

高等学校教学用书

固体物理学

程开甲著

人民教育出版社

高等学校教学用书



固体物理学

程开甲 著

人民教育出版社

本书是根据著者几年来在南京大学讲授的“固体物理学”一
课的讲义修改补充而成。内容主要讲解固体中的离子运动、电
子运动、电子离子间的相互作用理论以及其在固体发光、半导
体、磁学上的应用。

本书可供综合性大学物理系作为教本，亦可供高等师范学
校、高等工业学校参考。

本书原由高等教育出版社出版。自1960年4月1日起，高
等教育出版社奉命与人民教育出版社合并，统称“人民教育出版
社”。因此本书今后用人民教育出版社名义继续印行。

固 体 物 理 学

程 开 甲 著

人民教育出版社出版 高等学校教学用书编辑组
北京宣武门内承恩寺7号

北京市书刊出版业营业许可出字第2号

外文印刷厂印装 新华书店发行

统一书号 13010·681 开本 850×1168¹/₃₂ 印张 14
字数 360,000 印数 26,001—50,000 定价(6) ¥1.30
1959年9月第1版 1960年12月北京第3次印刷

序 言

这本书是根据1954年为南京大学物理系开固体物理一课程所编写的讲义修订的。根据几年来教学实践的经验和体会以及读者们所提的意见，原讲义逐年均有修改，今夏又作了一次较全面的修改和补充，最后才整理成这本书。

固体物理按其性质来讲可以作为物理专业中的一门基础课，在学完了量子力学、统计物理等其他基础课以后才开始学习，此时读者已获得了物理专业的充分的基础知识，因此可以有系统而又较完整地来介绍这门课的内容，使读者能更深入地掌握固体物理的知识。同时，由于固体物理内容本身是比较零星分散的，因此更有必要把内容整理得更系统一些。本书是按固体中离子运动、电子运动、电子离子间的相互作用以及在固体发光、半导体、磁学上的应用等四个主题顺序阐述的。这样，可以使读者易于抓住固体物理中的主要环节。

固体物理是金属物理、半导体物理、磁学、电介质物理等专门化课程的先行课和基础课，它为这些专门化课程作准备。因此，本书着重在一般规律的阐述，内容上则尽量从感性知识和现象的描述中体现出系统的条理和它的一般规律性，而不停留在个别现象的详细描述上（这些内容是在专门化课程中讲的）；同时，在不牵涉到复杂数学推导的原则下，尽量在广泛的联系面之下深入而严肃地处理问题，如果有必要作较复杂的数学推导，就放在附注中详述，以作为参考。书中加有星号“*”的章节是比较难读的，或者就内容上来说并不是主要的，初读者宜略过这些章节的全部或一部分内容。

这本书的取材主要有下列四本参考书：

1. Handb. d. Physik, 24/2(1933).

2. Seitz, F., *Modern Theory of Solids* (1940), 中譯本“近代固体理論”, 梅良譯, 科学出版社 (1958).
3. Mott, N.F., Gurney, R.W., *Electronic Processes in Ionic Crystals* (1940).
4. Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics* (1956).

此外, 在下列的各書中选取了一部分材料:

1. Born, M., Huang, K. (黃昆), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*.
2. *Progress in Metal Physics*, vol. 1, 3, 6.
3. Read, W.T., *Dislocation in Crystals* (1953).
4. *Handb. d. Physik*, 19.
5. Dekker, A.J., *Solid State Physics* (1957).
6. 約飞, A. Ф., 近代物理学中的半导体, 湯定元等譯, 科学出版社 (1955).
7. Лёвшин, В. Л., *Фотолюминесценция Жидких и Твёрдых Веществ*.
8. Seitz, F., Turnbull, D., *Solid State Physics*, 1 (1955); 2 (1956).

在本書的修改工作中有梁昆森和李正中兩位同志參加, 特別是 § 1 的前半部、§ 54、§ 55 是梁昆森同志重寫的, § 6、§ 7 是李正中同志重寫的, 此外, 白玲同志對於本書的某些內容也作了一些建議, 作者謹此一并表示感謝。

程 开 甲

1959年8月23日于南京大学

目 录

序言	1
----	---

緒論	1
----	---

第一章 完整晶体中的离子运动

§ 1. 晶体的结构	6
§ 2. 点陣分子的位能	13
§ 3. 离子晶体的結合能	16
§ 4. 表面能量	25
§ 5. 晶体的彈性系数	27
§ 6. 介电性质	33
§ 7. 鉄电现象	40
* § 8. 压电效应	46
§ 9. 点陣力学概要	51
§ 10. 固体比热	58
§ 11. 固体的热力学性质和热膨胀系数	66
§ 12. 晶体导热	70
参考文献	73

第二章 非完整晶体中的离子运动

§ 13. 点陣缺陷的概念	75
§ 14. 缺陷个数的統計計算	76
§ 15. 离子扩散·导电率	81
* § 16. 激活能的估計	89
* § 17. 晶体的熔化	93
§ 18. 晶体的范性形变	97
§ 19. 位錯的假說	103
§ 20. 一些用位錯能說明的問題和位錯的實驗証据	107
参考文献	114

第三章 金属和半导体中自由电子的运动

§ 21. 电子論引論	116
§ 22. 費密分布	117

§ 23. 非平衡过程·玻耳兹曼运动方程式	127
*§ 24. 在电磁场作用下的分布函数	130
§ 25. 导电和导热理论	132
§ 26. 热电效应	136
§ 27. 等温霍尔效应	142
参考文献	145

第四章 在周期电场中电子的运动

§ 28. 两种近似法·晶体中单个电子的运动方程式·布里渊区	146
§ 29. 电子的微扰能量·有效质量	160
§ 30. 电子的有效质量·电子的运动方程式	164
§ 31. 直接测定有效质量的方法——回旋共振法	166
§ 32. 布里渊区中的能级分布·状态的个数	167
§ 33. 紧密结合近似法·能带	170
§ 34. 导体、非导体和半导体的区别	175
参考文献	178

第五章 金属的结合能

§ 35. 赛兹的元胞法·锂、钠的结合能	197
*§ 36. 一般金属结合能的研究	186
§ 37. 电子的相互作用	192
*§ 38. 能带论的讨论	198
参考文献	203

第六章 导电论

§ 39. 电子和离子振动的相互作用的薛定谔方程式	205
§ 40. 电子和离子振动的散射·电阻·各种温度下电阻的变化	208
§ 41. 杂质产生的电阻	214
*§ 42. 超导电	218
参考文献	226

第七章 电子在离子晶体中的运动

§ 43. 离子晶体中的能带	227
§ 44. 激子	230
§ 45. 激子的能谱	234
*§ 46. 电子和离子极化的相互作用·极化子	237
*§ 47. 多电子和离子振动的相互作用·超导电	239
§ 48. F 心·色心	241
§ 49. F 心的德波(de Boer)模型	245

*§50. F 心的移动	248
*§51. F 心吸收譜綫寬度的估計	251
§52. F 心的光导电現象	254
§53. 光导电性的一般情况	259
§54. 晶体的发光現象	263
§55. 晶体的发光机构	267
参考文献	275

第八章 半导体

§56. 半导体的类型	278
§57. 半导体的費密分布	281
§58. 半导体的导电率、热电系数和霍耳系数	284
§59. 半导体的整流作用	289
§60. 半导体的放大作用	300
参考文献	302

第九章 磁学

§61. 束縛电子的磁性的簡單說明	303
§62. 用哈密頓說明束縛电子的磁性	306
*§63. 自由电子的逆磁性	303
§64. 自由电子的順磁性	312
§65. 鉄磁性	314
§66. 磁畴	320
*§67. 磁畴壁·磁畴的能量	323
§68. 磁性材料的新的發展	326
参考文献	327
附注〔1〕 位能的展开	329
附注〔2〕 麦德隆能量的計算	330
附注〔3〕 排斥力	334
附注〔4〕 范德瓦耳斯力	335
附注〔5〕 总的位能的計算	338
附注〔6〕 表面能量的計算	340
附注〔7〕 晶体的弹性系数	341
附注〔8〕 內、外应力和应变的关系	347
附注〔9〕 弹性、压电、介电以及电致伸縮的各种关系	350
附注〔10〕 点陣力学概要	358
附注〔11〕 勃拉克曼的計算	369

附注 [12]	固体的热力学性质、热膨胀系数和热电系数	371
附注 [13]	由位错所产生的弹性应力场的分布	376
附注 [14]	由位错造成的晶界面的能量	382
附注 [15]	玻耳兹曼运动方程式的解	384
附注 [16]	电磁场中的分布函数	388
附注 [17]	等温霍尔效应的计算	389
附注 [18]	布洛赫波函数的普遍证明	395
附注 [19]	史莱脱近似法	397
附注 [20]	电子集体的总能量·交换能和相关能	400
附注 [21]	电子和晶格的相互作用	410
附注 [22]	布洛赫积分方程式	418
附注 [23]	各种温度下电阻的变化	423
附注 [24]	离子振动和电场间的相互作用	425
附注 [25]	离子晶体中声子和慢电子的作用·极化子	431
附注 [26]	半导体的霍尔效应	434
附注 [27]	本征半导体的费密分布	436
附注 [28]	布洛赫铁磁理论	437

緒 論

固体物理是研究固体材料的結構、固体內部的运动和变化以及它們的規律。近代的科学和新技术的发展，其中一部分是建筑在固体材料的研究上面。例如，半导体的新发展是由于高純度鍺、硅的获得，以及对它們的物理性能的研究所引起的；近代磁学的发展，是由于对鉄淦氧磁物的研究和制备；超声波技术的进一步发展是和鈦酸鋇压电晶体的发现和研究分不开的；原子能反应堆的筑造，固体材料是一个重要的問題；原子核的閃爍計数管，就是某些单晶体如 NaI 和一些雜質制成的；苏联的人造卫星能超过美国，在技术上来講，其中的一个原因是因为能够解决耐高溫的冶金材料。从这些方面我們就可以看到，固体物理的发展对于新技术、对于国防和国民經济是有着多么大的作用。

与气体和液体不同，固体是由分子和原子有秩序排列成的結晶体。这种特性，对于个别的分子或原子是沒有的，只在許多粒子的集合体中产生。一方面，分子的运动(热运动和量子效应等)使得分子有各自乱飞而要形成气体或液体的趋向；另一方面，由于分子、原子間的吸引力使得分子、原子能聚在一起。当热运动的力被分子、原子間的吸引力克服时，这个聚合就有可能造成一个規則排列的結晶体；相反的，此在低溫的氩液中，量子效应克服了分子、原子間的吸引力，即使在絕對零度下仍然是液体，不能凝固，产生了所謂超导流的现象。

依照賽茲，固体按其化学、热、电、光、磁的性質可分为如下的五种类型：

- (1) 金屬，
- (2) 离子結晶体，
- (3) 同极鍵結晶体，

(4) 半导体,

(5) 分子結晶体。

罗蒙諾索夫定义金属是有光澤的、可塑的固体, 这个定义至今还是适合的。此外, 金属还有许多其他的特性, 例如金属有导电性, 在和卤素元素化合时金属元素大部分变为阳离子(如在 NaCl 、 KBr 中的 Na^+ 和 K^+ 就是)。金属还可以分为两种: 一种是純金属, 一种是合金。合金是由几种元素均匀混合(或化合)而成的一种金属。純金属又可以分为两大类: 一类是简单金属, 如鈉、鋰、鉍等, 另一类是由于元素中 d 壳层尚未填满电子, 造成有高的結合能, 称为过渡元素, 如鉄、鈮、銅、鉻等。

离子結晶体, 它是由正、負极化很明显的元素的离子所造成的。許多盐类如 NaCl 、 CaSO_4 以及許多氧化物如 MgO 等就是最好的例子。这些晶体一般是很脆的, 有很完整的裂断面, 在高温下可以产生离子导电作用, 对于紅外線有很高的吸收系数。

同极鍵結晶体是由具有同极鍵化合作用的元素所构成的晶体, 最明显的例子如金剛石、碳化硅等, 它們很硬、导电率一般很差、沒有很好的裂断面; 这种晶体大部分是由周期表中的几項比較輕的元素所构成的。

一般的半导体是在非导体的晶体(例如离子晶体、同极鍵晶体或是最近发现的在某些分子晶体)中由于結構上一些缺陷或者内部加入了杂质而造成的。例如, 在离子晶体 Cu_2O 中由于 Cu 原子缺少而产生导电作用, 其导电率随温度升高而增加, 恰好与金属中的导电性質相反。半导体一般有整流作用和放大作用。最重要的半导体材料是鍺、硅等以及三价和五价元素的化合物如 InSb 等, 这些晶体的研究成为近代固体物理研究的重要内容之一。

分子結晶体是由惰性气体如氫等以及化学上饱和的分子如 CH_4 、 H_2 等所构成的。这些結晶体的沸点和熔点都較低, 并且一般以穩定的

分子态而蒸发。

必須指出，这样的分类只是一种简化。实际上常常存在着一些晶体，其性质介乎某几种类型之間，例如 Te 的晶体是以螺旋形的条状分子所构成。在这些条子上的 Te 的结合是依靠同极键的作用，而条与条之間的结合又接近分子结晶的形式。又例如 As, Bi 等晶体为片状的組織，在每一片上，每一个原子和另外三个原子合成为类似同极键的晶体，而片与片之間则为分子型的结构，而 Bi 本身确是有光泽而导电的金属。这些都说明了上述的分类只是初步的分类，并不是理想的、绝对的分类，从这样分类所引出的許多理論必然会反映出这一点，它成为金属的能带論和原子的多电子学說发展的矛盾。

在这本书中，我們先研究晶体中离子所表现的属性，認識了离子之間的相互作用力，再深入研究离子晶体的结合能、彈性以及介电、铁电、压电效应等等性质。离子可以在其平衡位置附近作微小的振动，使得离子間可以引起彈性波的运动，波长比較长的波便成为声波；这些振动又构成了固体的热波，即热的运动，这是固体比热的主要来源。因此，我們又可以用测量固体的比热来研究晶体内部的运动情况，这是点陣力学的主要研究对象和内容之一。

除了离子所表现的种种特性以外，固体中的电子(特別在金属中)同样有很重要的作用。在金属中，电子的运动遵守特殊的規律。这些規律在量子力学沒有发展以前，常常是成为金属电子論的主要困难和矛盾，特別在导电率和导热率的問題、在比热的問題上表现得最为尖锐。事实指出，电子是遵从費密統計法則，在金属中只有一小部分自由电子可以参加导电、导热和热运动的。

此外，还必須要考虑到电子和假定为不动的离子之間的相互作用，它决定了固体是否导电(即是否为导体或非导体)，它确定金属的结合能、强度、彈性、导电率和磁性等。固体中存在着各种各样的缺陷，例如位錯缺陷已为許多实验事实所証实。这些缺陷和电子相互作用的結

果，可以发生有色中心——色心、发生光导电性以及形成半导体等重要特征。因此，电子和离子的相互作用的研究就成为固体物理中的主要問題之一。

目前，在固体物理理論方面正在进行着大量的研究工作，如在晶体中电子和电子間的庫侖互作用，引出了所謂等离子区的集体振蕩。这个振蕩預測有一系列不連續的量子能級，約有 10 电子伏特左右，为实验所証实。对这些互作用的研究，解决了电子間庫侖互作用的发散及相关能上的問題。另外，从 1950 年以来，为了解决奇怪的超导电現象，投入了很大的力量去研究电子和离子的极化的相互作用、电子和离子振动的相互作用等問題。一般称电子和它所极化的离子系統为极化子。极化子的研究是一个大的固体物理研究方向，虽然，理論上許多的預測还没有能得到实验的証实，但是，看上去，一定还有许多尚未能发现的新現象，反映出这个新內容，为固体物理开辟新的領域。电子和离子的振动的相互作用又引起了电子間的一种新的相互作用。許多理論工作者正积极地发展这个研究工作，特别是用来说明超导电現象的根本原因。超导电問題的最后彻底解决，将使晶体电子論更向前推进一步。

在晶体中束縛电子也是可以激发的；这个激发态可以象一个中和的原子，由一个电子和一个空穴造成一个类氢原子，在空間运动。这就是弗兰克尔最早所預言的激子。目前，激子的存在已經为实验所証实。对激子的深入研究将有助于对晶体的光学、电学性能的了解。

最后必須指出，固体物理中几个主要部分：固体发光、半导体和磁学等在近十年来都发展得很快，这些方面在固体材料上起着重要的作用。

在本书內，依着上述的次序——論述固体物理的各个部分。

最近十年来，固体物理的各方面有着飞跃的进展，例如关于半导体、鉄滄氧磁物和鈦酸鋇晶体等等都有了許多重大的成就；但这些成就

还是初步的。在資本主义国家中，这方面的成就只是限于少数追逐利潤的几家公司雇用的科学研究人員所做出的一些工作，真正的問題并没有妥善的解决，例如并没有找出得到良好的便宜的半导体的途徑；对火箭中的高温冶金材料問題也没有解决；没有成功地制造出良好的場致发光体。在这种腐朽的社会制度下是不可能解决这些問題的。只有在社会主义制度下才可能有科学的最兴盛的发展，苏联在很多科学领域中超过美国，这就是社会制度的优越性的明証。在这个优越的社会制度下，加上苏联科学家的积极努力，完成了在資本主义社会里所无法完成的事績。我国在去年大跃进的基础上，再加上苏联科学的先进經驗，使我們满怀信心地在固体物理的领域中前进，在不久的将来，就会赶上英、美，并使我們的知識为建設社会主义社会发挥作用，解决祖国在社会主义建設中所需的固体材料上的一系列問題，这是我国固体物理工作者的光荣任务。

第一章 完整晶体中的离子运动

§ 1. 晶体的结构

从X光分析我們知道，結晶体是由分子、原子或离子有規則排列而成。它們組成所謂晶格，它們的位置称为晶格的結点，这些結点的集合称为点陣(如图 1.1 所示)。

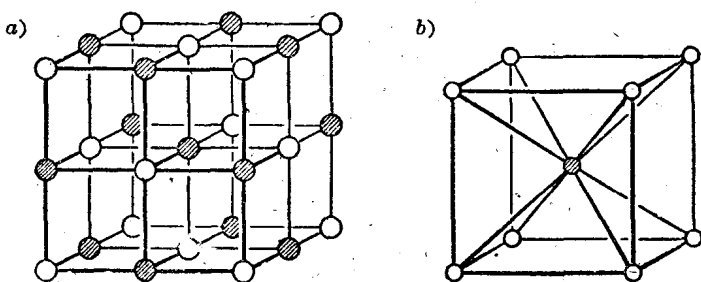


图 1.1 点陣，結点上的原子或离子。a)为 NaCl点陣；b)为 CsCl点陣。

在晶格中，总可以取一定的单元，并将它不断重复地平移，其每次的位移或为 a_1 ，或为 a_2 ，或为 a_3 ，就可以得出整个晶格。这个单元称为晶胞。矢量 a_1 ， a_2 ， a_3 称为平移矢量。选取晶胞和平移矢量可以有各种不同的方法，其結果却給出完全一样的晶格。

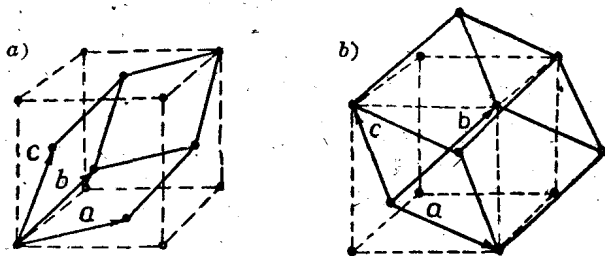


图 1.2 a)面心立方体中的最小晶胞；b)体心立方体中的最小晶胞。

自然，我們应当选取尽可能小的晶胞。但为了更好地表明晶格的对称性，我們有时宁可选取較大的晶胞。例如，在图 1.2, a) 的面心立方体中最小的晶胞为图中用实綫画出的菱形。图 1.2, b) 中实綫画出体心立方体中的最小晶胞。最小晶胞称为单位胞。在面心立方体中单位胞比立方体小 4 倍；在体心立方体中小 2 倍。相当于最小晶胞的平移矢量称为基本平移。

为了便于說明晶格点陣的配置，通常引入一組对称軸綫（见图 1.3），称为晶軸。根据晶軸的长短及其夹角的大小，可以将晶体划分为 7 个晶系：三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、四角晶系、立方晶系、六角晶系和三角晶系。它們的形状见图 1.4 所示。茲将其特征列于表 1 中。

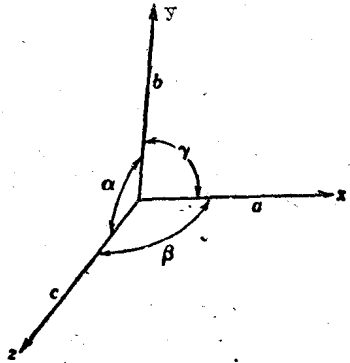


图 1.3 晶軸的方向。晶軸长短为 a, b, c ，夹角为 α, β, γ 。

表 1 晶系的特征

晶 系	特 征	
三斜晶系	$a \neq b \neq c,$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜晶系	$a \neq b \neq c,$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
正交晶系	$a \neq b \neq c,$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四角晶系	$a = b \neq c,$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方晶系	$a = b = c,$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六角晶系	三个等长軸 a_1, a_2, a_3 在同一平面內作 120° 角，第四軸 c 与它們垂直， $c \neq a$	
三角晶系	$a = b = c,$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

根据对晶体的对称性的考察，布喇菲证明了在三維空間中可能的晶格只有 14 种，它們是：简单三斜晶体、简单单斜晶体、底心单斜晶体、简单正交晶体、底心正交晶体、体心正交晶体、面心正交晶体、简单四

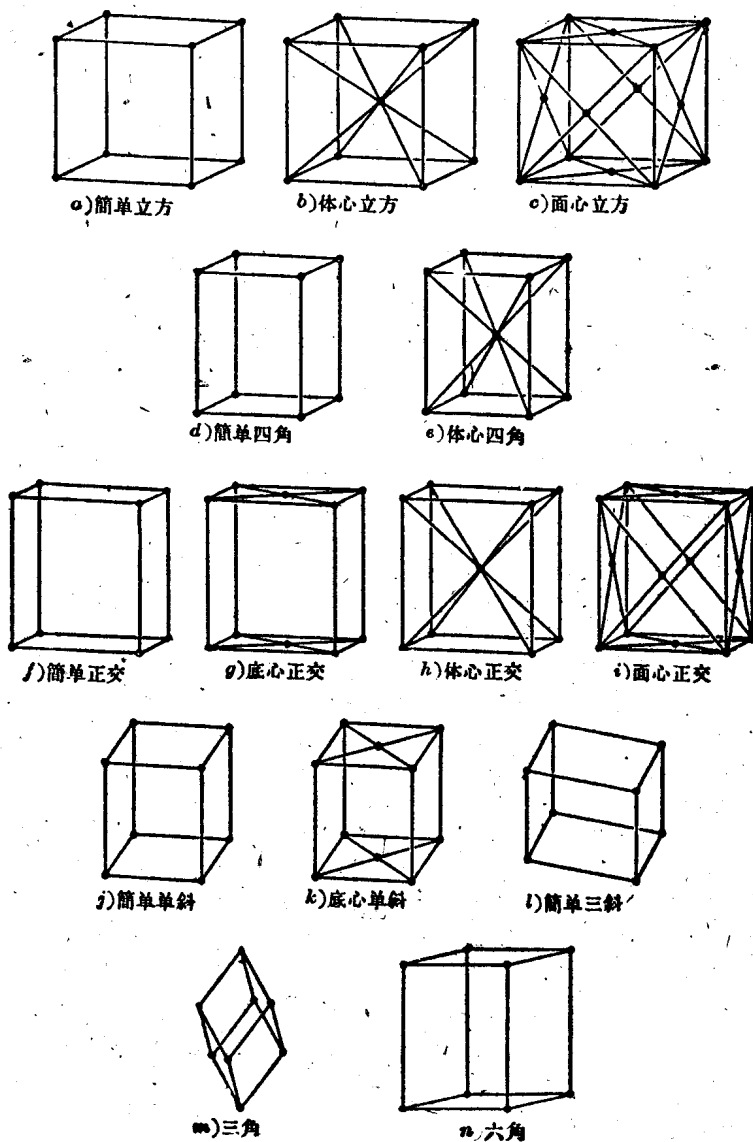


图 1.4 14 种布喇菲点阵。