边之长 a 称为晶格常数或点阵常数，有时也称为晶胞常数。设 i, j, k 为晶轴坐标的单位矢量，则体心元胞的基矢可以表达如下：

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{a}{2}(-\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} - \mathbf{j} + \mathbf{k}) \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{a}{2}(\mathbf{i} + \mathbf{j} - \mathbf{k}) \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

它代表的元胞如图 1.2(a)所示。这种元胞的体积可证明为

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

即为原来晶胞体积的二分之一。原来晶胞含有两个原子，故新取的元胞只含有一个原子。



(a)体心立方

(b)面心立方

图 1.2 元胞的取法

图 1.2(b) 中所示的是面心立方结构。这里除顶角上有原子外，六个面的中心处尚有六个原子，故称面心立方。每个面为两个相邻的晶胞所公有，于是每个面心原子只有二分之一是属于一个晶胞的，六个面心原子有效地属于这个晶胞的只有三个，而八个顶角原子有效地属于这个晶胞的只有一个，因此面心立方晶胞平均包含四个原子。图中所取的最小元胞的基矢为

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(j+k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(k+i) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i+j) \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

其体积为

$$a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = \frac{1}{4}a^3$$

即等于原晶胞体积的四分之一。元胞中只包含一个原子。

若我们所研究的晶体完全由相同的原子构成，则原子与晶格的格点重合，而且每个格点周围的情况都一样，这样的格子称为布喇菲(Bravais)格子。若晶体是由两种或两种以上的原子构成的，且每种原子都各构成一种相同的布喇菲格子，这些布喇菲格子又互相错开一定的距离，则我们称此晶体的原子所形成的格子为复式格子。复式格子就是由若干相同的布喇菲格子相互位移套构而成的。例如第二章图 2.2 所示的氯化钠晶格，其钠离子周围的情况与氯离子周围的情况不一样，因为钠离子周围为氯离子，而氯离子周围为钠离子，因此它不是布喇菲格子。若只看钠离子，它们构成面心立方格子；同样，氯离子也构成面心立方格子。两者的位置相互错开一些，套构而成为复式格子。有时，晶体虽然是由一种原子构成的，但每个格点周围的情况并不一样，也可能形成若干相同的布喇菲格子，相互错开一定的距离，这也是一种复式格子。例如金刚石、锗、硅等元素的晶体就是这样的一些典型晶体。金刚石的晶体结构如图 2.3 所示，由于相邻两个碳原子价键的取向不同，它们周围情况不同，故金刚石结构是个复式格子，由两个面心立方格子相互沿其空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。立方系的硫化锌(ZnS)也具有类似的结构，其中硫和锌分别组成面心立方格

子而沿空间对角线位移 $1/4$ 的长度套构而成。这样的结构统称为闪锌矿结构。锑化铟、砷化镓等也是闪锌矿结构。

§ 1.2 晶面与晶面指数

空间点阵可以从各个方向被划分成许多组平行且等距离的平面点阵，如图 1.3 所示。这些平面点阵所处的平面称为晶面。晶面组一经划定后，所有格点应当全部包含在晶面组中而无遗漏。

为了描述晶面的方向，一般用密勒(Miller)指数 (hkl) 来标记。选择一组平移矢量 a, b, c 为坐标轴，如图 1.4 所示，设有一晶面与 a, b, c 轴交于 M_1, M_2, M_3 三点，截距分别等于

$$OM_1 = h'a = 3a$$

$$OM_2 = k'b = 2b$$

$$OM_3 = l'c = c$$

以 a, b, c 为单位，这三个截距 h', k', l' 可以用来表示晶面的指数。但若晶面与 a 轴平行，则 $h' = \infty$ 。为了避免用 ∞ ，密勒使用 h', k', l' 的倒数的互质整数比 (h, k, l) ：

$$\frac{1}{h'} : \frac{1}{k'} : \frac{1}{l'} = h : k : l$$

来表示晶面。 (hkl) 称为晶面的密勒指数。例如，图 1.4 中所示的晶面 $M_1M_2M_3$ ，其密勒指数为

$$\frac{1}{3} : \frac{1}{2} : 1 = 2 : 3 : 6$$

这种晶面称为 (236) 面。凡是与它平行的晶面，都是用相同的指数来表示。图 1.5 中标出了晶体中一些晶面的密勒指数。由图中可

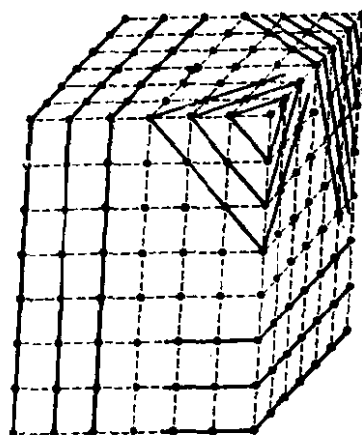


图 1.3 晶面组

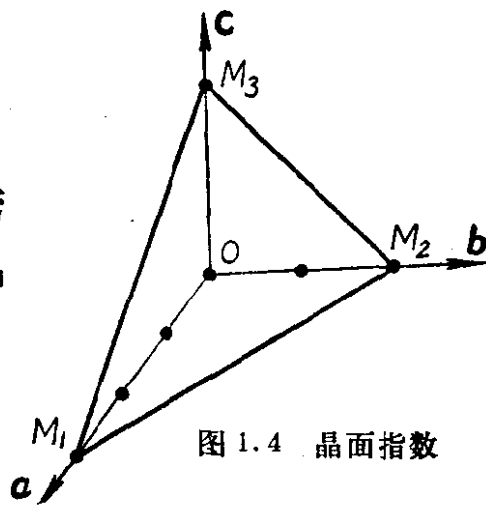


图 1.4 晶面指数

以看出,密勒指数简单的晶面,如(100),(110)之类,它们面上的原子聚集的密度较大,而晶面间的距离也较大。这是因为每个原子

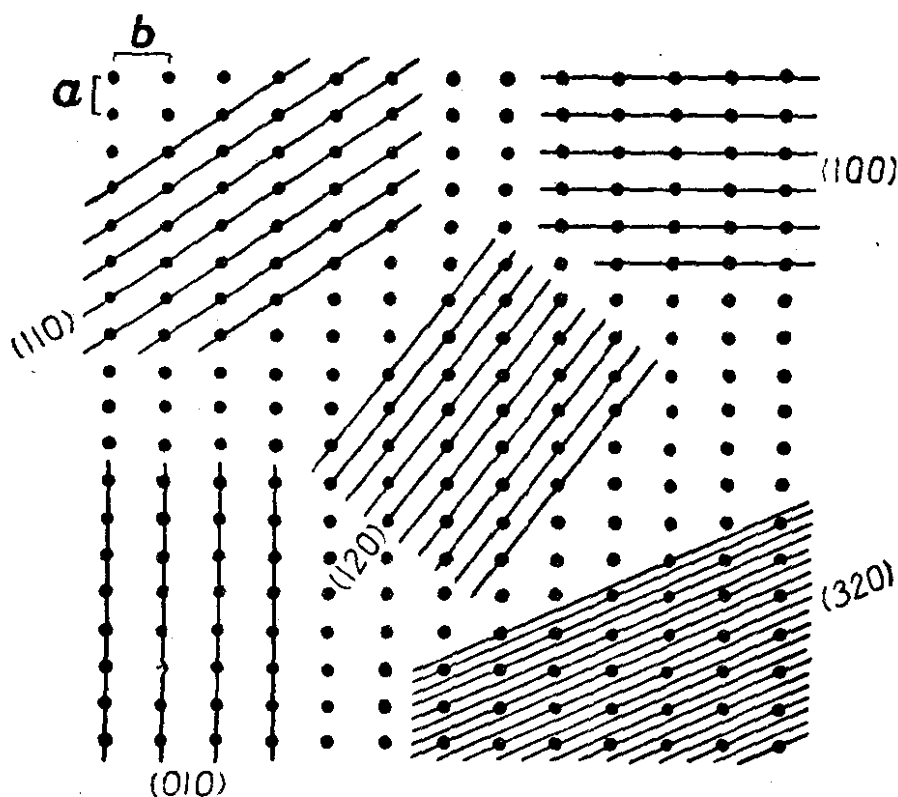


图 1.5 晶面指数与面间距

所占的体积在一定的结构上是一定的,在面间距大的晶面上,原子的面密度必然大。微粒在晶体的平衡位置,相应于结合能最低的位置,因此它们的排列要采取尽可能紧密的方式。我们可以用一个微粒周围最近邻的微粒数,来表示晶体中粒子排列的紧密程度,这个数称为配位数。体心立方晶体的配位数为 8,面心立方晶体的配位数为 12。

原子聚集密度较大的晶面,它们之间的距离较大,结合力较弱,因而较易分裂开,这样的晶面称为解理面。

假如一个晶面在对原点为负的方向与轴相截,也就是说截距是负数时,则相应的晶面指数是负的,并且在该指数上写上一负号来表示,例如 $(h\bar{k}l)$ 。一个立方晶体的立方体表面的密勒指数为(100),(010),(001), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$,以及 $(00\bar{1})$ 。图 1.6 给出了一

个立方晶体的某些重要晶面的密勒指数。

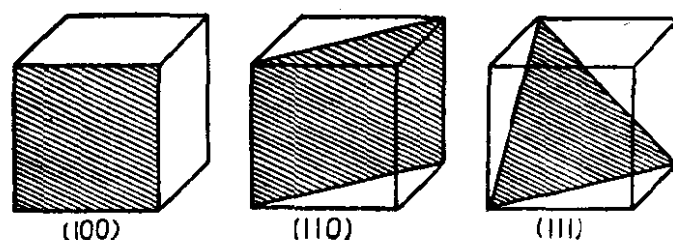


图 1.6 在一个立方晶体内某些重要晶面的密勒指数

晶胞内各轴间互相平行的晶面以及在空间位向性质相同，即晶面间距和晶面上原子的分布完全相同的晶面同属于一晶面族。例如，立方晶体中晶胞的六个面具有相同的位向性质，因此同属于一个晶面族。晶面族以大括号 $\{hkl\}$ 的指数表示。在立方晶体中：

$$\{100\} = (100) + (010) + (001) + (\bar{1}00) + (0\bar{1}0) + (00\bar{1})$$

$$\{111\} = (111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}11) + (1\bar{1}\bar{1})$$

$$+ (1\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (11\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1)$$

在立方晶体中，常用 $[hkl]$ 表示垂直于晶面 (hkl) 的方向的指数。例如， a 轴方向的指数为 $[100]$ ， $-b$ 轴方向的指数为 $[0\bar{1}0]$ ，垂直于 (111) 晶面方向的指数为 $[111]$ 。

§ 1.3 晶系 布喇菲晶胞 对称性

晶格的晶胞可以用其平行六面体的三边之长 a, b, c 及交角 α, β, γ 来表示，如图 1.7(a)所示。根据边长及其交角的不同，晶格的晶胞有七种不同的形状。按照晶胞形状的不同，可以把晶体分为七类，称为七个晶系。这七个晶系的名称叫：立方晶系、六方晶系、四方晶系、三方晶系、正交晶系、单斜晶系、三斜晶系。它们的形状见图 1.7 所示。每一晶系，根据其晶胞的面中心或体中心上包不包含格点，又可分为一种或几种类型。例如，立方晶系的晶胞又可分为简单立方、体心立方、面心立方三种类型。按照这样划