第 1 章

固体物理基本概念

1.1 固体物理学概述

固体物理学是研究固体的结构及其组成粒子 (原子、离子、电子) 之间相互作用与运动规律以阐明其性能与用途的学科。固体按其形态可以简单分成三类：晶体、非晶体和准晶体。理想的晶体是指内在结构完全规则的固体，又叫作完整晶体。而实际晶体中或多或少地存在不规则性，即在规则排列的背景中存在微量不规则的近乎完整的晶体。

固体物理学的研究范围极广，不仅研究完整晶体，也研究杂质和缺陷对金属、半导体、电介质、磁性材料以及其他固体材料性能的影响；不仅深入探索金属、半导体、电介质、磁性物质、发光材料等在一般条件下的各种性质，也深入探究这些材料在强磁场、强辐射、超高压、极低温等特殊条件下的各种现象；不仅发展新材料和新器件，也发展制备材料和器件的新工艺和新理论。固体物理学同时也承担着许多重要的理论课题，例如超导理论、多体理论、非晶态理论、表面理论、催化的微观理论、断裂微观理论、强光与物质相互作用理论等。

随着科学技术的发展，固体物理领域已经形成了金属物理、半导体物理、晶体物理、电介质物理和晶体生长、磁学、固体发光、超导体物理、固态电子学和固态光电子学等十多个分支学科。这些分支学科之间的相互渗透愈益深入，新技术、新方法的综合利用使得新物理现象层出不穷。同时，为了适应高新技术发展的需要，固体物理学的内涵也在迅速发展中。

固体物理学是一门实验性很强的学科。为了阐明所揭示出来的各种物理现象之间的内在本质联系，需要建立和发展关于固体物理的微观理论。

固体每 $1\mathrm{cm}^3$ 中包含大约 10^{23} 个原子、电子，而它们之间的相互作用相当复杂。固体的宏观性质就是如此大量粒子之间的相互作用和整体运动的总表现。在研究固体的客观规律时，必须针对某一特殊过程，抓住主要矛盾，突出主要因素来进行分析研究。

(1) 根据晶体中原子排列的主要特点，抽象出理想的周期性，建立了晶体动力学理论，随后引入了声子的概念，能够很好地阐明固体的低温比热和中子衍射谱。

(2) 从对金属的研究，抽象出电子公有化运动的概念，再用单电子近似的方法建立了能

带理论，由此发展了一系列的合金材料，制备出了性能优异的半导体材料和半导体器件，并建立半导体物理学。

(3) 在研究物质的铁磁性时，重点研究了电子与声子的相互作用，阐明了低温磁化强度随温度变化的规律。

(4) 在超导理论研究中也着重研究了电子和声子的相互作用。1957 年，巴丁、库柏和施里弗提出并建立了超导电性的微观理论：由于电子和声子的相互作用在电子之间产生间接的吸引力，从而形成库柏电子对，库柏对的凝聚表现为超导电相变。它促进了超导电性的理论和实验研究。在此基础上又发现了超导体中的库柏对以及单粒子的隧道效应和约瑟夫逊效应，为超导体的技术应用开辟了广泛的前景。实际上，自 20 世纪 50 年代末期以来，量子场论和量子统计方法的应用，大大促进了固体理论的发展。

在自然科学的理论探索中，科学的抽象和科学的假说是不可或缺的手段。目前，固体物理学已进入了关于固体中元激发、表面状态和非晶态固体的研究，问题更加复杂。因此，晶格动力学和固体电子理论也面临新的挑战。但是，一切固体的宏观性质都是由其微观结构 (及其运动) 所决定的。所以，研究固体的微观结构、组成及其运动规律仍是研究各种宏观性质的基础。

1.2 晶体的结构与对称性

1.2.1 晶体和非晶体

$$\text{固体}\begin{cases}\text{晶体：长程有序}\begin{cases}\text{单晶体}\\ \text{多晶体}\end{cases}\\ \text{非晶体：长程无序，短程有序}\\ \text{准晶体：有长程取向序，而没有长程的平移对称性}\end{cases}$$

晶体是在微米量级范围内，三维空间方向上有序排列的原子所形成的固体，即长程有序。晶体材料 (处于晶态的固体材料) 一般有规则的外形，如石英、钻石、NaCl、雪花、冰等 (图 1.1，图 1.2)。X 射线衍射可以得到一系列分立尖锐的峰。在熔化过程中，晶态固体的长程有序解体时对应着一定的熔点。

图 1.1 显微镜下的雪花晶体

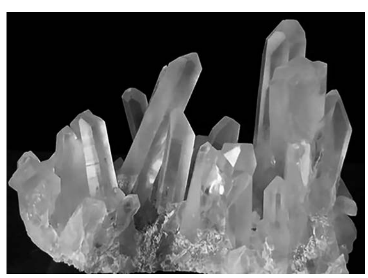

图 1.2 天然宝石晶体

非晶体是在微米量级范围内，三维空间方向上原子无序排列构成的固体。非晶体中原子排列不具有长程的周期性，但基本保留了原子排列的短程有序，即近邻原子的数目和种类、近邻原子之间的距离 (键长)、近邻原子配置的几何方位 (键角) 都与晶体相近。

非晶体又叫作过冷液体，它们在凝结过程中不经过结晶 (即有序化) 的阶段。非晶材料一般没有规则的外形，如普通玻璃、石蜡、沥青、琥珀等。X 射线衍射只能观察到一个宽化的弥散峰，一般没有一个确切的熔解温度。

准晶体是近似介于晶体和非晶体之间的一类固体材料，具有长程的取向序，但没有长程的平移对称序，可以用彭罗斯 (Penrose) 拼接图案 (图 1.3) 显示其结构特点。

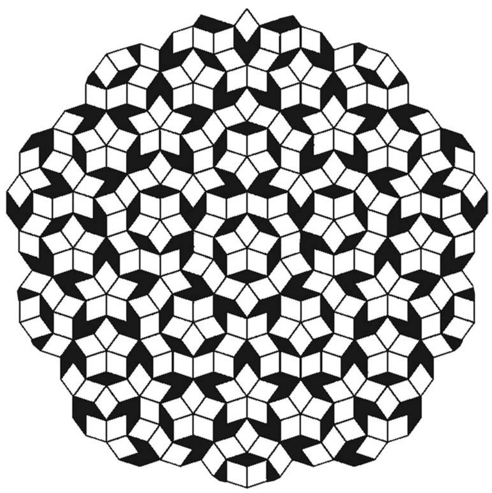

图 1.3　彭罗斯拼接图案 (准晶)

晶体具有一系列特殊的性质，包括自限性、解理性、晶面角守恒、各向异性、均匀性、对称性、固定的熔点等。

- 自限性：晶体所具有的自发地形成封闭凸多面体的能力称为自限性。
- 解理性：晶体沿某些确定方位的晶面劈裂的性质，称为晶体的解理性，这样的晶面称为解理面。
- 晶面角守恒：属于同一品种的晶体，两个对应晶面间的夹角恒定不变。例如对于石英晶体，a、b 间夹角总是 $141°47'$，a、c 间夹角总是 $113°08'$，b、c 间夹角总是 $120°00'$。
- 各向异性：晶体在不同方向上的物理性质 (如光学、机械、热学等) 表现出不同的特性。
- 均匀性：在同一方向上，晶体中任意两对应点的物理性质相同。
- 对称性：晶体在某几个特定方向上可以异向同性，这种相同的性质在不同的方向上有规律地重复出现，称为晶体的对称性。
- 固定的熔点：给某种晶体加热，当加热到某一特定温度时，晶体开始熔化，且在熔化过程中温度保持不变，直到晶体全部熔化，温度才重新开始上升，即晶体具有固定的熔点。

晶体的宏观特性是由晶体内部结构的周期性决定的，即晶体的宏观特性是其微观结构特性的反映 (图 1.4)。

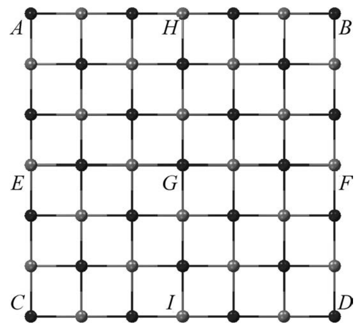

图 1.4 NaCl晶体结构（100）面示意图
(请扫 VI 页二维码看彩图)

1.2.2 晶体的周期性

一个理想的晶体是由完全相同的结构单元在三维空间周期性重复排列而成的。所有晶体的结构都可以用晶格来描述。这种晶格的每个格点上附有一群原子，这样的一个原子群称为基元。基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构。

• 基元: 在晶体中适当选取某些原子作为一个基本结构单元，这个基本结构单元称为基元。基元是晶体结构中最小的重复单元。基元在空间周期性重复排列就形成晶体结构。任何两个基元中相应原子周围的情况是相同的，而每一个基元中不同原子周围情况则不相同。

• 晶格: 晶体的内部结构可以概括为由一些相同的点子在空间有规则地作周期性无限分布，通过这些点作三组不共面的平行直线族，形成一些网格，称为晶格 (或者说这些点在三维空间周期性排列形成的骨架称为晶格)(图 1.5)。用矢量 $\boldsymbol{R}=n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3$ (n_1,n_2,n_3 取整数) 表示任一格点的位置 (或者排列)。晶格是晶体结构周期性的数学抽象，忽略了晶体结构的具体内容，只保留了晶体结构的周期性。

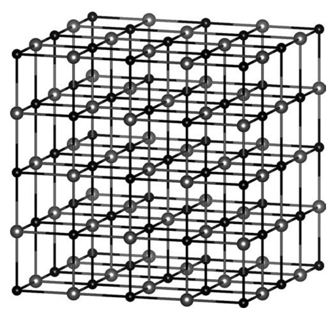

图 1.5 三维晶格示意图

• 格点：晶格中的点代表晶体结构中相同的位置，称为格点。一个格点代表一个基元，它可以代表基元重心的位置，也可以代表基元中任意的原子。

晶格 + 基元 = 晶体结构

• 布拉菲晶格、简单晶格和复式晶格：格点的总体称为布拉菲晶格，这种格子的特点是每点周围的情况完全相同。如果晶体由完全相同的一种原子组成，且每个原子周围的情

况完全相同，则这种原子所组成的网格称为简单晶格。如果晶体由两种或两种以上原子组成，同种原子各构成格点相同的网格，称为子晶格，它们之间相对位移而形成复式晶格。

- 原胞：在晶格中取一个格点为顶点，以三个不共面的方向上的周期长度为边长形成的平行六面体作为重复单元；这个平行六面体沿三个不同的方向进行周期性平移，就可以充满整个晶格，形成晶体。这个平行六面体即原胞，代表原胞三个边的矢量称为原胞的基本平移矢量，简称基矢。
- 原胞的分类
  - 固体物理学原胞 (又称初基原胞)
    * 构造：取一格点为顶点，由此点向近邻的三个格点作三个不共面的矢量，以此三个矢量为边作平行六面体即固体物理学原胞。
    * 特点：格点只在平行六面体的顶角上，面上和内部均无格点，平均每个固体物理学原胞包含 1 个格点，反映了晶体结构的周期性。
    * 基矢：固体物理学原胞基矢通常用 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 表示。
    * 体积：$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)$。
    * 原胞内任一点的位矢：$\boldsymbol{r} = x_1\boldsymbol{a}_1 + x_2\boldsymbol{a}_2 + x_3\boldsymbol{a}_3 (0 \leqslant x_1, x_2, x_3 \leqslant 1)$。
      在任意两个原胞的相对应点上，晶体的物理性质相同 (周期平移)：$\Gamma(\boldsymbol{r}) = \Gamma(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$。
      其中 $\boldsymbol{R}$ 为某一格点的位矢,$\boldsymbol{R}_l = l_1'\boldsymbol{a}_1 + l_2'\boldsymbol{a}_2 + l_3'\boldsymbol{a}_3$。
  - 结晶学原胞 (原胞)
    * 构造：使三个基矢的方向尽可能沿着空间对称轴的方向，它具有明显的对称性和周期性。
    * 特点：结晶学原胞不仅在平行六面体顶角上有格点，面上及内部也可以有格点，其体积是固体物理学原胞体积的整数倍。
    * 基矢：结晶学原胞的基矢一般用 $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{b}, \boldsymbol{c}$ 表示。
    * 体积：$v = \boldsymbol{a} \cdot (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = n\Omega$。
  - 维格纳–塞茨 (W-S) 原胞
    * 构造：以一个格点为原点，作原点与其他格点连接的中垂面 (或中垂线)，由这些中垂面 (或中垂线) 所围成的最小体积 (或面积) 即 W-S 原胞。
    * 特点：它既是晶体的最小周期重复单元 (每个原胞只包含 1 个格点)，其体积与固体物理学原胞体积相同；同时还具有晶体的平移对称性。
- 几种晶格的实例
  - 一维原子链 (图1.6，图1.7)

$$\Gamma(x + na) = \Gamma(x) \quad (0 \leqslant x \leqslant a) \tag{1.1}$$

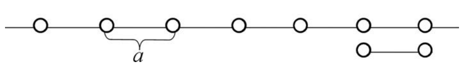

图 1.6 一维单原子链

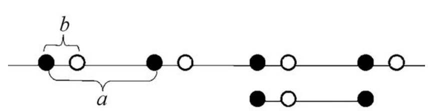

图 1.7 一维双原子链

– 二维晶格(图 1.8)
– 立方晶系
  * 基本特点：$\boldsymbol{a} \perp \boldsymbol{b}, \boldsymbol{b} \perp \boldsymbol{c}, \boldsymbol{c} \perp \boldsymbol{a}, a = b = c$。取$\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$为坐标轴的单位矢量，设晶格常量(惯用原胞棱边的长度)为a，即立方体边长为：$\boldsymbol{a} = a\boldsymbol{i}, \boldsymbol{b} = a\boldsymbol{j}, \boldsymbol{c} = a\boldsymbol{k}$。
  * 惯用原胞的体积：$V = a^3$。
  * 简单立方(SC)(图 1.9)：每个惯用原胞包含1个格点，原胞体积$\Omega = a^3$。

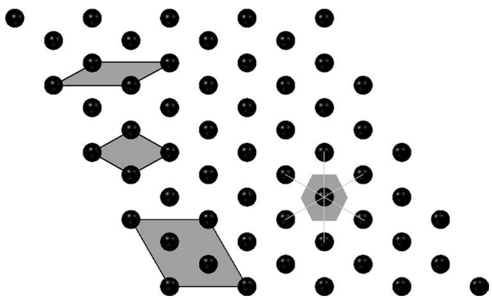

图 1.8 固体物理学原胞示意图

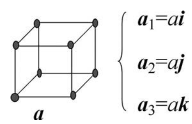

图 1.9 简单立方

  * 体心立方(BC)：平均每个惯用原胞包含2个格点。固体物理学原胞的体积(图1.10)$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \dfrac{1}{2}a^3$。

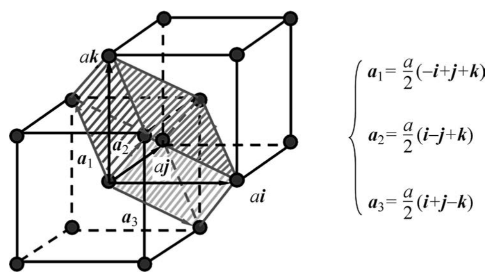

图 1.10 体心立方
(请扫 VI 页二维码看彩图)

  * 面心立方(FCC)：平均每个惯用原胞包含4个格点(图 1.11)。固体物理学原胞的体积$\Omega = \boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3) = \dfrac{1}{4}a^3$。

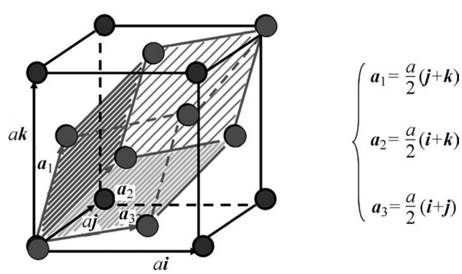

图 1.11 面心立方
(请扫 VI 页二维码看彩图)

- 倒格子：一个晶体结构有两种格子，一个是正格子，另一个为倒格子。这两种格子互为正格子和倒格子。
  - 倒格子定义

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$$
$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)$$
$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{\Omega}(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)$$

其中 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 是正格子基矢，固体物理学原胞的体积为 $\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$，与倒格矢 $\boldsymbol{K}_n=h_1'\boldsymbol{b}_1+h_2'\boldsymbol{b}_2+h_3'\boldsymbol{b}_3$，$(h_1',h_2',h_3'$ 为整数) 所联系的各点的列阵即倒格子(图 1.12)。

$$|\boldsymbol{b}_1|=2\pi\frac{|\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|}{\Omega}=\frac{2\pi}{a_1},\quad |\boldsymbol{b}_2|=\frac{2\pi}{a_2},\quad |\boldsymbol{b}_3|=\frac{2\pi}{a_3} \tag{1.2}$$

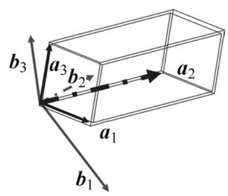

图 1.12　正格子与倒格子
(请扫 VI 页二维码看彩图)

基矢是和正格原胞中一组晶面相对应的，它的方向是该晶面的法线方向，它的大小则为该晶面族面间距倒数的 2π 倍。

  - 倒格子与正格子的关系
    * $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}=\begin{cases}2\pi & (i=j)\\ 0 & (i\neq j)\end{cases}$
    * $\boldsymbol{R}_{l'}\cdot\boldsymbol{K}_{h'}=2\pi\mu \quad (\mu$ 为整数)
    * $\Omega'=\dfrac{(2\pi)^3}{\Omega}$(其中 Ω 和 Ω' 分别为正、倒格子原胞的体积)
    * 倒格矢 $\boldsymbol{K}_n=h_1'\boldsymbol{b}_1+h_2'\boldsymbol{b}_2+h_3'\boldsymbol{b}_3$ 与正格子中晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 正交，且其长度为 $\dfrac{2\pi}{d_{h_1h_2h_3}}$。

1.2.3　晶体的对称性

- 对称性与对称操作的基本概念：对称性是指经过某种操作后，晶体能够与自身重合的特性。对称操作是指使晶体自身重合的操作。对称元素是指对称操作所依赖的几何要素。
- 对称操作与线性变换：经过某一对称操作，把晶体中任一点 $\boldsymbol{X}(x_1,x_2,x_3)$ 变为 $\boldsymbol{X}'(x_1',x_2',x_3')$，可以用线性变换来表示(图1.13)。

$$\boldsymbol{X}'=\boldsymbol{A}\boldsymbol{X} \tag{1.3}$$

$$\boldsymbol{X}=\begin{pmatrix}x_1\\x_2\\x_3\end{pmatrix},\quad \boldsymbol{X}'=\begin{pmatrix}x_1'\\x_2'\\x_3'\end{pmatrix} \tag{1.4}$$

$$\boldsymbol{A}=\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}&a_{13}\\a_{21}&a_{22}&a_{23}\\a_{31}&a_{23}&a_{33}\end{pmatrix} \tag{1.5}$$

操作前后，两点间的距离保持不变：O 点和 $\boldsymbol{X}$ 点间距与 O 点和 $\boldsymbol{X}'$ 点间距相等 (图 1.14)。

$$x_1^2+x_2^2+x_3^2=x_1'^2+x_2'^2+x_3'^2 \tag{1.6}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{X}}'\boldsymbol{X}'=(\widetilde{\boldsymbol{A}}\widetilde{\boldsymbol{X}})'\boldsymbol{A}\boldsymbol{X}=\widetilde{\boldsymbol{X}}\widetilde{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{A}\boldsymbol{X}=\widetilde{\boldsymbol{X}}\boldsymbol{X} \tag{1.7}$$

$$\widetilde{\boldsymbol{A}}\boldsymbol{A}=\boldsymbol{I} \tag{1.8}$$

$\boldsymbol{I}$ 为单位矩阵，即 $\boldsymbol{I}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$。或者说 $\boldsymbol{A}$ 为正交矩阵，其矩阵行列式 $|\boldsymbol{A}|=\pm 1$。

- 简单对称操作
  - 旋转对称 (C_n，对称元素为线) 若晶体绕某一固定轴转 $\dfrac{2\pi}{n}$ 以后与自身重合，则此轴称为 n 次 (度) 旋转对称轴。当 OX 绕 Ox_1 转动角度 θ 时，如图1.14所示，

$$\boldsymbol{X}(x_1,x_2,x_3)\Rightarrow\boldsymbol{X}'(x_1',x_2',x_3')$$

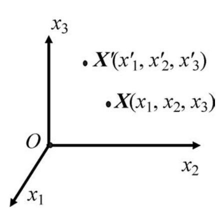

图 1.13 坐标点的线性变换

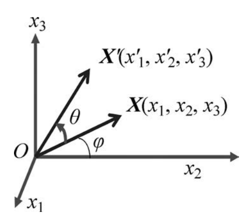

图 1.14 坐标点的旋转
(请扫 VI 页二维码看彩图)

若 OX 在 Ox_2x_3 平面上投影的长度为 R，则有

$$x_1'=x_1 \tag{1.9}$$

$$x_2'=R\cos\theta+\varphi=R\cos\theta\cos\varphi-R\sin\theta\sin\varphi=x_2\cos\theta-x_3\sin\theta \tag{1.10}$$

$$x_3'=R\sin\theta+\varphi=R\sin\theta\cos\varphi+R\cos\theta\sin\varphi=x_2\sin\theta+x_3\cos\theta \tag{1.11}$$

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \tag{1.12}$$

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\sin\theta \\ 0 & \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}, \ |\boldsymbol{A}| = 1 \tag{1.13}$$

因为正五边形沿竖直轴每旋转 720° 恢复原状，但它不能重复排列充满一个平面而不出现空隙。因此晶体的旋转对称轴中不存在 5 次轴，只有 1，2，3，4，6 度旋转对称轴 (图 1.15)。

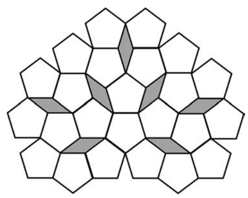

图 1.15　5 度旋转对称性示意图

– 中心反映 (i，对称元素为点) 取中心为原点，经过中心反映后，图形中任一点由 (x_1, x_2, x_3) 变为 $(-x_1, -x_2, -x_3)$。

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -x_2 \\ -x_3 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad |\boldsymbol{A}| = -1 \tag{1.14}$$

– 镜像 (m，对称素为面) 如以 $x_3 = 0$ 面作为对称面，镜像是将图形的任何一点由 (x_1, x_2, x_3) 变为 $(x_1, x_2, -x_3)$。

$$\begin{pmatrix} x_1' \\ x_2' \\ x_3' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ -x_3 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad |\boldsymbol{A}| = -1 \tag{1.15}$$

– 旋转-反演对称：若晶体绕某一固定轴转 $\dfrac{2\pi}{n}$ 以后，再经过中心反演，晶体与自身重合，则此轴称为 n 次 (度) 旋转-反演对称轴。旋转-反演对称轴只能有 1，2，3，4，6 度轴，分别用 $\bar{1}$，$\bar{2}$，$\bar{3}$，$\bar{4}$，$\bar{6}$ 表示。单旋转-反演对称轴并不都是独立的基本对称元素, 如图1.16所示。

注意：正四面体既无 4 度旋转对称轴，也无对称中心！

所有点对称操作都可由这 8 种操作或它们的组合来完成。一个晶体的全部对称操作构

成一个群，每个操作都是群的一个元素。对称性不同的晶体属于不同的群。由旋转、中心反演、镜像和旋转-反演点对称操作构成的群，称作点群。

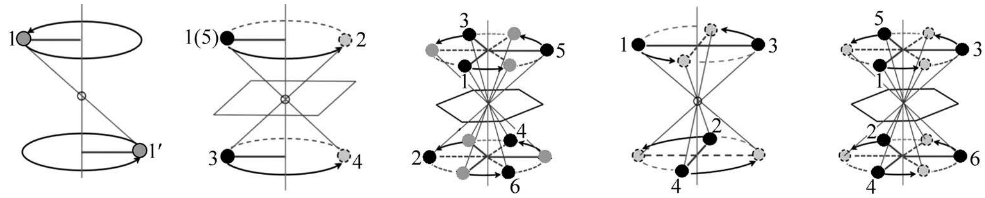

图 1.16 对称-反演示意图

理论证明，所有晶体只有 32 种点群，即只有 32 种不同的点对称操作类型。这种对称性在宏观上表现为晶体外形的对称及物理性质在不同方向上的对称性，所以又称为宏观对称性。

如果考虑平移，还有两种情况，即螺旋轴和滑移反映面。

- n 度螺旋轴：若绕轴旋转 $\dfrac{2\pi}{n}$ 角以后，再沿轴方向平移 $l\dfrac{T}{n}$，晶体能与自身重合，则称此轴为 n 度螺旋轴。其中 T 是轴方向的周期，l 是小于 n 的整数。n 只能取 1，2，3，4，6。
- 滑移反映面：若经过某面进行镜像操作后，再沿平行于该面的某个方向平移 $\dfrac{T}{n}$ 后，晶体能与自身重合，则称此面为滑移反映面。T 是平行方向的周期，n 可取 2 或 4(图1.17)。

点对称操作加上平移操作构成空间群。全部晶体共有 230 种空间群，即有 230 种对称类型。

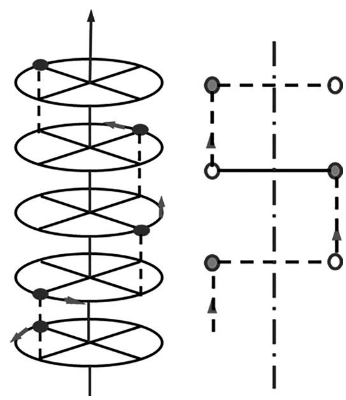

图 1.17 滑移-反映操作
(请扫 VI 页二维码看彩图)

1.2.4 晶系

通常描写晶胞的物理量是三个基矢的长度 (a, b, c) 和基矢之间的夹角 (α, β, γ)，称为晶格常数，可以由 XRD 测定。

根据不同的点对称性，可以将晶体分为 7 大晶系，14 种布拉菲晶格 (图1.18)。

- 立方晶系

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$