

绪 论

固体物理是物理学的重要分支,属于近代物理中凝聚态物理领域,主要研究固体物质的微观结构及其原子、电子的运动状态,由此来理解物质的物理性质以及不同物质之间的相互关系。物理(Physics)源于希腊文的“自然”,它是关于自然的哲学。19 世纪以牛顿力学、电磁学、热力学、统计物理为代表的经典物理学发展成熟,而 20 世纪以后发展起来的量子力学则带来了物理学的重大变革,根本上改变了人类对于物体运动形式以及规律的认识,使得人们对物质微观结构的科学分析成为可能。固体物理学就是用量子力学的理论来分析固体物质的微观结构和基本规律,由此解释宏观的物质性质;它有很多分支,包括晶体学、晶格振动动力学、半导体物理学、表面物理学、超导、磁学、金属物理学等。

人类对于物质的认识可以追溯到古希腊时代。公元前 500 多年,为了躲避外族入侵,一些哲学家、文学家聚集在希腊的小亚细亚(Asia Minor)地区,促成了很多关于自然哲学的思考和文学作品的诞生,著名的荷马史诗就是那个时候写成的。当时的人们提出“万物是由什么构成的?”这一哲学问题,标志着古希腊原子论(atomism)的发轫。最初人们对于这一问题的答案五花八门,有人认为万物是由水构成的,也有人认为万物的本质是空气、是火,或者是由水、气、土、火组成的;中国商周之交时的《洪范》一书中也有类似记载,认为宇宙是由金、木、水、火、土五种元素组成的。在各种各样的答案中,有一派哲学家提出物质是由无限小的原始物质构成的,物质是无限可分的,都是由形状为规则立方体的基本粒子构成的。终于由哲学家留基伯(Leucippus,约公元前 5 世纪,古希腊)提出了原子的概念:“所有物质是由无数粒子组成的,每个粒子都是刚硬、立体、不可分割的,称为原子;这些原子是同一的,原子的特殊组合是变换的”。古希腊人于公元前 500 年左右基于想象提出的原子论竟与现代科学对物质结构的认识极为吻合。

之后关于物质本质的研究沉寂了很长一段时间。17 世纪之后电磁学的发展,使得古典的希腊原子论复苏。1803 年,“近代化学之父”约翰·道尔顿(John Dalton,1766—1844,英国)在曼彻斯特文学与哲学学会的一次活动中讲述了原子论,提出了同种原子的重量相同,不同原子必然以整数比互相化合;这里涉及两个重要的概念,原子量和化学分子式。实际

上,原子论的研究也开启了化学的一个新时代,可以说原子论是物理学和化学的一个重要的交叉点。

1811年,化学家阿伏伽德罗(Amedeo Avogadro, 1776—1856, 意大利)提出了原子-分子论,认为在一定温度、压力下,单位体积的理想气体内包含同样多的分子数。这个重要的发现在提出后五十多年才被人注意到,在克劳修斯(Rudolf Clausius, 1822—1888, 德国)、麦克斯韦(James Clerk Maxwell, 1831—1879, 英国)、玻尔兹曼(Ludwig Edward Boltzmann, 1844—1906, 奥地利)提出气体分子运动论后,1865年,洛施米特(Johann Josef Loschmidt, 1821—1895, 奥地利)根据气体分子的平均自由程和液体的体积估算出了分子直径的准确数量级和1摩尔分子数的准确数是 6.02×10^{23} 。佩兰(Jean Baptiste Perrin, 1870—1942, 法国)于1909年提出,将这个常数命名为阿伏伽德罗常量,以纪念最早发现这一定律的阿伏伽德罗。佩兰致力于研究各种度量阿伏伽德罗常量的方法,并于1926年获得诺贝尔物理学奖。

原子论的成果也推动了电磁学的发展,给同时期的法拉第(Michael Faraday, 1791—1867, 英国)以很大的启示。1834年,法拉第提出了电解当量定律,基于这个定律赋予每个离子1个基本电荷,或者是基本电荷的整数倍,这是人们对于电子最早的模糊的认识。终于到了1896年,在前人工作的基础之上,洛伦兹(Hendrik Antoon Lorentz, 1853—1928, 荷兰)提出了电子论,预言物质中的载流子具有一个基本的电量,之后很快韦恩(Wilhelm Wien, 1846—1928, 德国)和汤姆逊(Joseph J. Thomson, 1857—1940, 英国)等通过质谱仪测量的荷质比,发现了负电的载流子——电子,并于1906年获得诺贝尔物理学奖。这一切,为近代固体物理的发展奠定了非常坚实的基础,如图0.1所示。

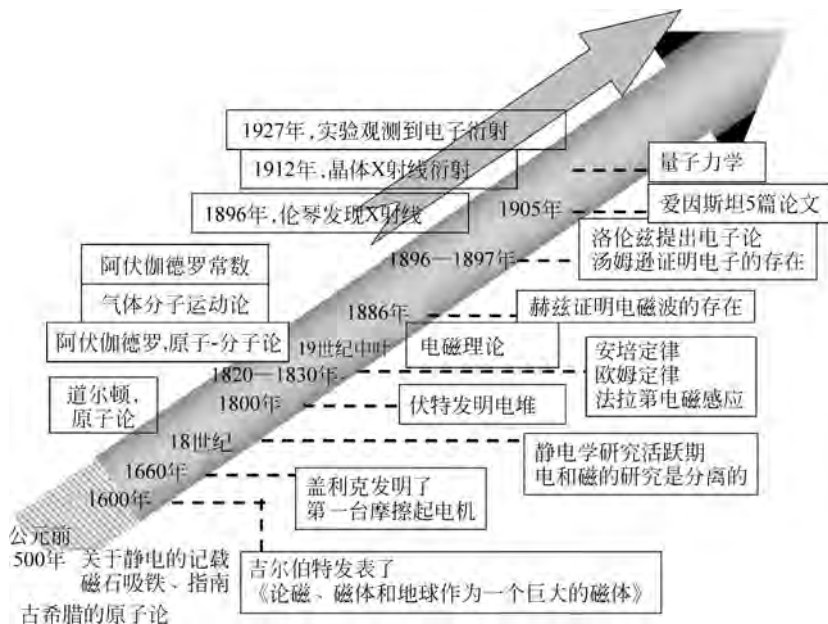


图 0.1 物理学、化学、量子物理、晶体学是固体物理发展的基础

固体物理学发展的重要理论支柱是20世纪发展起来的量子力学。由于在晶格尺度下的微观世界,粒子的波动性不可忽略,如果没有量子力学的理论,则无法解释晶体中电子的

运动规律。量子力学的波粒二象性、测不准原理等对物质世界真实规律的认识,使得人们对物质微观结构分析,特别是晶体中电子运动规律的诠释成为可能。1900年,普朗克(Max K. E. L. Planck, 1858—1947, 德国)提出频率为 ν 的电磁波的能量必须以 $h\nu$ 为最小单元(能量子),这标志着量子力学的发端;1905年,爱因斯坦将普朗克提出的电磁波能量子的概念提升为光子,提出了光的波粒二象性,完美解释了实验中观测到的光电效应现象,从而终结了物理学界240年来关于光的本质的争论;1913年,对量子力学发展做出重要贡献的哥本哈根派掌门人玻尔(Niels H. D. Bohr, 1885—1962, 丹麦)根据卢瑟福(Ernest Rutherford, 1871—1937, 英国)关于原子核+电子的原子模型以及原子光谱的规律,提出了原子内部电子运动规律的量子理论;1924年,德布罗意(Duc de Broglie, 1892—1987, 法国)在博士论文中提出了“物质波”的概念,阐明了实物粒子具有波动性,由物体的动能定义了物质波的频率,物体的动量定义了物质波的波长,此后波粒二象性成为分析所有微观基本粒子运动规律时都不能忽视的基本属性;之后,薛定谔(Erwin Schrödinger, 1887—1961, 奥地利)、海森堡(Werner K. Heisenberg, 1901—1976, 德国)、泡利(Wolfgang E. Pauli, 1900—1958, 奥地利)、费米(Enrico Fermi, 1901—1954, 意大利)、狄拉克(Paul Adrien Maurice Dirac, 1902—1984, 英国)等一批科学家共同建立起完整的量子力学体系。

虽然固体物理是在20世纪才发展起来的物理学的一个分支,但它的起源可以追溯到1611年,提出宇宙天体运动三大定律的开普勒(Johannes Kepler, 1571—1630, 德国)即兴写了一本未完成的书,名为《六角形的雪》。通过观察六角形雪的形态,开普勒得出了对称的观念,并推想到固态物质是由许多球体紧密堆积而成的,该书可视为晶体学的发轫。1669年,斯台诺(Nicholos Steno, 1638—1686, 丹麦)在观测各种矿物晶体时发现了晶体的第一个定律,即无论晶面的大小和形状如何,晶体的两个相同的晶面之间的夹角总是恒等的。这一关系之后经过实验的验证,成为著名的Steno定律——晶面夹角守恒定律,人们认识到自然界中有一类固体具有结构上的对称性和稳定性,晶体(德文 Kristall)一词随之诞生了。19世纪,几何晶体学蓬勃发展起来,人们进一步提出了晶体原子论,即设想晶体的空间点阵是由化学原子组成的,不少科学家纷纷投入实验验证。

1895年,伦琴(Wilhelm Röntgen, 1845—1923, 德国)发现X射线,轰动了整个物理界,并于1901年获得首届诺贝尔物理学奖。然而人们对于X射线的本质尚未知晓,究竟X射线是电磁波还是粒子流?当时没有人想到要把X射线和几何晶体学这两个几乎同时出现的重大科学成就联系起来。人们没有料到,在晶体学、物理学和化学这三个不同学科领域的接合部,一个新的重大突破正在酝酿之中。

1911年,劳厄(Max von Laue, 1879—1960, 德国)详细研究了光波通过光栅的衍射理论。当劳厄发现X射线的波长和晶体中原子间距二者数量级相同之后,他产生了一个非常重要的思想:如果X射线确实是一种电磁波,如果晶体确实如几何晶体学所揭示的那样具有空间点阵结构,那么,正如可见光通过光栅时要发生衍射现象一样,X射线通过晶体时也将发生衍射现象,晶体可以作为X射线的天然的立体衍射光栅!翌年4月21日,索末菲(Arnold Sommerfeld, 1868—1951, 德国)研究组以五水合硫酸铜晶体为光栅进行了劳厄推测的衍射实验,终于得到了第一张X射线衍射图,初步证实了劳厄的预见,于1912年5月4日宣布了这一实验的成功,如图0.2所示。爱因斯坦评价这个实验是“物理学最美的实验”之一,因为它一箭双雕地证明了X射线的波动性和晶体结构的周期性。提出这个想法的劳

厄于 1914 年获得了诺贝尔物理学奖。

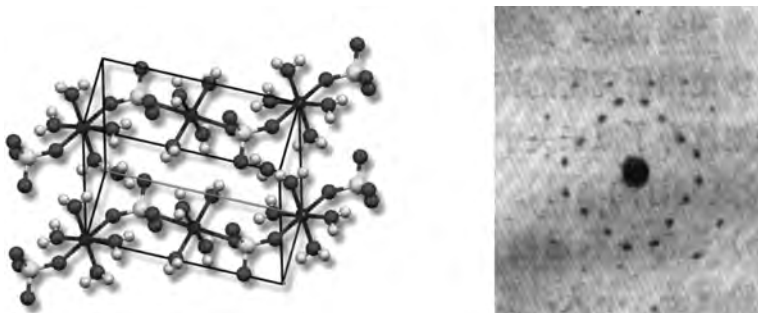


图 0.2 五水合硫酸铜的晶体结构示意图以及第一张 X 射线的衍射图

在此基础上,布拉格父子发展起了 X 射线晶体学。1913 年,根据小布拉格(William L. Bragg, 1890—1971, 英国)提出的公式和老布拉格(Henry Bragg, 1862—1942, 英国)研制的 X 射线波谱仪的实验结果,他们准确测定了晶格常数和 X 射线的波长。1915 年,布拉格父子同时获得诺贝尔物理学奖。之后,戴维逊(Clinton Davisson, 1881—1958, 美国)和 G. P. 汤姆逊(George P. Thomson, 1892—1975, 英国)研究组分别使用反射电子束和薄膜透射电子束发现了晶体的电子衍射花样,实验验证了电子的波动性,即证实了德布罗意关于微观粒子波粒二象性的假说,两人为此同时获得了 1937 年的诺贝尔物理学奖。之后人们又成功地观测到了中子的衍射,为以准粒子——声子来描述晶格振动的研究提供了重要的实验手段。

作为物理学的一个分支,固体物理学是在经典物理、化学、量子物理与晶体学结合的基础上发展起来的。通过研究固体的微观结构及其基本规律来解释宏观的物质性质,包括固体的电、磁、声、光、热等特性的物理本质。关于这些研究历程的回顾,将在本书相对应的章节中给出。

纵观固体物理学,百余年来不断发展,内容丰富,概念众多。图 0.3 的知识体系图给出了固体物理涉及的主要核心内容的脉络关系。固体物理研究的是固体的微观结构及其组成粒子(原子、离子、电子等)之间的相互作用与运动规律,这些粒子以及准粒子的运动规律均可以用量子力学的薛定谔方程来描述和处理。薛定谔方程是关于电子波函数的波动方程,描述了电子能量(E)和动量(k)的关系。电子在不同的势场中有不同的运动规律,即不同的 $E-k$ 关系,可通过设定薛定谔方程中所对应的势能项 V 推导出来。例如,对于不受外部电场作用的自由电子,属于势能为零的情况,薛定谔方程解出的波函数是具有抛物线 $E-k$ 关系的平面波;对于原子核附近的束缚电子,受到原子核库仑力吸引,势能项是与电子到原子核距离成反比的,这时薛定谔方程解出的波函数就是描述围绕原子核运动电子的 s、p、d 轨道;而对于晶体中的电子,处在晶格原子周期性的势场中,这时薛定谔方程的解就是布洛赫波函数,选取自由电子波函数或者束缚电子波函数为零级近似,均可推导出描述周期势场中电子运动状态的能带理论,这是固体物理中最核心的内容之一,也是分析固体电、磁、光等特性的基础。薛定谔方程同时适用于研究描述原子热振动的声子,从而诠释固体的热特性。可以看到,固体物理中涉及的各种粒子、准粒子的运动规律均可以通过薛定谔方程来处理,所以说量子力学是固体物理的重要理论基础。

本书的内容安排如下:第 1 章引入描述晶体结构的基本方法,强调晶格结构的周期性,

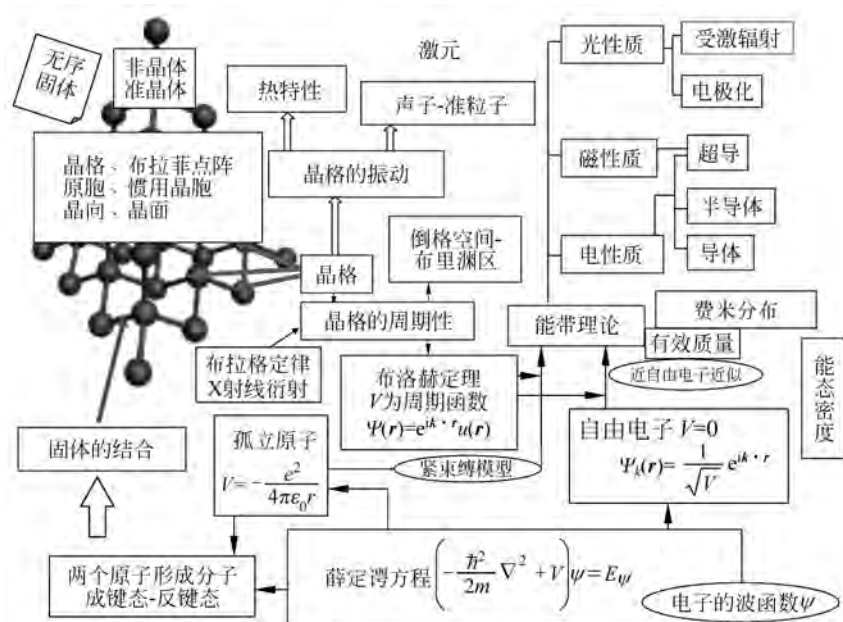


图 0.3 固体物理基础知识体系

并给出倒格空间的概念;第2章解释固体结合的基本规律,阐明固体结合的不同类型,同时给出非晶体、准晶体的概念;第3章讲述固体电子论,从自由电子索末菲模型切入,诠释有效质量、能态密度等基本概念,以近自由电子近似和紧束缚近似两种方法导出晶体周期势场中的电子能带,同时给出费米统计分布;第4章介绍固体的电特性,分析外场中电子运动状态的变化,以及电子在金属和半导体中的输运过程,第5章从固体间接触电特性的角度,给出PN结、CMOS等器件的工作原理;第6章介绍固体的磁特性,从原子的磁性(轨道磁矩、自旋磁矩、感生磁矩)入手,分析不同物质磁性的分类;第7章介绍晶格振动和热特性,给出晶格振动格波和准粒子-声子的概念,同时分析物质的热特性;第8章介绍超导的内容,包括超导态的基本现象、唯象理论以及微观物理机制;第9章介绍物质的光特性,基于经典理论模型分析了电磁场与物质的相互作用。

固体物理学虽然已经有百年发展的历史,内容相对成熟,但仍然是一个充满挑战和机遇的领域。特别是近数十年来兴起的纳米科技,纳米尺度的材料合成技术和结构加工技术使得人们可以在原子/分子的尺度上操控固体的结构,从而操控固体的电、磁、声、光、热等特性。虽然纳米结构/材料依旧遵循固体物理学最基本的规律,但其既非宏观亦非微观的特有尺度(介于宏观和微观之间,故称之为“介观”)场景,给固体物理学提出了新的课题。著名物理学家费曼(Richard P. Feynman, 1918—1988, 美国)有一句名言:“底部有无穷的空间”(There's plenty of room at the bottom)。他说的“bottom”就是指物质的微观结构层面,在这个领域有着无穷的创新空间。固体物理学作为连接物质微观结构和宏观物质性质的桥梁,将是促进人类科技文明发展的越来越重要的基础学科。

第1章

晶体的结构

物质是由原子构成的。不同原子构成不同的物质,原子种类相同但组分比例不同也可以构成不同的物质,例如一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO₂)。即使是完全一样的原子种类和组分比例,原子排列方式的不同也会使得其性质大相径庭,例如同样是碳原子(C),由于排列方式的不同,既可以是坚硬无比、光彩夺目的金刚石(钻石),也可以是黑黑的石墨,还可以是获得 2010 年诺贝尔物理学奖的新材料石墨烯,如图 1.1 所示。所以,除了构成物质的原子种类、组成比例外,原子的排列方式也是决定物质特性的重要因素。

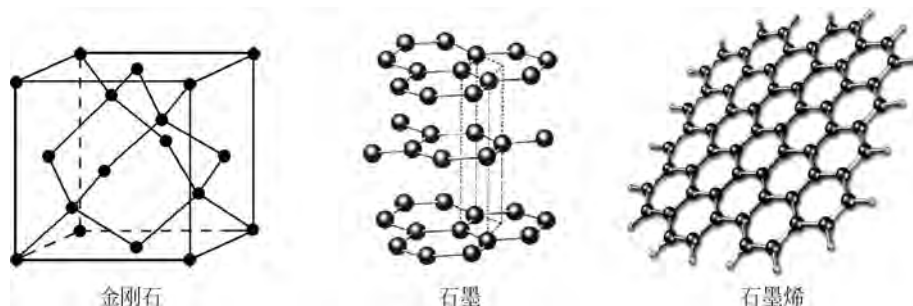


图 1.1 金刚石、石墨、石墨烯的原子排列方式

组成固态物质的原子排列方式称为固体的结构。固体的结构分为有序和无序两大类。具有长程有序的固体结构,即原子按照一定的周期规则排列的固态物质,称为晶体;不具有长程有序的特性,无规则排列的固体物质称为非晶体。实际上,自然界中还有一类固态物质,其原子的排列方式介于有序和无序之间,称为准晶体。自然界中大部分的金属、半导体都是晶体,如硅(Si)、石英(SiO₂)、铜(Cu)、磷化铟(InP)、砷化镓(GaAs)等,而常见的非晶体则有玻璃、松香、塑料、橡胶等。

晶体最基本的特征是原子结构具有严格的空间周期性,是由全同的原子或原子团(分子)按照一定方式在空间重复排列构成的,这个重复周期可以是三维,也可以是二维、一维的;可以是天然形成的,也可以是人工制造的。晶体一般具有规则的几何外形、固定的熔点、晶面角守恒、各向异性等特点。

晶体分为单晶和多晶,多晶是由很多单晶的晶粒组成的。多晶和单晶的区别在于多晶存在许多界面,在界面两边的晶体结构是不接续的。理想的完美晶体是没有边界的、具有无

穷大体积的单晶体,而现实中的晶体总是体积有限的,由于存在界面以及晶体内各种缺陷和热振动导致的原子排列相对于周期结构的偏离,真实世界中没有理想的完美晶体。但是为了方便分析,当晶体表面、缺陷和原子振动对于晶体的性质影响很小时,可以忽略这些因素的影响而将晶体作为完美晶体来处理。注意,完美晶体的假设有时是不适用的,例如分析纳米材料时,由于纳米材料中处于表面的分子/原子比例很大,需要考虑表面效应,故不能作为完美晶体来处理。

不同的晶体由于其结构不同具有不同的特性,因而有着不同的应用。例如,硅(Si)是微电子集成电路的材料,铜用来制作导线,而磷化铟(InP)、砷化镓(GaAs)则是光电子器件的常用材料。

晶体的结构具有很强的规律性,固体物理的主要内容就是关于晶体结构、特性规律及其内在联系的。近年来发展起来的纳米技术,使得人们可以在原子、分子的层面上操控物质的结构,从而获得自然界中已有材料所不具备的新特性。掌握固体结构与其特性之间的内在规律,为我们利用自然界已有的材料、制造新的人工材料提供了理论依据。另外,目前对于非晶体、准晶体的研究还不很完善,它们非周期的、看似无序的结构中还有很多未知的规律有待人们去探索,也为我们未来的研究提供了很大的创新空间。

1.1 晶格与点阵

晶体的周期性结构有两种表示方法。一种是把构成晶体的原子或原子团看成刚性小球(原子球)的排列,规则堆积构成晶体,如图 1.2(a)所示;另一种是把原子或原子团看成一个抽象的几何点,然后用假想的线条把它连接起来,构成一个有规律的格架,如图 1.2(b)所示。这种用空间排列的原子球或者格架描述的晶体的结构称为晶体格子,简称晶格(lattice);第二种表示方法中的抽象几何点则称为格点。

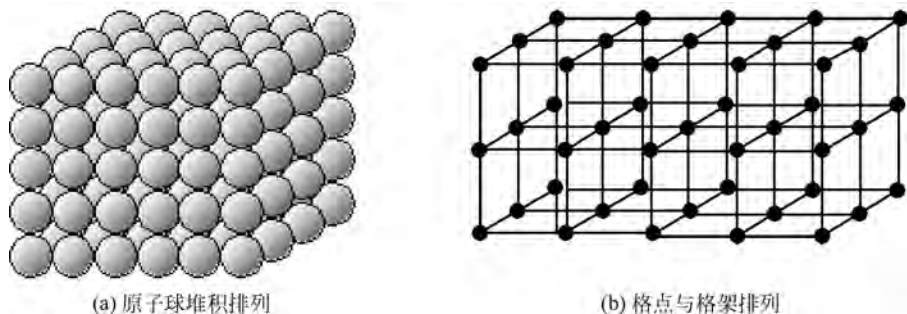


图 1.2 晶体结构的两种表示方法

晶格是对晶体空间排列结构的一种抽象描述,晶格的格点上放置原子或原子团即构成了晶体;同一类晶格结构可描述多种晶体,构成这些晶体的原子或原子团可以不同,相应的间距也可以不同,但是它们都具有相同的排列形式;通过定义不同的原子团,同种晶体也可以用不同的晶格来描述。

不同晶格结构格点排列的密度不同。第一种晶体结构堆积表示法中,原子球体积占总体积的百分数称为堆积比,或称为“致密度”(packing ratio),用来描述晶格中格点排列的紧

密程度。

这里介绍几种典型的晶格结构：简单立方、体心立方、面心立方、金刚石、闪锌矿、六角密排。

图 1.3(a) 所示为简单立方晶格(Simple Cubic, SC)。简单立方的结构很简单,以立方体为重复单元,三个方向的周期相同,两两垂直,具有很强的对称性。如果考虑格点上只放一个单原子,自然界中只有钋(Po)是具有简单立方晶格结构的实际晶体;但是一些复杂的晶格可以在简单立方晶格的基础上加以分析。

图 1.3(b) 所示为体心立方晶格(Body-Centered Cubic, BCC),它是在简单立方晶格的单元中心加一个“原子球”形成的。常见的体心立方结构的晶体有锂(Li)、钠(Na)、钾(K)等碱金属。

图 1.3(c) 所示为面心立方晶格(Face-Centered Cubic, FCC),它是在简单立方晶格的六个面中心各加一个“原子球”形成的。常见的面心立方结构的晶体有铜(Cu)、金(Au)、银(Ag)、铝(Al)等金属。在面心立方结构的基础上,可以变化出金刚石、闪锌矿等晶格结构。

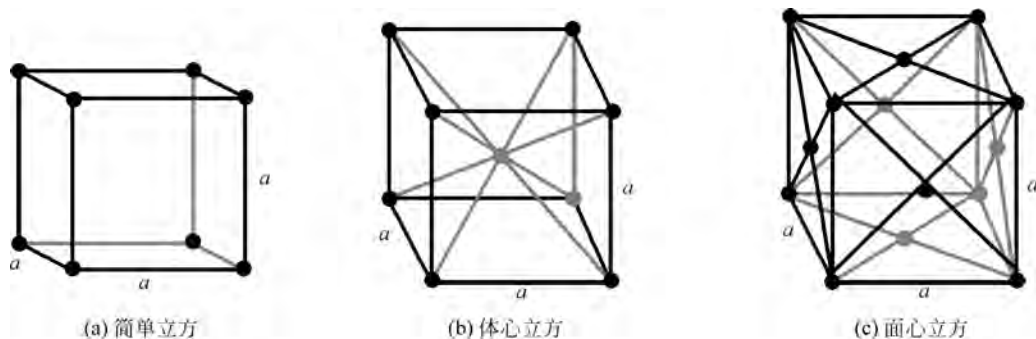


图 1.3 几种典型的晶格结构

图 1.4(a) 所示是碳原子形成的金刚石结构,它是由面心立方单元的中心到顶角引 8 条“对角线”,在其中互不相邻的 4 条“对角线”的中点上各加一个“原子球”(格点)构成的;换一个角度来看,金刚石结构的每个原子都有四个最近邻原子,这四个最近邻原子正好在一个正四面体的顶角位置上(图 1.5(a))。再换一个角度,金刚石结构还可以看成两个面心立方结构沿着体对角线移动四分之一距离套构而成。这种结构的晶体,除了金刚石外,还有电子器件中最常用的半导体材料硅(Si)和锗(Ge)。图 1.5(b) 是闪锌矿结构(ZnS),它的晶格看上去与金刚石结构相同,只是 4 条对角线中点上放置的是另一种原子。光电子器件常用到的磷化铟(InP)、砷化镓(GaAs)等都是闪锌矿结构。

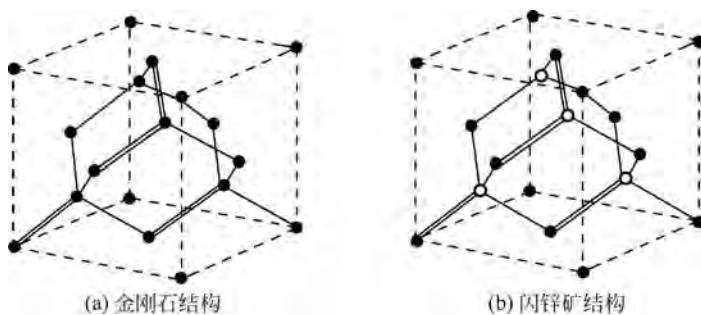


图 1.4 金刚石结构和闪锌矿结构

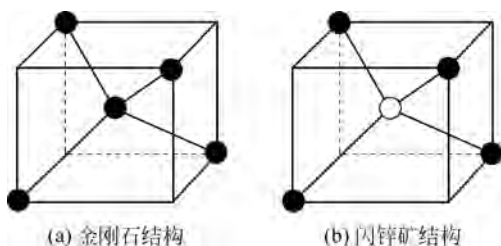


图 1.5 金刚石结构和闪锌矿结构的另一种描述

图 1.6 表示的晶格结构是原子球在平面内最紧密的排列方式,称为密堆排列结构(close-packed),即每个原子球周围排布有六个原子球(A 层)。不难看出,A 层上面一层原子球的球心对准 A 层球隙的排列方式可形成最紧密的堆积的结构,这种排列方式分为 B 位和 C 位两种。B 位和 C 位的两种排列方式与 A 层组合成两种堆积方式:AB AB AB...或者 ABC ABC ABC...,前者的排列方式称为六角密排晶格(Hexagonal-Close-Packed, HCP),而后者其实就是面心立方结构(图 1.7)。很多金属元素具有密堆排列结构,如铍(Be)、镁(Mg)、锌(Zn)、镉(Cd)等是六角密排结构,氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)等闪锌矿结构也是六角密排结构;具有面心立方结构的金属铜(Cu)、金(Au)、银(Ag)、铝(Al)在前面已经讲到。

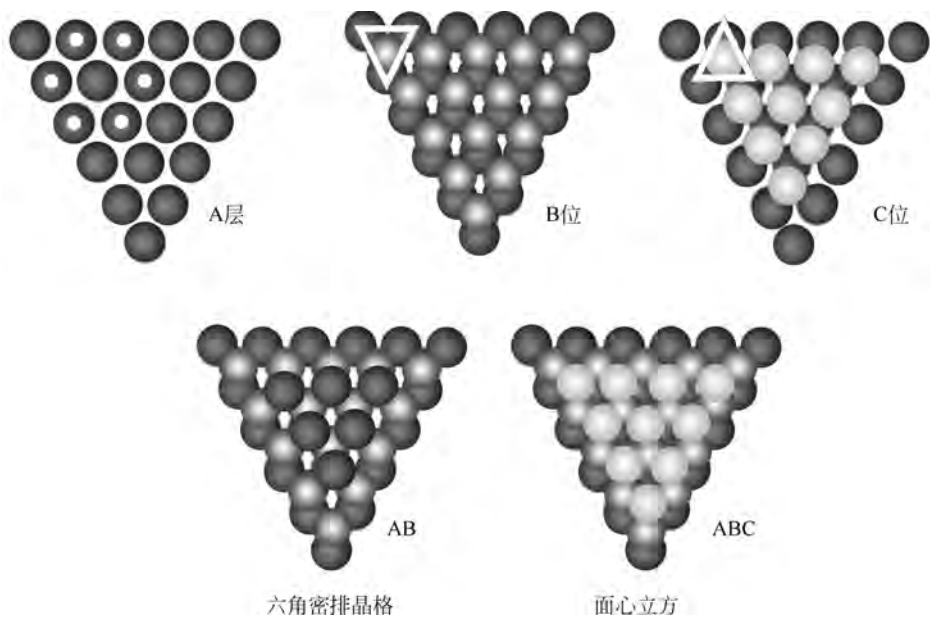


图 1.6 密堆排列结构

晶格分为简单晶格和复式晶格两类。如果晶格中所有格点上的原子或原子团的组成、排列、取向都完全相同,则称为简单晶格。简单晶格中格点上全同的原子或原子团称为基元,基元不仅化学性质相同而且在晶格中处于完全相同的地位,观察者处于不同基元的位置上将察觉不出任何差别。这时,如果用一个抽象的数学点来代替基元,则得到与晶体的几何

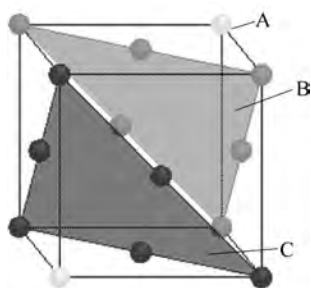


图 1.7 面心立方是密堆排列结构中的 ABC 型

特性相同但无任何物理实质的空间格子,称为布拉菲格子,也称为布拉菲点阵。一个理想晶体是由基元这种结构单元在空间无限重复而构成的,可以理解成在布拉菲点阵中的每个格点上安置基元构成的。布拉菲格子(点阵)是纯粹数学抽象的几何图形,数学群论证明只可能有 14 种布拉菲格子(详见 1.3 节)。

考虑一个没有边界的无穷大点阵,其中有些格点与另一些格点不等价,这种不等价可以来自格点上化学元素的不同或格点本身空间几何构形的不同,这个点阵称为非布拉菲格子。非布拉菲格子与复式晶格相对应,复式晶格是指晶格结点上的原子或原子团不是全部“等价”的。例如如图 1.8 所示的 NaCl、CsCl、ZnO,看似是简单立方或者体心立方结构,但是不同格点上的化学元素不同,所以都是复式晶格。即使是同一种原子或者原子团构成的晶体,也可以是复式晶格。例如如图 1.9 所示,可以看到六角密排中 A 层格点和 B 层格点的几何处境不同,从 A 原子看上下两层原子构成的三角形的朝向和从 B 原子看上下两层原子构成三角形的朝向是不同的;金刚石结构中的四面体顶角格点和中心格点在晶格中占据的位置在几何上也是不等价的,所以,六角密排和金刚石的晶格结构决定了其格点上的原子或原子团是“不等价”的,它们都不是布拉菲格子,属于复式晶格。

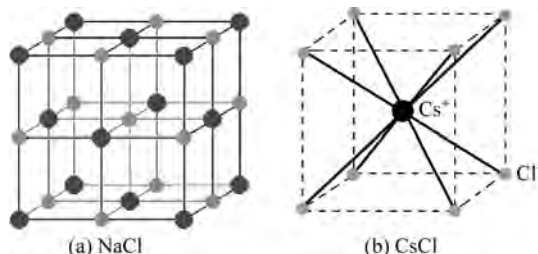


图 1.8 由于化学元素不同的复式晶格

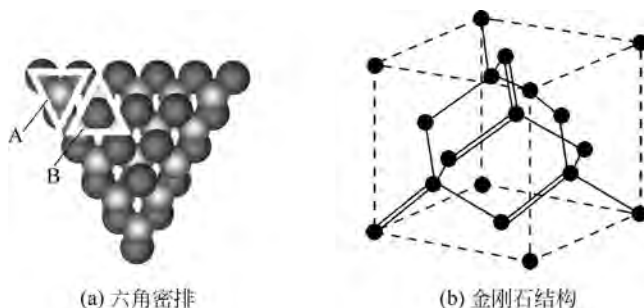


图 1.9 同一种原子构成的复式晶格

复式晶格可以看成由简单晶格相互穿套而成,每个简单晶格由相同的基元形成。例如如图 1.10 所示,NaCl 晶体可以看成由 Na^+ 和 Cl^- 的面心立方结构的套构而形成,而图 1.11 所示则是由简单立方结构的 Cs^+ 和 Cl^- 套构形成 CsCl 的复式晶格。