

# 固体物理学发展简史

石 锋\*, 韩秀君, 张灵翠, 徐 越, 张川江

齐鲁工业大学(山东省科学院)材料科学与工程学院, 济南 250353

**摘要:** 固体物理学研究多体问题, 是物理学的重要分支, 涉及面极其广泛, 也是包括材料科学等在内的多个技术学科的基础。本文论述了固体物理学的发展简史, 包括初期发展史、对热性质研究、魏德曼-弗兰兹定律、晶体微观几何结构的研究历程、自由电子气体模型、固体能带论、对固体磁性的研究、信息时代、中国固体物理学的发展、固体物理学教材等多个部分, 简述了固体物理学发展中的大事和具有较大影响力的科学家及其贡献。

**关键词:** 固体物理学; 发展简史; 量子力学; 物理学家; 教材

中图分类号: O47

文献标识码: A

DOI: 10.13725/j.cnki.pip.2021.04.002

## 目 录

I. 固体物理学概述	170
II. 固体物理学萌芽阶段	170
III. 晶体微观几何结构的研究历程	171
IV. 固体的热性质研究	172
V. 魏德曼-弗兰兹定律	173
VI. 固体的 X 射线衍射研究	173
VII. 自由电子气体模型	174
VIII. 固体能带论	174
IX. 晶格动力学理论	176
X. 对固体磁性的研究——经典时代	176
XI. 对固体磁性的研究——量子时代	177
XII. 对固体磁性的研究——实用化阶段	179
XIII. 信息时代——半导体技术	179
XIV. 信息时代——超导技术	180
XV. 中国固体物理学的发展	181
XVI. 固体物理学教材	182
致 谢	183
参考文献	183

收稿日期: 2021-02-20  
\* E-mail: sf751106@163.com

## I. 固体物理学概述

自人类诞生以来, 接触到最多的物质就是固体; 自然界中 90% 以上的物质是固态。在不同固体中, 粒子之间存在众多各具特点的耦合方式, 导致粒子具有特定的集体和个体运动形式, 造成千差万别的物理性质。所以, 固体物理学实际上所面对的是多体问题; 它是研究固体的物理性质、微观结构以及固体中各种粒子运动形态和规律和它们相互关系的学科, 是物理学中内容极丰富、应用极广泛的分支学科, 也可以说是理论物理基础之上的普通物理。

固体物理学涉及到晶体学物理、金属物理、半导体物理、相变物理、电介质物理、磁性物理、低温物理、高压物理、超导体物理、表面物理、纳米电子学等等各分支, 是理解物体导电、发光、发热、超导、磁性等物理性质的基础, 也是微电子技术、光电子学技术、能源技术、材料科学等技术学科的基础。固体物理学的理论成就和实验手段对化学物理、催化、生命科学、地学等的影响日益增长, 正在形成新的交叉领域<sup>[1]</sup>。

## II. 固体物理学萌芽阶段

固体物理学是在人类认识大自然的过程中自然而然形成的。从原始社会的石头, 到后来的青铜器和铁器, 人类对固态物质的认识越来越深, 从本能的认知逐步过渡到理论研究。17 世纪, 荷兰物理学家惠更斯 (C. Huygens) 利用椭球堆积模型解释方解石的双折射性质和解

理面<sup>[2]</sup>。1669年，丹麦解剖学和地质学的先驱斯丹诺(N. Steno)研究石英后发现石英晶面之间的夹角是不变的，从而揭示了晶面角守恒定律(1669)，这是晶体学中最重要定律之一<sup>[1]</sup>。1784年，法国科学家阿羽依(R. J. Haüy)通过研究方解石，认为晶体由一些坚实、相同的平行六面形的“小基石”有规则地重复堆集而成，由此提出了著名的晶胞学说，使人类对晶体的认识迈出了一大步。阿羽依被公认为是现代矿物学的创建者，以其名字命名的阿羽依定律又称有理指数定律，是关于单晶体外形晶面的一条实验定律：任意晶面在适当选择的三维坐标轴上的截距都是有理数；它反映了晶体原子排列的周期性<sup>[1]</sup>。

### III. 晶体微观几何结构的研究历程

1830年，德国科学家赫赛尔(J. F. C. Hessels)推导出固体材料存在32种点群。1848年，法国科学家布拉维(A. Bravais)提出一切可能的不同空间格子型式只有14种，修正了德国学者弗兰肯海姆(M. L. Frangenheim)关于晶体内部空间格子排列型式有15种的结论，这14种空间格子被称为布拉维晶格。目前这14中布拉维空间格子成了经典，至今150余年一直岿然不动；对当代固体物理和材料物理等相关专业影响甚大。他首次将群的概念应用到物理学，为固体物理学做出了奠基性的贡献；1850~1851年，布拉维(A. Bravais)发展了空间点阵学说，概括了晶格周期性的特征，提出了实际晶体晶形与内部结构间的关系。此外他还创建了六方系晶体和三方系晶体的定向方向，称之为布拉维定向，相应的晶面指数被称为布拉维-密勒指数。

1890~1894年，俄国晶体学家费多罗夫(E. C. Fedorov)、德国科学家熊夫利斯(A. M. Schoenflies)、英国科学家巴罗(W. Barlow)等独立地发展了关于晶体微观几何结构的理论体系，为进一步研究晶体结构的规律提供了理论依据。他们利用32种点群与三维空间平移对称性组合的方式，各自独立完成了230种空间群的推导工作。

空间点阵是认识晶体结构基本特征的关键之一，用它既可以方便而又清楚地说明晶体的微观结构在宏观中所表现出的面角守恒、有理指数等定律以及X射线衍射的几何关系。后来的玻恩(M. Born)<sup>[3]</sup>、卡门(T. V. Kármán)<sup>[4]</sup>、布里渊(L. N. Brillouin)和维格纳(E. P. Wigner)<sup>[5]</sup>也都对空间点阵研究做出了巨大贡献。

在讨论晶格振动和晶体中的电子运动状态时，通常采用周期性边界条件来处理实际有限晶体的问题。周期性边界条件得到的解是行波解，其结果是晶格振动状态

和晶体中电子运动状态的“量子化”，并提供了对晶格振动的频率分布函数和晶体中电子能级密度计算的基础，因此它们在固体物理学中占有十分重要的地位<sup>[6]</sup>。

玻恩还创立了基于点阵能简单计算化学能的方法，这一方法为科学家广泛使用。其反响令玻恩感慨：“这个浅显的应用给我带来的荣誉却超过点阵理论本身，或者超过我的任何其他研究。或许科学界是对的，在需要的时候取得一些看似不重要的琐碎贡献，要比参与一次哲学革命困难得多，也重要得多”。

美籍华裔物理学家布里渊1922年提出了布里渊散射<sup>[7]</sup>，可以研究气体、液体和固体中的声学振动；固体物理学中的概念布里渊区和硅基布里渊激光器也以他的名字命名。1930年，他首先提出用倒易(倒格子)点阵矢量的中垂面来划分波矢空间的区域，定义了倒易空间中的一个区域——布里渊区；各布里渊区体积相等，都等于倒易点阵的原胞体积。

布里渊区的形状取决于晶体所属布拉菲点阵的类型，即与晶体结构有关。简单立方、体心立方和面心立方点阵的简约区分别为立方体，菱十二面体和截角八面体(由6个正方形和8个正六边形构成的14面体)；后者的典型代表材料是金刚石结构的Si、Ge和闪锌矿结构的III-V族半导体。

1933年，美籍匈牙利物理学家维格纳及其学生塞兹(F. Seitz)<sup>[8]</sup>，在计算晶体电子的能带结构时，共同提出了固体物理学中的一个重要概念：维格纳-塞茨(Wigner-Seitz)原胞，简称W-S原胞，是晶格中比较对称的一种原胞，其构成方法是以一个格点为原点，做出其与最近格点和次近格点连线的中垂面，这些中垂面所包围的空间为维格纳-塞茨原胞。W-S原胞与固体物理学原胞(不是结晶学原胞即晶胞)具有相同的体积，并且也只包含一个格点，它与布拉菲格子具有相同的对称性，故也称为对称化原胞。晶体的倒格子与其正格子具有相同的对称性；在倒格子空间中的W-S原胞，也就是晶体中的晶格波和电子的简约布里渊区。

在波矢空间中取某一倒易阵点为原点，作所有倒易点阵矢量的垂直平分面，这些面波矢空间划分为一系列的区域：最靠近原点的一组面所围的闭合区称为第一布里渊区；第一布里渊区即为动量空间中晶体倒易点阵的W-S原胞。以此类推，可得到其他第二、三、四等布里渊区；各布里渊区体积相等，都等于倒易点阵的元胞体积。布里渊区和W-S原胞概念的提出对于在理论上描述固体的空间点阵具有十分重要的作用和价值。

1934年，维格纳还通过对电子气的计算表明，当电子密度十分低时，点针状的分布比均匀分布具有更低的

能量,所以预言在低温、低密度下可以出现电子晶体,这种晶体即被称为维格纳晶体或者维格纳点阵。1979年,格里姆斯(C. C. Grimes)等首先在极低温度下的液氮表面吸附的单层电子中证实了维格纳晶体的存在,这是二维的点阵;三维点阵还没有实验证据。

#### IV. 固体的热性质研究

随后,人们开始深入认识固体物质的性质。在道尔顿的现代原子论问世后不久,1819年,法国科学家杜隆(P. L. Dulong)和珀替(A. T. Petit)测定了许多单质的比热容之后,1819年提出了杜隆-珀替经验定律,是物理学中描述结晶态固体由于晶格振动而具有的比热容的经典定律,即  $C_V = 3R$  ( $C_V$  为定容比热),现在表述为:固态元素相对原子质量与比热容之乘积为一常数,约等于  $25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;首次揭示了宏观物理量比热容与微观粒子数之间的直接联系<sup>[9]</sup>。这个定律虽然只能确定原子量的约值,但它为统一原子量提供了独特的信息;而正确的原子量是发现元素周期律的依据,故该定律起过重要的历史作用。尽管杜隆-珀替定律形式极为简单,但它多数晶体在高温下热容的描述仍是十分精确的。在低温下,由于量子效应逐渐明显,本定律不再适用。1864年,化学家柯普(H. F. M. Kopp)将这一定律推广到化合物,解释了1832年纽曼(F. E. Neumann)的分子热定律<sup>[10]</sup>。

1872年,韦伯(H. F. Weber, 苏黎世联邦工业大学物理教授,曾教过爱因斯坦)、1905年杜瓦(J. Dewar, 低温物理学奠基人)先后发现了违反杜隆-珀替定律(Dulong-Petit law)的物质,如Si、Ge和金刚石等。该理论不涉及原子的振动频率,任何晶体的比热容只决定于系统的自由度而与温度无关;因此不能解释在低温下,比热容随温度降低而减小的实验事实。实际上,由于该定律过于简单,超过某一温度范围,它对任何材料都不能给出正确结果。

现在我们知道,固体热容的贡献主要有两部分:一是来源于晶格振动(声子),称为晶格热容;一是来源于电子的热运动,称为电子热容。除非在很低温,电子热运动的贡献往往很小。也就是说,晶格振动的研究始于固体热容研究;这里除了玻恩等人之外,我们不得不提及苏联著名物理学家朗道(L. D. Landau),他率先在固体物理学研究中引入了声子的概念。当时人们认为晶格是静止的;静止晶格的模型对于解释主要由导电电子决定的平衡态性质和输运性质方面相当成功,但由于不知道晶体原子不是静止状态,而是在作热运动,不了解

晶格振动在热性质中的作用,没有考虑声子的散射,所以无法解释众多的实验结果,无法解释热导和电导。

开创了固体比热容<sup>[11,12]</sup>量子理论先河的科学家是曾接受过韦伯指导的爱因斯坦(A. Einstein),他首先研究了固体的比热容理论。随后开展研究的是美籍荷兰人德拜(P. J. W. Debye),他也在固体物理学的发展中做出了突出贡献,很多固体物理学的名词术语,如德拜模型、德拜温度、德拜半径、德拜频率、德拜晶体衍射图和德拜球等都以他的名字命名。

1906年11月,爱因斯坦基于“能量是量子化的”思想,完成固体比热的论文《普朗克的辐射和比热理论》,引进量子化的概念处理固体中原子的晶格振动,提出了固体比热容量子理论的爱因斯坦模型,解释了固体热容为什么会随温度降低而下降的现象,从而推动了固体原子振动的研究。德国物理学家能斯特(W. Nernst)及其学生林德曼(F. Lindemann)对该理论进行了实验验证和大力宣传;1910年,林德曼发展了爱因斯坦的比热理论,并根据物质的熔点温度、分子量和密度计算原子振动频率,结果与实验所得光学吸收频率相符。但该理论的缺点是在极低温度下理论值与实验值不一致。为此,能斯特和林德曼对爱因斯坦模型做了简单的改进,提出了经验公式,是对爱因斯坦理论的重要补充。事实上,爱因斯坦也知道,为了简化计算而对晶格振动采用单一频率,会不可避免地造成理论和实验结果的分歧。

玻恩和卡门提出的周期性边界条件这一结论对于固体热性质的研究甚至晶格振动的研究都十分关键,但当时却被忽视了23年之久;原因在于德拜其后提出了更加简单高效的德拜模型(弹性波近似),很好的说明当时的实验结果。

1912年,德拜发表了一篇《关于比热容理论》的论文,把晶格振动的简正模看成连续的各向同性介质中的波,把晶格当成弹性介质处理,而不是集中在一些分立格点上振动的波。考虑热容应是原子的各种频率振动贡献的总和,提出了著名的德拜模型,得出在常温时服从杜隆-珀替定律,在温度  $T \rightarrow 0$  时和  $T^3$  成正比的正确比热容公式。

他引进了德拜温度  $\Theta_D$  的概念;这是固体的一个重要物理量,来源于固体的原子热振动理论,对应于晶格振动的最高频率。德拜考虑到固体中有驻波,而且各原子的振动幅度由该原子在驻波中的位置决定,即每种物质都有自己的德拜温度  $\Theta_D$ ;不仅反映晶体点阵的畸变程度,还是该物质原子间结合力的表征,实际上是晶体结合最强键合的反映。物质的许多物理量都与它有关系,如弹性、硬度、熔点和比热等;材料原子键结合力越强,

德拜温度越高；这一理论推翻了爱因斯坦理论中分界温度恒定的说法。当温度远高于德拜温度时，固体的热容遵循经典规律，即符合杜隆-珀替定律。

德拜模型揭去了低温热容问题的面纱<sup>[12]</sup>，理论推导和实验数据的矛盾终于得到了化解，这一模型是固体物理中的经典模型，是教材中的必学内容。德拜模型虽然表面上不如玻恩和卡门模型，但由于德拜模型简洁有效，实际上更加成功；但后来更为精确的测量却表明了德拜模型的不足：德拜模型对晶体低温热容描述的较好，但该模型在中间温度却不太准确。

## V. 魏德曼-弗兰兹定律

1853 年，德国物理学家魏德曼 (G. H. Wiedemann) 和弗兰兹 (R. Franz) 根据实验结果得出了魏德曼-弗兰兹定律 (Wiedemann-Franz law)，是关于金属材料热导率与电导率之间的关系的定律。这个经验规律描述为：在不太低的温度下，金属的导热系数与电导率之比正比于温度，其中比例常数的值不依赖于具体的金属。即自由电子引起的热导率可以通过电导率，利用魏德曼-弗兰兹定律得到。这个定律表明，由于电子同时作为电流和能量流（热流）的载流子，电导率和热导率之间就必然存在一定的相互关系。丹麦物理学家洛伦兹 (L. W. Lorentz) 于 1872 年发现发现了  $\kappa/\sigma$  与温度的比例关系，这个比例常数的数值，称为洛伦兹数。

此后，由于 20 世纪初量子理论的发展，正确描述了晶体内部微观粒子运动过程，故而带动了固体物理学的发展。1927 年，伟大的物理教师、德国著名物理学家索末菲利 (A. Sommerfeld) 用量子理论推导出了魏德曼-弗兰兹定律的具体公式： $\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = L_0 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ ，其中  $\kappa$  是材料热导率； $\sigma$  是材料电导率；是玻尔兹曼常  $k_B$  数， $e$  是电子电荷， $T$  是绝对温度， $L_0$  是洛伦兹数<sup>[13]</sup>。

块状金属材料在常温常压下，其电阻正比于  $T^2$ ，所以这个定律一直以来都被认为是正确的。但随着研究的深入，多个证据表明，无论高温低温材料的洛伦兹常数都有可能偏离魏德曼-弗兰兹定律<sup>[14,15]</sup>，特别是在金属-绝缘转变系统以及电子强关联体系等；这种偏离来可能自于电子受到声子的非弹性散射（对电阻的贡献不止电子），也可能是由于离子电导对电阻的贡献。

尤其是在温度较低时，这种偏离更明显，洛伦兹常数严重依赖于温度。这主要是由于我们假定了电导过程和热导过程有相同的弛豫时间，发生的都是弹性散射所引起的。由于在温度小于德拜温度时，非弹性散射变得

重要起来，这种散射对于电导率影响不大，但是，对于热导率有很大的影响。所以，魏德曼-弗兰兹定律在较低的温度下不成立会更加显著。应韬等人就验证了魏德曼-弗兰兹定律在纯镁和二元镁合金低温区的不适用性，提出了新的表达式<sup>[16]</sup>。

近百年来人们没有发现洛伦兹常数在较高温度偏离的主要原因在于，那时研究的都是块状材料而没有研究低维度的材料<sup>[14,15]</sup>，也没有了解到相转变和强关联系统中的非弹性散射和离子电导的贡献。洛伦兹常数也许和几何维度以及几何结构等因素有一定关系。

## VI. 固体的 X 射线衍射研究

玻恩创立点阵理论后不久，1912 年，德国物理学家、普朗克的学生同时也是爱因斯坦好友的劳厄 (M. V. Laue)<sup>[17]</sup> 就在该领域做出了突破性的贡献—发现了 X 射线通过晶体时产生衍射现象，证明了 X 射线的波动性和晶体内部结构的周期性，发表了《X 射线的干涉现象》一文。

X 射线衍射对晶体结构的测试工作为在实验上证实电子的波动性奠定了基础，证实了空间点阵和空间群理论的正确性。劳厄图样、劳厄法、劳厄方程都以他的名字命名。这是固体物理学中具有里程碑意义的发现：“使物理学中关于物质结构和研究领域从客观进入微观，从经典过渡到现代，发生了质的飞跃。”对此后的物理学发展作出了贡献，从此，人们可以通过观察衍射花纹研究晶体的微观结构，并且对生物学、化学、材料科学的发展都起到了巨大的推动作用。劳厄也被称为 X 射线衍射动力学理论发现者和 X 射线衍射晶体学之父。

如果说劳厄发现了 X 线在晶体中的衍射，从而证明了 X 射线的波动特性，那么，利用 X 射线系统地探测晶体结构，则应归功于英国物理学家布拉格父子。布拉格这个名字几乎是现代结晶学的同义词；奠定了现代固体物理学尤其是晶体学的理论根基。亨利·布拉格 (W. H. Bragg) 和劳伦斯·布拉格 (W. L. Bragg) 父子二人在使用 X 射线衍射研究晶体原子和分子结构方面作出开创性贡献<sup>[17]</sup>。

1912~1914 年，儿子劳伦斯·布拉格首先提出了关键性的“布拉格方程”，清楚地解释了 X 射线晶体衍射的形成，证明能够用 X 射线来获取关于晶体结构的信息。随后父亲亨利·布拉格造出 X 射线摄谱仪，并做了一系列有独创性的实验，证明了儿子劳伦斯的理论，创立了用 X 射线分析晶体结构的新学术领域，并测试了多种物质的晶体结构。1915 年布拉格父子二人被授予

诺贝尔物理学奖。

著名的布拉格方程  $2d \sin \theta = n\lambda$  描述了 X 射线在晶体中的衍射规律——X 射线的波长 ( $\lambda$ )、入射角 ( $\theta$ ) 以及晶面间距 ( $d$ ) 之间的基本关系, 是晶体衍射的理论基础。它给出了受到电磁辐射和粒子波照射时, 晶体内原子平面间隔与在该平面上产生最强反射的入射角之间的关系, 根据这个方程, 人们可以利用已知波长的 X 射线去照射未知结构的晶体, 通过衍射图样来揭示晶体的结构; 或者利用结构已知的晶体来反射 X 射线, 以求得 X 射线的波长。现在从事材料科学与工程、材料物理、机械工程以及化学材料等相关专业的学生或者学者, 进行材料的晶体结构分析最主要的手段就是 X 射线衍射; 就是利用了著名的布拉格公式。

德拜<sup>[18]</sup> 1916 年和自己的研究生谢乐 (P. Scherrer) 一起发展了劳厄用 X 射线研究晶体结构的方法 (德拜-谢乐法, Debye-Scherrer Method), 采用粉末状的晶体代替较难制备的大块晶体; 粉末状晶体样品经 X 射线照射后在照相底片上可得到同心圆环的衍射图样 (德拜-谢乐环), 它可用来鉴定样品的成分, 并可决定晶胞大小, 适用于多晶样品的结构测定。德拜通过 X 射线研究分子结构的实验十分完美地证实了化学家们所确信的观点——即结构式实际上代表了分子中原子的空间排布, 而这一空间排布是与性质相对应的, 并且为衍射仪的制造奠定了基础。后来还制成德拜相机, 用来研究不同物质的晶体结构。德拜相机作为研究晶体结构的基本仪器, 广泛运用于冶金化工、地质及工矿企业, 目前很多大学的物理实验室仍用德拜相机做晶体结构实验。

## VII. 自由电子气体模型

1900 年, 英国物理学家特鲁德 (P. Drude) 首先借理想气体模型, 建立了经典的金属自由电子气体模型。实际上使金属中的自由电子变成了理想气体中的粒子, 借用已有的热力学规律就可以定性解释金属的一些性质, 特别是电子在金属中的输运性质, 对固体认识进入一个新的阶段; 也证明了其在定性方面是正确的。但是由于采用经典统计, 电子的比热被高估了两个数量级, 导致热电动势 (即温差电现象的系数) 被高估, 定量计算与实验测试结果不符, 不能解释金属的高电导率以及材料的各向异性问题; 另外, 特鲁德模型无法描述磁电阻效应。

1904 年, 荷兰著名物理学家洛伦兹 (H. A. Lorentz)<sup>[19]</sup> 发展了特鲁德的理论。他认为金属中电子的运动速度服从麦克斯韦-玻尔兹曼统计 (Boltzmann-

Maxwell statistics) 规律, 从微观上定性的解释了金属的高电导率、高热导率、霍尔效应以及某些光学性质。洛伦兹指出特鲁德模型中热导率的处理刚好有两个 100 倍的因子相互抵消, 证明了电导率和热导率之间的线性关系: 魏德曼-弗兰兹定律。至少洛伦兹数的量级是对的。

但由于洛伦兹修正后的特鲁德-洛伦兹模型 (Drude-Lorentz model) 采纳经典力学框架内的玻尔兹曼-麦克斯韦统计, 存在较大的不足之处, 比如高估了电子气对热容的贡献, 实际值是理论值的百分之一。还有, 根据这个理论得出的自由电子的顺磁磁化率和温度成正比, 但实验证明, 自由电子的顺磁磁化率几乎与温度无关。

20 多年后, 费米 (E. Fermi) 和狄拉克 (P. A. M. Dirac) 分别发展了统计理论, 最终于 1926 年建立了费米-狄拉克统计 (Fermi-Dirac statistics), 为以后研究晶体中电子运动的过程指出了方向。1927~1928 年, 索末菲基于量子思想<sup>[20]</sup>, 在费米-狄拉克统计分布的基础上, 建立了索末菲模型 (Sommerfeld model) 来描述金属电子的运动, 发展了洛伦兹的经典电子论, 使得经典的电子气变成了量子的费米电子气; 求得电子气的比热容和输运现象, 成功解释了金属特有的良好导热性质, 对温差电和金属导电的研究也很有价值。索末菲模型对于理解金属尤其是一价金属的物理本质方面也取得了巨大的成功。该理论解决了经典理论的困难, 目前仍旧是固体物理教科书中的经典理论。

经典的特鲁德-洛伦兹模型和索末菲模型均能解释维德曼-夫兰兹定律, 但是索末菲 (A. Sommerfeld) 的理论结果和实验符合的更好, 说明索末菲模型在定量上要优于经典的特鲁德-洛伦兹模型。但对于物质为什么会分为导体、绝缘体、半导体以及半金属等, 索末菲模型根本无法解释, 对于许多物理量所显示的各向异性的解释也显得无能为力, 根本原因是金属自由电子气体模型过于简单。另外, 泡利 (W. E. Pauli) 对基于费米-狄拉克统计的自由电子理论也做出了贡献, 形成能带论的先导, 这主要是泡利不相容原理的功劳。

## VIII. 固体能带论

20 世纪 20 年代末, 固体物理学开始成为物理学的一分支学科。30 年代, 它以量子力学为基础蓬勃发展起来。固体能带论就是基于晶体结构的平移对称性, 考虑离子实势场对电子的影响而建立起来的一套理论。能带理论的三个基本假设: 绝热近似、平均场近似、周期

场近似。其中, 玻恩和原子弹之父奥本海默 (J. R. Oppenheimer) 对绝热近似做出了贡献, 故绝热近似也叫做玻恩-奥本海默近似 (Born-Oppenheimer approximation)<sup>[21]</sup>。能带理论是目前研究固体中的电子状态, 说明固体性质最重要的理论基础。

提及能带理论, 一个不可或缺的人物就是布洛赫 (F. Bloch)<sup>[22]</sup>。1928 年, 布洛赫从量子力学出发, 研究周期场中电子的运动问题, 主要解释固体中电子在金属晶格中的运动状态及其描述, 为后来的能带理论及核磁共振现象奠定了基础。布洛赫认为, 电子在晶体中的运动, 可以看成是自由电子在严格的原子周期势场中运动, 而原子周期势场是按照一定的规律起伏的。布洛赫将傅里叶分析方法用于薛定谔方程, 再进行一些近似和简化, 得到了一个比较满意的结果。

为此, 他提出了布洛赫定理 (Bloch theorem): 当势场具有晶格周期性时, 其中的粒子所满足的波动方程的解的性质被称为布洛赫定理, 该定理指出了在周期场中运动的电子波函数的特点。布洛赫定理给出了严格的周期性势场中单电子薛定谔方程的本征解是周期性调幅的平面波, 它既不被散射也不衰减; 除非晶体存在杂质、缺陷或晶格振动等破坏周期势的因素, 否则没有电阻产生。

布洛赫定理表明, 在不同原胞的对应点上, 波函数相差一个相位因子, 且电子出现的概率是相同的。他给出了严格的周期势场中单电子波函数和能谱的普遍规律, 提出了研究晶格中电子运动的方程——布洛赫方程, 这是他最重要的学术贡献。将晶体势能函数写成满足周期性边界条件的周期函数, 并带入薛定谔方程, 即得到晶体能带结构中重要的布洛赫定理的证明。可以说, 能带理论是从周期性势场中推导出来的。

1928 年提出布洛赫波的概念, 即周期性势场中电子的波函数, 又名布洛赫态; 由一个平面波和一个周期函数 (布洛赫波包) 相乘得到。更广义地, 布洛赫波<sup>[23]</sup>可用于描述周期性介质中的任何“类波动现象”, 譬如周期介电性介质 (光子晶体) 中的电磁现象; 周期弹性介质 (声子晶体) 中的声波等。

布洛赫波函数是在周期性势场中运动的电子的薛定谔方程的解, 是一种调幅平面波, 是比自由电子波函数更接近实际情况的波函数; 反映了晶体电子运动的特点, 即其中的指数部分反映了晶体电子的共有化运动, 而其中的晶格周期函数部分反映了晶体电子围绕原子核的运动。此外, 布洛赫电子、布洛赫球、布洛赫振荡以及描述光场与二能级原子相互作用的麦克斯韦-布洛赫方程 (Maxwell-Bloch Equations) 都以他的名字命名<sup>[24]</sup>。

布洛赫的理论描述了晶体中电子的真实运动情况, 带来了能带理论以及其后的能带工程, 为人类设计新材料和改造世界奠定了理论基础。英国化学家威尔逊 (C. T. R. Wilson) 主张晶体中电子的可能能级会分裂成能带, 不同晶体的能带数目及宽度都不相同。由于固体中原子数  $N$  很大, 电子的能量是不连续的, 因而  $N$  个分裂的能级差值极小。在某些能量区间能级分布是准连续的, 以至于可以视为连续分布, 形成具有一定宽度的能带, 这些区间在能级图中表现为带状 (能量的允带)。在某些区间没有能级分布, 形成能量的禁带, 即能带论是单电子近似的理论。用这种方法求出的电子能量状态将不再是分立的能级, 而是由能量的允带和禁带相间组成的能带, 所以这种理论称为能带论。

在晶体中, 原子的外层电子可能具有的能量形成一段一段的能带, 根据能带被电子占据的情况, 把能带分为价带 (满带)、禁带和导带 (空带), 电子不可能具有能带以外的能量值, 而能带情况决定了导电的性能。由此, 金属的导带充满电子, 因而具有导电性, 绝缘体价带是满带因而无法导电。这一理论促使人们对于金属键的认识进一步加深。1931 年, 英国物理学家威尔逊 (A. H. Wilson) 利用固体能带论<sup>[25]</sup>说明了导体与绝缘体的区别, 并断定有一类固体, 其导电性质介于两者之间, 即半导体。半导体概念的推出导致了以后信息时代的来临。

事实上, 布里渊区的概念<sup>[26]</sup>对于固体能带论的研究也具有极大的意义。其物理意义在于每个布里渊区代表了一个能带, 布里渊区边界就是能带边界。简约布里渊区中的一个波矢可能对应有几个不同的能量状态, 该区域内的波矢即称为简约波矢。能带理论中, 各种电子态按照它们的波矢分类。周期结构中的一切波在布里渊区界面上产生布拉格反射。对于电子德布罗意波, 这一反射可能使电子能量在布里渊区界面上 (倒易点阵矢量的中垂面) 产生不连续变化。

总之, 能带理论是一个近似精确的固体量子理论, 它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的, 为阐明许多晶体的物理特性提供了基础, 成为固体电子理论的重要部分。能带理论不仅解释了金属导电性与绝缘体和半导体间存在差别的内在原因, 而且能带理论在描述金属的导电和导热等输运过程方面获得了成功, 即能带论成功地解决了索末菲自由电子论处理金属问题时所遗留下来的许多问题, 并为其后固体物理学尤其是半导体物理学的发展奠定了基础<sup>[27,28]</sup>。

## IX. 晶格动力学理论

30 年代,除固体能带论的创建以外,还有晶格动力学的建立,都极大地推动了固体物理学的发展。

晶格动力学的研究是从讨论晶体热学性质开始的,而热运动在宏观性质上最直接的表现就是比热容。1912 年玻恩与卡门合作发表了有关晶体振动能谱的著述,提出了周期性边界条件,用于研究晶格点阵,从此开启了他以后几十年创立点阵理论的事业。这项成果早于劳厄用实验确定晶格结构的工作,但当时由于比热容理论的研究中,德拜模型更简洁高效,造成了该理论被忽视了 23 年之久<sup>[29]</sup>。

1925 年,玻恩出版了关于晶体理论的著作《原子动力学问题》,开创了一门新学科——晶格动力学。晶格动力学是玻恩毕生的研究领域,在该领域他取得了辉煌的成就,奠定了当代固体物理学的基础。1935 年布莱克曼(F. F. Blackman)重新利用玻恩和卡门 1912 年提出的理论研究晶格振动,逐渐完善并发展成现在的晶格动力学理论。

晶格振动在一定程度上破坏了晶体的周期性,使电子在晶格中运动受到散射而增加电阻。无机非金属晶体材料的比热、热膨胀、热传导、声音传播等直接与晶格振动有关,电学性质、光学性质、介电性质与晶格振动也有密切联系。利用晶格振动理论可对它们进行统一描述。故而,从晶体中原子的振动出发去讨论晶体的宏观物性,常称为晶格动力学。晶格振动的强弱依赖于温度,它在晶体热力学中起重要作用。根据晶格振动理论研究固体性质时,为了使问题得到简化,我们常用谐振子模型来处理原子之间的相互作用。一方面,在量子力学中,谐振子问题是可以得到严格解析解的。另一方面,对于固体而言,其中的原子都在做微振动,把原子之间的相对运动简化为谐振子是可行的<sup>[1]</sup>。

为了使问题既简化又能抓住主要矛盾,在分析讨论晶格振动时,将原子间相互作用能的泰勒级数中的非线性项忽略掉的近似称为简谐近似。在简谐近似下,由  $N$  个原子构成的晶体的晶格振动,可等效成  $3N$  个独立的谐振子的振动。每个谐振子的振动模式称为简正振动模式,它对应着所有的原子都以该模式的频率做振动,它是晶格振动模式中最简单、最基本的振动方式。这些谐振子的能量量子,称为声子。晶体振动的总体可看作是声子的系综。原子的振动,或者说格波振动通常是把这  $3N$  个简正振动模式的线形迭加。

在简谐近似下,晶格振动可看做若干简谐波构成。一般而言,这种简化是有效的;简谐近似是晶格动力学

处理许多物理问题的出发点。但在研究较高温度下的固体性质时,如对热膨胀和热传导等问题的处理,必须考虑高阶项,也就是说晶格振动的非谐效应是不能忽略的。主要是位移的 3 次项和 4 次项,称为非简谐项;与非简谐项有关的物理效应称为非简谐效应<sup>[30]</sup>。

1954 年,玻恩与黄昆合作出版了经典著作《晶格动力学理论》<sup>[31]</sup>,是一部享有世界声誉的名著。该书系统、全面地阐述了晶格动力学的有关理论,是固体物理学领域的经典著作之一,书中给出了作者多年来在该领域具有世界水平的研究成果。原书英文版由牛津出版社出版后,至今仍继续出版发行。该书已被世界各国的大学列为有关学科研究生的必读参考书。

玻恩还创立了基于点阵能简单计算化学能的方法,这一方法为科学家广泛使用。其反响令玻恩感慨:“这个浅显的应用给我带来的荣誉却超过点阵理论本身,或者超过我的任何其他研究。或许科学界是对的,在需要的时候取得一些看似不重要的琐碎贡献,要比参与一次哲学革命困难得多,也重要得多。”

## X. 对固体磁性的研究——经典时代

对固体磁性的认识促进了固体物理学的发展。英国物理学家吉尔伯特(W. Gilbert)是真正研究磁学的第一人;1600 年发表了巨著《磁石论》,系统地总结和阐述了他对磁学的研究成果,提出了“磁力”、“磁轴”、“磁子午线”等概念,使他在物理学史上留下了不朽的位置<sup>[32]</sup>。

虽然人类很早就发现了铁磁现象,然而其本质原因和规律还是在上世纪初才开始认识的。原因在于铁磁现象比顺磁和抗磁现象复杂得多,铁磁性物质的基本特征是物质内部存在磁畴结构与自发磁化。纯粹的铁磁性物质并不多见,在室温下只有 3 种元素具有磁性:铁、钴和镍。即,解释物质的磁性一直是一个困难的物理学问题。

法国科学家安培(A. M. Ampère)1821 年 1 月提出“分子电流假说”,认为物质的宏观磁场是由于运动的电流产生的,指出磁现象的本质是内部的微观分子电流,从而解开了几千年的谜团<sup>[33]</sup>。

1883 年起,法国科学家居里(P. Curie)<sup>[34]</sup>对晶体结构和物体在不同温度下的磁性进行了独立的、卓有成效的研究;1895 年他发现了顺磁体的磁化率反比于其绝对温度,即居里定律。为了纪念他在磁性方面研究的成就,后人将铁磁性转变为顺磁性的温度称为居里温度或居里点。达到居里温度,材料失去铁磁性,呈顺磁性。后来人们知道这是由于磁畴被破坏的缘故,此转变是二级

相变。皮埃尔·居里和雅克·居里兄弟还发现了压电效应，证实了逆压电效应的存在。总之，他对固体物理学的发展起到了重要的推动作用。

1907年，经法国物理学家外斯 (P. Weiss) 进一步研究居里定律，予以精确化，命名为居里-外斯定律 (Curie-Weiss law)<sup>[35]</sup>。铁磁物质的转变温度称为居里点，达到此温度，失去铁磁性，呈顺磁性。居里-外斯定律是电介质材料和电磁材料研究中非常重要的一个定律，其描述介电常数或磁化率在居里温度以上顺电相或顺磁相的关系。

1905年，基于统计力学理论，法国物理学家朗之万 (P. Langevin)<sup>[36]</sup> 提出用现代的原子中的电子电荷去解释关于磁性的现象，用基元磁体的概念对物质的顺磁性及抗磁性作了经典的说明，得到了朗之万经典顺磁性理论和朗之万抗磁性理论。后者可用于解释闭壳层原子构成的物质的抗磁性。

在参考处理无相互作用粒子体系的朗之万理论基础上，1907年，外斯<sup>[37]</sup> 在分子场假设和磁畴假设下，系统地提出了铁磁性假说，以便对铁磁性进行定量说明：铁磁性相变的分子场理论，唯象地解释了铁磁现象，同时很好地解释了铁磁性<sup>[38]</sup> 物质在退磁状态下不显示磁性的问题。其主要内容有：铁磁物质内部存在很强的等效磁场——分子场，可以使内部各区域磁化。在分子场的作用下，原子磁矩趋于同向平行排列，即自发磁化至饱和，称为自发磁化；铁磁体自发磁化分成若干个小区域，这种自发磁化至饱和的小区域称为磁畴，由于各个区域（磁畴）的磁化方向各不相同，其磁性彼此相互抵消，所以大块铁磁体对外不显示磁性。外斯分子场理论后来也被人推广到了反铁磁性研究上<sup>[39]</sup>。

磁畴学说成为解释强磁体在外磁场中的行为的理论基础，在描述铁磁体宏观行为上获得了巨大成功，可用磁畴结构来解释铁磁质强磁性的起因。而磁畴结构的理论是在1935年，由朗道-利夫希茨 (Landau-Lifshitz) 考虑了静磁能的相互作用后首先提出的。磁畴理论构成了今天磁性物理学的核心内容以及现代磁化理论的主要理论基础。

1917~1918年期间，美国物理学家康普顿 (A. H. Compton) 确定了磁性晶体的磁化效应，提出电子也具有自旋相应的磁矩，并科学地预言了铁磁性起源于电子的内禀磁矩。而1970年诺贝尔物理学奖得主奈耳 (L. E. F. Néel)<sup>[37,40]</sup>，则是本世纪一位有影响的法国物理学家和实业家。他主要致力于磁学研究，主要贡献是在外斯分子场的基础上，提出局域分子场概念，即假设存在着分别作用在不同原子上的分子场，从理论上导出了部分合金的磁化率随温度变化的关系，与实验结果符合

一致。他还在反铁磁性 (1932)、亚铁磁性 (1948)、超反铁磁性 (1961) 以及微粉磁性、磁化蠕移、岩石磁性和矫顽力理论上重要突破；奈耳温度、奈耳畴壁因他的名字而命名。反铁磁性和亚铁磁性理论为后来各种磁有序理论开辟了道路，亚铁磁性和微粉磁性理论分别促进了各种类型铁氧体材料和微粉永磁材料的发展和应用。

## XI. 对固体磁性的研究——量子时代

玻恩曾经的助手、1943年诺贝尔物理学奖得主、德裔美国著名实验物理学家斯特恩 (O. Stern)<sup>[41]</sup>，1921年到1922年间，为证实原子角动量量子化，同盖拉赫 (W. Gerlach) 合作做了磁场对磁矩的作用力使原子发生偏转的著名的斯特恩-盖拉赫实验 (Stern-Gerlach Experiment)<sup>[42]</sup>，而后又测量了包括质子在内的亚原子粒子的磁矩。施特恩-格拉赫实验主要显示的是基态原子的角动量和磁矩，是历史上第一次直接观察到原子磁矩取矢量子化的实验。

1927年，德国物理学家泡利利用量子理论计算了自由电子气体的顺磁性（自旋顺磁性理论），揭示了非铁磁性金属的弱磁性质。他证明了金属中的导电电子的行为与费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 所支配的自由电子气一样；自由电子在量子统计下的磁化率远小于经典的居里顺磁性理论，由此克服了特鲁德-洛伦兹 (Drude-Lorentz) 自由电子论在该问题上的困难。在很多的金属中，尽管有未饱和的电子自旋磁矩，但它们的顺磁性不强并且与温度没有什么关系，原因完全是由于费米-狄拉克统计的缘故；只有费米面附近的电子才有如反转等磁响应。

金属导电电子的顺磁性又称为泡利顺磁性，泡利顺磁磁化率与温度无关，这与实验结果一致，而经典统计则与温度成反比。泡利的顺磁性表明自由电子在量子统计下的磁化率远小于经典的居里顺磁性理论，本质也是费米-狄拉克分布决定的，只有费米面附近的电子才有磁响应。

1928年前苏联物理学家弗伦克尔 (J. Frenkel) 与德国物理学家海森堡 (W. Heisenberg) 各自独立地提出铁磁性的量子理论，即提出分子场起源于相邻原子间电子自旋的静电交换作用，利用量子力学的交换现象解释了物质的铁磁性问题，认为铁磁性本质上是一种量子力学效应<sup>[39,43]</sup>。

分子场理论成功描述了强磁性物质的自发磁化行为，但在低温和居里点附近的温度关系却明显偏离了实验结果。自旋波理论 (Spin Wave theory)<sup>[44]</sup> 是1930年，

布洛赫基于海森堡的理论首先提出来的。他认为每个格点的自旋是  $1/2$ ，而磁子是自旋波的能量量子；和声子一样，属于集体运动，是固体中重要的元激发，由局域自旋之间的相互作用而引起的。自旋波理论计入了自旋的长程关联行为，从体系整体激发的概念出发，成功揭示了自发磁化在低温下的行为；这一点显然比分子场理论有了进步。

提到元激发，不得不提及苏联著名物理学家朗道<sup>[45]</sup>，正是他首先提出了元激发的概念。固体中的元激发是指固体中粒子之间、粒子自旋之间、带电粒子与电磁波之间各有相互作用，从而产生粒子的各种集体运动。通常表现为不同的振动或波动，其能量量子就是元激发。按所服从的统计分布规律，元激发可分成玻色子和费米子两大类。元激发的引入使得固体物理中的很多问题可以用统一的观点和方法来描述和处理，是整个固体理论的一个核心内容。可以说，传统的固体理论就是在研究不同性质的元激发，包括声子<sup>[46,47]</sup>。

美国著名理论物理学家范弗莱克 (J. H. V. Vleck) 一生进行了包括量子理论、磁性理论、原子光谱、晶体场理论和磁共振等方面的广泛研究，因其对现代磁学的发展做出了卓越的贡献，被誉为“现代磁学之父”。他发展了顺磁性和抗磁性的量子理论，1932 年导出了原子或离子系统磁化率的普遍公式：郎之万—德拜公式 (Langevin-Debye Equation)；1977 年，他因对磁性和无序系统的电子结构的基础研究获得诺贝尔物理学奖<sup>[48]</sup>。

1933 年，埃伦费斯特 (P. Ehrenfest) 提出二级相变的概念，并对相变进行分类。1935 年，朗道研究了电子与声子的相互作用，提出了铁磁性的磁畴理论和反铁磁性的理论解释，阐明低温磁化强度随温度变化的规律。人们把由于存在朗道能级而产生的抗磁性称为朗道抗磁性。1936~1937 年，朗道提出二级相变的一般理论，相关理论被称为朗道相变理论。二级相变理论对于磁性材料和超导材料的研究都具有十分重要的意义<sup>[49,50]</sup>。

对固体磁性研究有重要意义的还有巡游电子理论。我们知道，原子中的电子在原子核的势场和其他电子的作用下，它们分列在不同的能级上，形成所谓电子壳层。不同壳层的电子分别用  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p$ ；等符号表示，每一支壳层对应于确定的能量。

1936 年，英国利兹大学理论物理学家斯托纳 (E. Stoner) 采用能带模型讨论了金属的铁磁性，认为  $3d$  电子既不像  $4s$  电子那样可以用自由电子近似来处理，也不像  $4f$  电子那样可以完全看作是局域电子，把  $3d$  电子看作是在金属晶格中各个原子的  $d$  轨道上依次巡游，称

之为巡游电子<sup>[51-53]</sup>。他假定简并的能带在交换作用下，发生分裂。他在讨论自发磁化强度时，给出了原子磁距未必是整数的结论，这是斯托纳模型 (Stoner model) 的最大成功之处。

斯托纳模型的缺点是不能解释居里温度附近的磁化强度变化和熵异常等，也不能描述自旋波和临界涨落等现象。斯托纳模型在讨论温度大于居里温度后的磁化率时，未能给出居里—外斯定律，且居里温度的计算值比实验值大 3 倍，这是该模型的最大缺陷之处<sup>[54,55]</sup>。

斯托纳还提出了著名的斯托纳判据，它是判断物质是否有铁磁性的一个判据，其理论依据是费米液体理论。在斯托纳之前，1929 年布洛赫就曾用哈特里—福克近似 (Hartree-Fock Approximation) 讨论过电子气显示铁磁性的可能性，1934 年维格纳指出了电子关联的重要性，从而得出电子气不呈现铁磁性的结论<sup>[56]</sup>。

曾在贝尔实验室与巴丁以及肖克利 (W. Shockley) 一起工作的美国国家科学院院士基泰尔 (C. Kittel)，其在 20 世纪 40 年代，把交换相互作用、磁偶极相互作用、各向异性等等都考虑在内，发展了铁磁和反铁磁共振理论以及铁磁畴理论，并拓展了磁极化子布洛赫理论。

1951 年，赫林 (C. Herring) 和基泰尔考虑了热激发电子和空穴之间的相互作用，在能带论的基础上也导出了自旋波的存在，给出了色散关系，克服了斯托纳模型的不足。50 年代发展的局域电子模型理论和巡游电子模型理论，对亚铁磁性物质和稀土金属及其合金的磁性作出了成功的解释，但是两个理论之间长期争论不断<sup>[53,54]</sup>。

60 年代，哈伯德 (J. Hubbard) 提出了处理窄能带中电子关联效应的模型，成为研究巡游电子磁性的理论基础。哈伯德模型 (Hubbard model) 忽略了库仑作用的长程部分和不同原子间电子的关联效应，也未考虑  $d$  带和  $s$  带的混合问题。1972 年，日本物理学家守谷亨 (Moriya) 等人提出的自旋涨落模——模耦合唯象理论使居里温度的计算值大为降低，并得出了高温下铁磁体遵从居里—外斯定律的结论。也就是说，通过考虑自旋涨落及自旋涨落不同模式之间的耦合作用来改进斯托纳模型，克服了早期模型的不足，得到更加精确的结果<sup>[56]</sup>。

上世纪 60 年代后，通过迪·哈斯—范·阿尔芬效应 (De Hass-Van Alphen Effect)<sup>[57]</sup>，从实验上证实了过渡金属中确实存在着  $3d$  电子的费米面，完全确定了巡游电子模型在解释过渡族金属和合金铁磁性起因上的地位。结束了局域电子模型和巡游电子模型长期争论不休的局面，过渡金属的  $d$  电子是巡游电子已经得到公认。

但在讨论非金属铁磁性起因上，局域电子模型依然是唯一选择<sup>[58,59]</sup>。

## XII. 对固体磁性的研究——实用化阶段

1983 年在固态器件中发现了与电子自旋有关的电子输运现象，开始出现了自旋电子学：利用电子的自旋和磁矩，使固体器件中除电荷输运外，还加入电子的自旋和磁矩，是一门新兴的学科和技术。自旋电子器件是利用电子的电荷自由度和自旋自由度的新功能器件。利用自旋电流传递信息是一个令人兴奋的前景，它基于通过电子自旋携带信息思想，它比普通电流的能量消耗低。在该领域，自旋极化场效应晶体管 (Spin Polarized Field Effect Transistor, Spin-FET)、自旋晶体管、自旋量子计算机、磁性半导体器件等也是半导体方面的研究热点。自旋电子学的主要物理基础是隧道磁阻和巨磁阻 (巨磁电阻效应)。

隧道磁阻也叫做隧穿磁阻效应 (Tunneling Magnetoresistance, TMR)<sup>[60-62]</sup>，指在铁磁/绝缘体薄膜/铁磁的三明治结构材料中，其穿隧电阻大小随两边铁磁材料相对方向变化的效应。量子隧穿不仅是量子力学中最神奇的现象之一，而且也是自然界中最基本、最重要的过程之一。通过量子隧穿，微观粒子可以透过经典粒子不能通过的区域。此效应首先于 1975 年由祖利尔 (M. Julliere) 在铁磁材料 (Fe) 与绝缘体材料 (Ge) 中发现。TMR 效应由于具有磁电阻效应大、磁场灵敏度高独特优势，展示出十分诱人的应用前景，更是磁性随机存取内存 (Magnetoresistive Random Access Memory, MRAM) 与硬盘中的磁性读写头的科学基础。

1988 年，法国科学家费尔 (A. Fert) 和德国科学家格林贝格尔 (P. Grünberg) 就各自独立发现了巨磁电阻效应 (Giant Magnetic Resistance, GMR)<sup>[63-66]</sup> 这一特殊现象：非常弱小的磁性变化就能导致磁性材料发生非常显著的电阻变化。1994 年计算机硬盘中使用了巨磁电阻效应的自旋阀结构的读出磁头，获得了每平方英寸 1 GB 的存储密度，在当年来说是最大值。2007 年二人被授予诺贝尔物理学奖。得益于“巨磁电阻”效应这一重大发现，最近 20 多年来，根据这一效应开发的小型大容量计算机硬盘已得到广泛应用。

另外，目前还有自旋转移力矩效应<sup>[67]</sup>，是指自旋极化的电流在传导过程中会对局域磁矩产生作用，使其磁化方向发生改变。1996 年斯隆克祖斯基 (J. C. Slonczewski) 和博格 (L. Berger) 分别独立地从理论上预言了自旋阀结构中自旋转移力矩的存在，当电流垂

直流过自旋阀各层时，磁性自由层会受到自旋转移力矩的作用，并且当这个力矩足够大时甚至可以诱使磁性自由层磁矩反转。这一里程碑式的发现使通过电流直接操控磁性材料的磁化状态成为可能，同时也掀起了自旋转移力矩的实验和应用研究。其中，自旋力矩存储技术是利用“拥有自旋角动量的属性的电子或其他粒子”的一种技术。其中自旋角动量是两种量子力学角动量之一，另一种叫做轨道角动量。

自旋霍尔效应指的是在电场作用下，一个纵向加载的电场除了产生纵向电流以外，还会在垂直于电场的方向上产生自旋流的现象。2013 年，清华大学薛其坤院士<sup>[68]</sup> 宣布，该团队通过实验在真实材料 (磁生拓扑绝缘体薄膜) 中发现量子反常霍尔效应，是改革开放 40 年间中国在基础研究上的一个重大成果，也标志着中国拓扑量子物理的实验研究居世界领先地位。

上述这些物理学家的贡献促进了人们对于磁性的认识和磁学的发展，也相应推动了固体物理学的进步。

## XIII. 信息时代——半导体技术

能带理论为晶体管的产生准备了理论基础。20 世纪 40 年代末，以锗、硅为代表的半导体单晶的出现并制成了晶体三极管，产生了半导体物理；从此人类社会开始步入信息时代。

唯一在固体物理学领域两获诺贝尔物理学奖的人是巴丁<sup>[69]</sup>，他在晶体管和超导研究上做出了突出贡献。巴丁 1945 年到 1951 年在贝尔电话公司实验研究所研究半导体及金属的导电机制、半导体表面性能等问题。1947 年和同事布喇顿 (W. H. Brattain) 发明了半导体三极管。一个月后，肖克利 (W. B. Shockley) 发明了 *PN* 结晶体管。三人因发现晶体管效应共同获得 1956 年诺贝尔物理学奖。

1957 年，日本科学家江崎玲于奈 (R. Esaki) 在研究高浓度掺杂的锗 *PN* 结的时候，发现了负阻特性，这就是著名的“隧道效应”，并研制出“反向二极管”，发明了隧道二极管 (江崎二极管)，从而开辟了半导体隧道效应的新领域。在此基础上，1969 年，他首次提出了“半导体超晶格”的概念。1973 年他被授予诺贝尔物理学奖<sup>[70]</sup>。

1958 年贝尔实验室的安德森 (P. W. Anderson) 在《物理评论》上发表了一篇题为“扩散在某些无规格子中的消失”的论文。这篇文章开创了物理学的一个新领域，使人们对电子在无序体系中的行为特征有了初步了解。他指出，处在局域态上的电子对传导没有贡献，随

无序度增加，体系电子态会局域化，后人称这种局域化为安德森局域化。改变系统的无序度，可使系统由金属型变为绝缘体，人们称这类转变为安德森转变。1979年，安德森等提出了一种著名的局域标度理论，其基本思想是：杂质或缺陷导致周期性结构破坏，电子局域在杂质附近，波函数呈现指数衰减，电子的布洛赫波函数需要修正；随着杂质浓度升高，电子波函数将发生衰减，逐渐从扩展态转变为局域态，结果就是金属变为绝缘体。1977年，安德森获得诺贝尔物理学奖；他的研究成为非晶态物理学研究的一个重要里程碑，也为固体物理学开辟了新天地<sup>[71-75]</sup>。

1958年，美国人基比尔(J. Kilby)研制了第一块集成电路振荡器的演示实验，标志着集成电路的诞生。紧接着，外延、氧化、扩散和光刻等一系列信工技术所确定的硅平面晶体管工艺，揭开了以硅平面器件为核心的集成电路发展的序幕。2000年，基比尔在经过42年的漫长等待之后，终于荣获诺贝尔物理学奖。此前1985年和1998年，多位科学家因为整数量子霍尔效应和分数量子霍尔效应的发现获此殊荣，其中包括美籍华人崔琦教授。这些成果的取得极大的推动了以半导体技术为基础的信息产业的迅猛发展<sup>[70]</sup>。

#### XIV. 信息时代——超导技术

某些金属在极低的温度下，其电阻会完全消失，电流可以在其间无损耗的流动，这种现象称为超导。超导现象于1911年由荷兰科学家昂内斯(H. K. Onnes)发<sup>[76,77]</sup>，他将汞单质温度降低到4.2 K时首次发现了超导现象，是20世纪最伟大的科学发现之一，开创了一个新的研究领域；自此科学家一直致力于新型超导体的发现以及超导微观机理的研究。1933年，德国物理学家迈斯纳(W. Meissner)<sup>[78,79]</sup>指出，超导体区别于理想金属导体，除了零电阻外，它还具有另一种独立的神奇特性——完全抗磁性。

朗道对超导研究做出了突出贡献。1934年，朗道提出超导体的混合态理论。1936~1937年，他提出了超导体的中间态理论和朗道中间态结构模型。1950年朗道与金兹堡(V. L. Ginzburg, 荣获2003年诺贝尔物理学奖)一起创立超导理论(金兹堡-朗道唯象理论, Ginsberg-Landau Theory)，给出了著名的金兹堡-朗道方程，可以准确地预测诸如超导体能负荷的最大电流等特性<sup>[45]</sup>。

1950年英国科学家弗罗利希(H. Frohlich)指出，金属中电子通过交换声子(点阵振动)可以产生吸引作用，他预言超导体的临界温度与同位素的质量之间存在

一定的关系。所谓“临界温度”，就是导体从正常导电状态变为超导电状态时的转变温度。1950年麦克斯韦(E. Maxwell)和雷诺(C. A. Raynold)各自独立地测量了水银同位素的临界转变温度；这就是超导体同位素效应<sup>[80]</sup>：同一超导元素的临界温度与各同位素的质量的平方根成反比。同位素效应把晶格振动(其量子称为声子)与电子联系起来了，意味着电子-声子的相互作用与超导电性密切相关。

1957年，朗道的学生阿布里科索夫(A. A. Abrikosov, 荣获2003年诺贝尔物理学奖)<sup>[81]</sup>用这个理论得到了一个堪称超导理论和材料史上的经典结果，这个结果就是金兹堡-朗道理论的一个解析解。阿布里科索夫的研究表明，还存在第二类超导体，这种超导体允许磁场穿过。今天几乎所有产生强大磁场的超导磁铁都是由第二类超导体制造的。而没有强大的磁场，就没有磁共振成像技术。

除了朗道之外，英国物理学家伦琴(W. Röntgen, 1901年首届诺贝尔物理学奖获得者)的博士生、前苏联物理学之父约飞(A. Joffe)<sup>[82]</sup>也对固体物理学也做出了突出贡献。他毕生致力于固体物理和半导体物理的研究，尤其是作了电解质的导电机制和晶体强度方面的工作，这在当时是亟待解决的问题。他提出阻挡层的概念，其有关半导体中的两种载流子和它们的迁移率的研究开辟了人们对N型和P型半导体的研究方向。他研究半导体的光电转换及半导体致冷，在当时都是开创性的工作。

1957年，巴丁、库珀(L. Cooper)和施里弗(J. Schrieffer)提出了低温超导的BCS理论(Bardeen-Cooper-Schrieffer theory, BCS theory)<sup>[83]</sup>，认为电子和声子相互作用形成库珀电子对，库珀对的凝聚表现为超导电相变，成功揭示了超导现象的微观机理，得到一个令人满意的解释。BCS理论美妙地用“电子配对、干活不累”的创意解决了常规金属合金超导机理问题，但其创新大胆的思想终获承认，获得1972年诺贝尔物理学奖。

自从量子理论发展以来，BCS理论被称为是对理论物理学的最重要贡献之一，解决了困扰包括爱因斯坦和费曼等物理学家近50年的难题。但在BCS理论框架下，所有的超导体临界温度存在一个40 K的理论上限，称作麦克米兰极限<sup>[84]</sup>。1987年初赵忠贤及其合作者独立地发现了临界温度为92.8 K的Ba-Y-Cu-O超导体；突破了麦克米兰极限(此前，La-Sr-Cu-O也突破了麦克米兰极限)。这是当时的最高温度极限，也是铜基超导研究的一个创新。这也意味着高温超导的理论需要创新，需要突破BCS理论的框架<sup>[85]</sup>。

虽然科学家发现了上千种超导材料，但绝大部分材料只有在极低的温度或者极端条件下才能维持超导状态，不利于实用化研究。解决这一问题关键在于寻找更高临界温度的超导体，特别是室温超导体，这是所有超导研究者的终极梦想。

2006 年日本东京工业大学细野秀雄 (H. Hosono) 教授的团队发现第一个以铁为超导主体的化合物  $\text{LaFeOP}$ ，打破以往普遍认定铁元素不利形成超导的传统思想。2008 年 2 月初，细野秀雄教授的团队再度发表铁基层状材料  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.05 \sim 0.12$ )<sup>[86]</sup>，在绝对温度 26 K 时存在超导性。我国科学家如赵忠贤院士、陈仙辉院士、闻海虎教授和马衍伟研究员也在铁基超导领域做出了突出贡献<sup>[87]</sup>。尤其是赵忠贤院士领衔的铁基超导研究团队荣获 2013 年度国家自然科学一等奖 (40 K 以上铁基高温超导体的发现及若干基本物理性质研究)，此前该奖项已多年空缺。三年后的 2016 年，赵忠贤院士荣膺中国科技最高奖。

对超导性的研究将导致种种新的实用成果，有望革新 21 世纪的科技，如超导磁铁、高速磁浮列车、超级原子对撞机、超导体电子计算机、功率传输线等。目前实用化的有磁共振成像仪器、高温超导滤波器和超导量子干涉器件等，为人类的工作、学习和生活提供着便利。

## XV. 中国固体物理学的发展

对我国固体物理学做出突出贡献的是我国的老一辈科学家赵忠尧、葛庭燧、程开甲、黄昆和谢希德五位资深院士；此外，还有汤定元院士、冯端院士、王业宁院士和闵乃本院士等<sup>[88-90]</sup>。其中赵忠尧院士实际上是发现反物质 (正电子) 的第一人，安德森也正是在他实验的启发下发现了正电子并获诺奖；赵先生没能获奖殊为可惜。葛庭燧院士毕生致力于金属物理学的发展研究；他所领导的研究集体在晶界弛豫、位错阻尼和非线性滞弹性内耗研究方面取得了大量的原创性成果。程开甲和黄昆两位院士更是在中国固体物理学发展史上写下了灿烂的一笔，功勋卓著，双双荣获国家最高科学技术奖。谢希德院士终生致力于半导体物理和固体物理的发展，培养了一大批骨干科研人才和中科院院士，为我国半导体物理和固体物理的人才培养和科技进步做出了突出贡献。

赵忠尧先生<sup>[91]</sup>首先探测到的固体中的正电子湮没辐射现象，开创了正电子湮没谱学的先河。正电子湮没辐射能够携带有关固体电子结构、电子动量分布和缺陷结构的信息，正电子湮没实验逐渐发展成一门物理实验技术。目前这一技术在原子物理、固体物理、材料科学

等方面都得到了广泛应用，而且在化学、生物学、医学等领域也有很强的发展趋势。特别是材料科学研究中，正电子对微观缺陷研究和相变研究正发挥着日益重大的作用。

葛庭燧先生<sup>[92,93]</sup>主要从事进行金属弛豫谱 (内耗)、晶体缺陷和金属力学性质的基础研究，是国际上滞弹性内耗研究领域创始人之一。1946 年，他第一个创制了研究内耗用的扭摆仪，并被国际上命名为“葛氏扭摆”；次年，他第一次用该仪器发现了晶粒间界内耗峰 (葛峰)，阐明了晶粒间的粘滞性质，奠定了滞弹性内耗的理论基础。1949 年，他提出晶粒间界无序原子群模型，被称为“葛氏晶界模型”。1946~1949 的四年期间，葛庭燧独立地取得了一系列奠基性和开拓性的科研成就，成为国际固体内耗领域的创始人之一。1952 年起，他在沈阳金属所任职，期间，最先将全息照相技术和激光技术引入国内，推动了这两项技术在中国的发展。1980 年，葛庭燧先生负责筹建中科院固体物理研究所，为我国的科教事业做出了突出贡献，王业宁院士就是他培养的人才之一。

程开甲先生<sup>[89,94,95]</sup>最早玻恩指导下从事超导研究，二人合作在 *Nature* 等期刊发表了多篇关于超导的文章。他是国内固体物理和金属物理方面的专家，提出了普适线型内耗理论，对内耗研究具有普遍指导意义；研究了二元代位合金体系、面心立方金属间隙原子的内耗理论。同时，他对托马斯-费米统计 (Thomas-Fermi Statistic)、正则系综分布函数、弛豫过程普遍理论、辐射理论、布朗运动、电子集体振动、极化子、细晶粒再结晶等进行了理论研究。

黄昆先生<sup>[96-98]</sup>是中国固体物理和半导体物理学奠基人和开拓者之一，声子物理第一人，曾与玻恩合著《晶格动力学理论》。他提出固体中杂质缺陷导致 X 射线漫散射的理论，被称为“黄散射”；预见了晶体光学声子和电磁场的耦合振动模式，提出了著名的黄昆方程；首先提出声子极化激元概念；此外与妻子里斯共同提出了多声子的辐射和无辐射跃迁的量子理论：“黄-里斯理论”。黄昆院士建立了超晶格光学振动的理论——“黄-朱 (邦芬) 模型”，对理解半导体超晶格的光学性质、光散射效应、电子和格波的相互作用起到了重要作用。还在国内开设了固体物理课程。

谢希德先生<sup>[99,100]</sup>更是励志和爱国的典范。她克服了身体的残疾与疾病的困扰，在思想落后的旧社会，不断取得学业的进步，成为女人获得成功的典范。她先后与黄昆通力合作撰写专著《半导体物理学》，还同方俊鑫合作编写了《固体物理学》(上、下册)教材，与蒋平

等合作出版了专著《群论及其在物理学中的应用》；总计出版著作 20 多本，这些书籍已成为中国国内许多大学研究生的教材。谢希德先生先后在北京大学、上海技术物理研究所、复旦大学、上海杉达学院执教期间，都为学校的学科建设和人才培养做出了巨大贡献，被称为我国的半导体之母。

汤定元先生研制成功多种具有国际先进水平的红外光电探测器，已成功应用于多种遥感探测先进装备，为我国“两弹一星”等的研制作出了重要贡献；先后培养出以方家熊院士、褚君浩院士等为代表的一大批优秀科学家，为我国半导体研究做出了重大贡献。冯端院士发现了浸蚀法位错线成象规律，在复杂氧化物晶体内的缺陷与畴界问题研究中获多项重要成果，发展了一种具有优异的非线性光学的新型人工调制结构材料。王业宁院士从事固体中相变与缺陷的内耗（声衰减）研究。闵乃本院士提出了介电体超晶格的概念，将 Frank 螺位错机制与理论推广为更为普遍的缺陷机制与理论，成为经典晶体生长理论近几十年来最重要的发展之一。

另外，薛其坤院士的主要研究方向为扫描隧道显微镜、表面物理、自旋电子学、拓扑绝缘量子态和低维超导电性等，均属于固体物理学的研究范畴。尤其是在国际上首次证实了量子反常霍尔效应，这是我国科技的重大进展之一<sup>[101-104]</sup>。薛其坤院士领衔的科研团队获得 2018 年度国家自然科学奖一等奖（量子反常霍尔效应的实验发现）。

还有一个我国科学家取得了举世瞩目成就的领域是高压物理学领域。高压物理学是研究物质在高压作用下物理行为的学科。进入 20 世纪，美国物理学家布里奇曼 (P. W. Bridgman) 发展了高压技术，大大地推动了高压下的物性研究。高压科学将是人类认识自然及开启宇宙之门的钥匙，它的作用不亚于与温度或成分有关的学科。

经福谦院士<sup>[105]</sup>长期从事高能量密度极端条件下的物理学研究，为我国核武器发展和“两弹一星”的研制作出了杰出的贡献。他完成了聚合爆轰波人工热核反应研究，并在内爆动力学模型实验研究和地下核爆超高压物态方程实验攻关中作出了一定成果；提出了严重稀疏范围和信号保护通道设计的绝对保护概念。以上成果一直沿用至今。

毛河光院士<sup>[106-109]</sup>在高压物理领域取得了突出成就。1976 年，他第一次观察到金刚石损坏的新形式—塑性流动；1986 年，他创造了 550 GPa 的世界最高静压力的纪录，已超过地心压力。国际上静态超高压研究多数都使用他发明的高压装置、压力标准与实验技术或引

用他的研究成果。2019 年，他率领的团队在极端高温高压条件下成功获得了氢和氙的金属态，即获得了维格纳预言的“金属氢”。

中国工程物理研究院徐济安教授曾于 1986 年在国际上最早创立了高压红宝石定标法，这种方法是高压科学研究领域沿用至今的最基本的定标法。他发明的新型 SiC 对顶砧高压容器首次突破了非金刚石砧 58 GPa 的高压极限，该高压容器是目前高压中子研究的最基本工具。

过去的十几年里，科学家已把成熟的高压技术推广应用到更为宽广的领域。如能源科学 资源环境以及生物技术等。高压和物理、化学、材料工程的交叉和结合，取得了巨大的进展，正在改变人们对周围世界的认识。

## XVI. 固体物理学教材

1940 年，瑞士物理学家塞兹的专著《近代固体理论》为以后的固体物理学教材提供了样板。之后，伴随着固体物理学的迅猛发展，他们从 1955 年开始，几乎每年都要出一本《固体物理学——研究与应用的进展》，以便收集各分支最新进展的综述，一直持续到今天。

国外学者编写了两本具有代表性的固体物理教材——1953 年加州大学伯克利分校基泰尔的《Introduction to Solid State Physics》<sup>[110]</sup>和 1976 年康奈尔大学阿什克罗夫特 (N. W. Ashcroft) 的《Solid State Physics》<sup>[111]</sup>。前者基泰尔体系注重结论，用数学的方式直接给出定律、概念，说明这些定律的适用条件，给出结果和结论；后者 Ashcroft 体系注重过程，用物理的方式建立简单而容易接受的模型，得到不完善的定律并找出问题所在，修正模型、再演绎更准确的定律。

国外比较有名的固体物理教材还有埃伦赖希 (H. Ehrenreich)<sup>[112]</sup>等 1970 年编著经典教材《Solid State Physics》，多次被引用。尤其是 1971 年帕特森 (J. Patterson) 等编著的《Solid- State Physics: Introduction to the Theory》<sup>[113]</sup>。该书首先介绍晶体结合和晶体结构，其次介绍晶格振动和热特性，然后介绍势场中的电子，接着介绍电子的相互作用和晶格振动，最后介绍各种材料，如金属、合金、半导体、磁性材料、超导电性、电介质和铁电体以及固体的光学特性等；该书非常经典，为以后的教材提供了样板；但是其缺点在于不能从最简单的核外价电子的运动讲起，导致起点难度有点大，要求学生一开始就要有较强的空间想象能力。

马德 (M. P. Marder) 等编著的《Solid State Physics》内容包含了很多固体物理新进展。伊巴赫 (H.

Ibach) 等编著的教材《Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science》<sup>[114]</sup> 以实验物理学家的视角展示了固体物理。该书自 1981 年开始, 总共再版了 7 次。此外, 2009 年匹兹堡大学斯诺克 (D. Snoke) 教授编著的教材《Solid State Physics, Essential concepts》<sup>[115]</sup> 起点低, 简单易学。比如第一章就以一种极其自然直观的方式引入了能带的概念, 图文并茂; 该书内容丰富, 既有最基础的固体物理内容, 也有比较现代的凝聚态理论的主题; 所有的模型都通过最简单的数学推导得出, 思路清晰。

程开甲 1957 年出版了我国第一部《固体物理学》教科书<sup>[116]</sup>, 对中国固体物理的教学与科研起到了重要作用。黄昆 1966 年出版了他的《固体物理》著作, 属于基泰尔体系, 直接给出各种结论及其推导, 最为经典。此后我国编著固体物理教材不下 20 多个版本, 比较有代表性的有: 阎守胜主编的《固体物理基础》<sup>[117]</sup> 和顾秉林、王喜昆主编的《固体物理学》<sup>[118]</sup>, 均属于 Ashcroft 体系。

此外, 还有 2014 年费维栋主编的《固体物理》, 胡安、章维益 2011 年主编的《固体物理学》, 陆栋、蒋平 2011 年主编的《固体物理学》, 孙会元 2010 年主编的《固体物理基础》, 王奉岭 2008 年主编的《固体物理教程》, 吴代鸣 2007 年主编的《固体物理基础》, 陈长乐 2007 年主编的《固体物理学》, 朱建国等 2005 年主编《固体物理学》, 陆栋、蒋平、徐至中 2003 年主编的《固体物理学》, 阎守胜 2000 年主编的《固体物理基础》, 顾秉林、王喜昆 1989 年主编的《固体物理学》, 黄昆原著和韩汝琦 1988 年改编的《固体物理学》, 方俊鑫、陆栋 1981 年主编的《固体物理学》, 谢希德院士也多次与方俊鑫、陆栋等合作编著《固体物理》相关教材。尤其是值得指出的是, 冯端院士和金国钧教授 2013 年出版了《凝聚态物理学》(上下卷) 这一巨著。这些教材<sup>[119-130]</sup> 各具特色, 在继承中不断积累, 在扬弃中不断进步; 都为我国固体物理学的发展和人才培养起到了积极的推动作用。

## 致 谢

本文获得齐鲁工业大学 (山东省科学院) 2020 年教学改革研究项目 (课程专项改革) 立项一般项目 (KCZX202039)、齐鲁工业大学 (山东省科学院) 2020 年校级教研项目立项重点项目 (2020ZD01) 和 2020 年度第二批教育部产学研合作协同育人项目的支持。

## 参考文献

- [1] 孙会元.《固体物理基础》[M]. 科学出版社, 2010.
- [2] 戈文. 近代自然科学的重要开拓者——克里斯蒂安·惠更斯 [J]. 国防科技, 2004(10): 92.
- [3] 熊伟. 玻恩 M: 在二十世纪具有特殊地位的物理学家 [J]. 自然辩证法通讯, 1985(06): 63.
- [4] 赵国英, 朱保如. 乘风扶摇——冯·卡门传略 [J]. 自然辩证法通讯, 1980(03): 61.
- [5] 李香莲. 尤金·保罗·维格纳——现代物理学领域一位杰出的人物 [J]. 世界科学, 1996(05): 44.
- [6] 李树德. 固体物理学中两种边界条件的比较 [J]. 南京师大学报 (自然科学版), 1981(04): 65.
- [7] 王卫国, 赵明洲, 管咏民, 钱坚民, 陈锐康. 布里渊散射研究的几个方面 [C]. 中国物理学会光散射专业委员会第二届全国光散射学术会议论文集 (下). 1983: 5.
- [8] WIGNER E, SEITZ F. On the Constitution of Metallic Sodium [J]. Phys. Rev., •, 43(10): 804.
- [9] 余珠. 杜隆—珀替定律和固体的摩尔热容量 [J]. 云南师范大学学报 (自然科学版), 1988(03): 29.
- [10] 冯晓华, 王金凤, 高策. 波义耳元素定义事件始末 [J]. 自然辩证法通讯, 2018, 40(10): 7.
- [11] 郁骁琦, 孙菲, 周东怡. 固体热容理论的发展 [J]. 工业设计, 2011(05): 222.
- [12] 闫世平. 低温下固体的比热容的量子论解释 [J]. 山西大同大学学报 (自然科学版), 2010, 26(01): 42.
- [13] LEE S W, HIPALGANKAR K, Yang F, et al. Anomalous Low Electronic Thermal Conductivity in Metallic Vanadium Dioxide [J]. Science, 2017, 355(6323): 371.
- [14] XU L, LI X, LU X, et al. Finite-temperature Violation of the Anomalous Transverse Wiedemann-Franz Law [J]. Sci. Adv., 2020, 6(17): 3522.
- [15] TANATAR M A, Paglione J, Petrovic C, Taillefer L. Anisotropic Violation of the Wiedemann-Franz Law at a Quantum Critical Point [J]. Science, 2007, 316(1): 1320.
- [16] 应韬. 纯镁和二元镁合金的导热行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [17] 蔡立英. 晶莹剔透——庆祝晶体学的诸多成就 [J]. 世界科学, 2014(03): 5.
- [18] 白欣, 翟立鹏. 物理化学的奇才、饱受争议的人物: 德拜 [J]. 自然辩证法通讯, 2013, 35(01): 94.
- [19] 解玉良. 遨游数理天地的骄子——洛伦兹 [J]. 数理天地 (高中版), 2004(11): 1.
- [20] 曹则贤. 百年物理诺奖回顾: 我们的崇敬与误解 [J]. 物理, 2020, 49(01): 24.
- [21] THORPE J H, Stanton J F. Hartree-Fock instabilities and the diagonal Born-Oppenheimer correction [J]. Mol. Phys., 2020, 118(19-20): e1742936.
- [22] 林木欣. 布洛赫的科学道路及其贡献 [J]. 大学物理,

- 1987, (07): 41.
- [23] Danilo K, Milan C, Stepa P, Sondipon A. Bloch Waves in an Array of Elastically Connected Periodic Slender Structures[J]. Mech. Syst. Signal Proces., 2021, 155: 107591.
- [24] 孙立成, 武征, 张浩, 陆启生. 驻波激光器的麦克斯韦-布洛赫方程的简化 [J]. 红外与激光工程, 2010, 39(02): 251.
- [25] 袁喆. 固体物理教学的若干思考 : 多轨道紧束缚近似 [J]. 大学物理, 2020, 39(12): 1.
- [26] 徐永康, 贾护军. 对倒格子第一布里渊区的些许思考 [J]. 大学物理, 2019, 38(04): 59.
- [27] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论 [M], 上海: 复旦大学出版社出版, 1998.
- [28] 王红心, 谭德勇. 运用对比法学习固体物理学能带理论 [J]. 教育现代化, 2019, 6(76): 177.
- [29] 熊伟. M. 玻恩: 在二十世纪具有特殊地位的物理学家 [J]. 自然辩证法通讯, 1985(06): 63.
- [30] XU Z, LV J J, WEI H L, LIANG W H. Lattice Vibration and Field Model for Phonons[J]. J. Phys.: Conference Series, 2020, 1650(2): 022055.
- [31] 玻恩 M, 黄昆. 晶格动力学理论 [M], 北京: 北京大学出版社, 2011.
- [32] 陶培培. 十六、十七世纪之交的西方磁现象探索之研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [33] 宋德生. 安培和他在科学上的贡献 [J]. 自然杂志, 1984(04): 300.
- [34] 雷素范, 周开亿. 皮埃尔·居里 [J]. 光谱实验室, 1990(Z1): 33.
- [35] 姜寿亭, 郭贻诚. 金属铁磁性理论及其某些进展 [J]. 物理, 1986, 15(08): 467.
- [36] 王较过. 朗之万及其对物理学发展的贡献 [J]. 咸阳师范学院学报, 2002, (06): 40.
- [37] 李艳平. 路易·奈耳的磁学研究 [J]. 首都师范大学学报 (自然科学版), 1996, 17(01): 41.
- [38] 杨树瑚. 缺陷对几种过渡族金属氧化物磁性的影响 [D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [39] ANDERSON P W. Generalizations of the Weiss Molecular Field Theory of Antiferromagnetism[J]. Phys. Rev., 1950, 79(4): 705.
- [40] 李艳平. 路易·奈耳: 科学家和科技实业家 [J]. 自然辩证法通讯, 1995, 17(6): 64.
- [41] 佚名. 1943 年诺贝尔物理学奖简介 [J]. 物理通报, 2019(05): 1.
- [42] 宁长春, 汪亚平, 胡海冰, 单增罗布. 斯特恩-盖拉赫实验历史概述 [J]. 大学物理, 2016, 35(03): 43.
- [43] 杨全民. 铁磁性的物理本质 [J]. 连云港师范高等专科学校学报, 2004(02): 89.
- [44] 孔庆芳, 曾令文. 关于自旋波理论中布洛赫解的有效性 [J]. 东北人民大学自然科学学报, 1956(02): 325.
- [45] 徐载通. 朗道及其在凝聚态理论方面的卓越贡献 [J]. 真空与低温, 1991(03): 50.
- [46] 李正中. 《固体理论》(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985 年第一版, 2002 年第二版.
- [47] 陆栋. 《中国大百科全书》74 卷 (第二版) [M]. 北京: 中国大百科全书出版社, 2009.
- [48] 何思维, 尹晓冬. 现代磁学巨匠: 约翰·范弗莱克 [J]. 首都师范大学学报 (自然科学版), 2014, 35(05): 31.
- [49] 钱文虎. 二级相变弛豫理论 [D]. 苏州: 苏州大学, 2005.
- [50] 沈觉涟. 磁性晶体二级相变理论与铜系金属的磁结构 [J]. 物理学报, 1966, 22(01): 94.
- [51] 唐贵德, 李壮志, 马丽, 吴光恒, 胡凤霞. 典型磁性材料价电子结构研究面临的机遇与挑战 [J]. 物理学报, 2020, 6(02): 41.
- [52] 蒋华莉, 许裕生. 铁为什么有强磁性?[J]. 苏州大学学报 (自然科学), 1994(03): 233.
- [53] 邹芹, 向刚强, 罗文奇, 王明智. 新型磁性材料的研究进展 [J]. 燕山大学学报, 2021, 45(01): 1.
- [54] 齐丽. 超冷费米原子气体铁磁相变的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [55] MARCUS M. Stoner Model of Ferromagnetism and Total-Energy Band Theory[J]. Phys. Rev. B, 1988, 38(10): 6949.
- [56] 张彬. 磁性纳米结构的微磁学研究 [J]. 兰州: 兰州大学, 2010.
- [57] 布和, 王锦峨. 德哈斯-范·阿耳芬效应的研究 [J]. 大学物理, 1997(10): 6.
- [58] Edwards J T, Thoules D J. Regularity of the Density of States in Anderson's Localized Electron Model[J]. J. Phys. C: Solid State Physics, 1971, (4): 453.
- [59] 戴道生, 钱昆明. 铁磁学 (上册) [M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [60] 韩秀峰, 刘厚方, 张佳, 师大伟, 刘东屏, 丰家峰, 魏红祥, 王守国, 詹文山. 新型磁性隧道结材料及其隧穿磁阻效应 [J]. 中国材料进展, 2013, 32(06): 339.
- [61] COEY D, BERKOWITZ A, BALCELLS L, PUTRIS F, BARRY A, Magnetoresistance of Chromium Dioxide Powder Compacts[J]. Phys. Rev. Lett., 1998, 80(17): 3815.
- [62] 陆文彪. 介观体系中的电子自旋输运及隧穿磁阻效应 [D]. 山西: 山西大学, 2008.
- [63] 高知丰, 张兵临, 马毓堃, 姚宁, 史新伟, 王新昌, 王爱华, 陈刚. 巨磁电阻效应 [J]. 真空与低温, 2008, 14(04): 187.
- [64] 张丽. 磁电阻效应传感器材料结构及性能的研究 [D]. 山西: 山西师范大学, 2015.
- [65] 卢森楷, 陈远英. 巨磁电阻效应的发现及其应用——2007 年诺贝尔物理学奖评述 [J]. 广西民族大学学报 (自然科学版), 2007, 13(04): 27.
- [66] 高知丰, 张兵临, 马毓堃, 姚宁, 史新伟, 王新昌, 王爱华, 陈刚. 巨磁电阻效应 [J]. 真空与低温, 2008, 14(04): 187.

- [67] 崔磊. 自旋阀中自旋转移力矩效应研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [68] CHANG C Z, ZHANG J S, FENG X, et al. Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator[J]. Science, 2013, 340(6129): 167.
- [69] 赵继军. 两次诺贝尔物理学奖获得者——约翰·巴丁 [D]. 北京: 首都师范大学, 2007.
- [70] 彭英才, 傅广生, ZHAO X W, 半导体科学技术与诺贝尔物理学奖 [J], 物理学史和物理学家, 2004, 33(09):692.
- [71] ANDERSON P W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices[J]. Physical Review, 1958, 109(5): 1492.
- [72] HUNDERTMARK D. A short introduction to Anderson localization [DB/OL]. (2007). <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.127.2910>
- [73] THOULESS D J. Anderson's Theory of Localized States[J]. J. Phys. C: Solid State Physics, 1970, 3(7): 1559.
- [74] YING T P, GU Y Q, CHEN X, et al. Anderson Localization of Electrons in  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ [J]. Sci. Adv., 2016, 2: e501283.
- [75] CHEN X L, Anderson Localization of Electrons in Single Crystals:  $\text{Li}_x\text{Fe}_7\text{Se}_8$ [J]. Sci. Adv., 2016, 2: e1501283.
- [76] 刘兵. 低温实验物理学与超导科学的开创者: 海伊克·卡末林·昂内斯 [J]. 低温与超导, 1987, 15(02): 67.
- [77] 刘冰, 任兰亭. 超导电性发现的历史回顾 [J]. 物理, 2001, 30(08): 513.
- [78] 侯新杰, 栗素姣, 袁秋林. 瓦尔特·迈斯纳和超导物理学初期发展 [J]. 河南师范大学学报 (自然科学版), 2012, 40(06): 67.
- [79] 刘兵, 李理. 瓦尔特·迈斯纳 (Walter Meissner, 1882—1974)[J]. 低温与超导, 1986, 14(04): 83.
- [80] 陈仙辉. 铁基高温超导体研究进展 [J]. 物理, 2009, 38(09):609.
- [81] 杨雪忆. 阿列克谢·阿布里科索夫 (1929—2017)[J]. 世界科学, 2017(07): 63.
- [82] 孙忠艳. 论约飞学派 [J]. 边疆经济与文化, 2006(07): 102.
- [83] 侯新杰, 鲁建国, 王瑞. 约翰·巴丁对超导理论的贡献 [J]. 河南师范大学学报 (自然科学版), 2009, 37(06): 158.
- [84] 姜天海. 铁基超导是怎样炼成的 [J]. 科学新闻, 2014(04): 26.
- [85] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声等.  $\text{Ba-Y-Cu}$  氧化物液氮温区的超导电性 [J]. 科学通报, 1987, 32(6): 412.
- [86] KAMIHARA Y, WATNABE T, HIRANO M, HOSONO H. Iron-based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05 - 0.12$ ) with  $T_c = 26$  K[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(11): 3296.
- [87] CHEN X H, WU T, WU G, et al. Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , Nature, 2008, 453(7196):761.
- [88] 王进萍. 以有涯之生逐无涯之知——访冯端先生 [J]. 物理, 2008, 39(04): 264.
- [89] 朱劲松. 南京大学凝聚态物理学科 [J]. 物理, 2015, 44(09):598.
- [90] 罗静, 朱晓华. 痴迷教坛启后昆, 执著创新一鸣惊——记中科院院士、南京大学物理系教授闵乃本 [J]. 中国高等教育, 2007 (17): 41.
- [91] 方黑虎. 赵忠尧的诺贝尔奖遗憾 [J]. 北京档案, 2017 (04): 58.
- [92] 厚宇德. 中国优秀物理学家的杰出代表——葛庭燧 [J]. 大学物理, 2007, 26(01): 44.
- [93] 莫宇林. 悠悠赤子心, 殷殷报国情——追忆著名物理学家葛庭燧 [J]. 民主与科学, 2000(03): 17.
- [94] 王建蒙. 人民科学家程开甲 [J]. 神剑, 2019(06): 65.
- [95] 苏楠. 为祖国铸盾, 让人生无憾, 记 2013 年度国家最高科学技术奖获得者、理论物理学家程开甲 [J]. 中国科技产业, 2014(02): 18.
- [96] 张方方. 留白大师——记中国固体和半导体物理学奠基者、著名物理学家黄昆 [J]. 中国科技奖励, 2020(04): 43.
- [97] 侯新杰, 陶壮壮. 中国半导体事业的奠基人——黄昆 [J]. 物理教学, 2020, 42(02): 75.
- [98] 张树霖. 黄昆先生: 为人高尚的榜样和中国拉曼光谱学发展的大功臣 [C]. 中国物理学会光散射专业委员会第二届全国光散射学术会议 (CNCLS 20) 论文摘要集. 2019:1.
- [99] 刘焱. 谢希德: 中国半导体之母 [J]. 科学大观园, 2021, 21(05): 48.
- [100] 汪志荣. 谢希德半导体物理学贡献及学术谱系分析 [J]. 物理教师, 2015, 36(07): 72.
- [101] 吕衍凤, 陈曦, 薛其坤. 拓扑绝缘体简介 [J]. 物理与工程, 2012, 22(1): 7.
- [102] SONG C L, WANG Y L, CHENG P, et al. Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in  $\text{FeSe}$  Superconductor[J]. Science, 2011, 332(6036): 1410.
- [103] ZHANG T, CHENG P, LI W J, et al. Superconductivity in One-Atomic-Layer Metal Films Grown on  $\text{Si}(111)$ [J]. Nature Phys., 2010, 6(2): 104.
- [104] GUO Y, ZHANG Y F, BAO X Y, et al. Superconductivity Modulated by Quantum Size Effects[J]. Science, 2004, 306(5703):1915.
- [105] 周娜. 经天纬地, 掀开核爆事业的新篇章——记中国工程物理研究院经福谦院士 [J]. 中国科技奖励, 2008, (010): 57.
- [106] MAO W L, MAO H K, MENG Y, et al. X-ray-induced Dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  and Formation of an  $\text{O}_2\text{-H}_2$  Alloy at High Pressure[J]. Science, 2006, 314(5799): 636.
- [107] MAO W L, MAO H K, STURHAHN W, et al. Iron-rich Post-perovskite and the Origin of Ultralow-velocity Zones[J]. Science, 2006, 312(5773): 564.

- [108] MAO W L, MAO H K, TRAINOR E T, et al. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite[J]. Science, 2003, 302(5644): 425.
- [109] MAO W L, MAO H K, GONCHAROV A F, et al. Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate[J]. Science, 2002, 297(5590): 2247.
- [110] KITTEL C. Introduction to Solid State Physics[M]. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [111] ASHCROFT N W, MERMIN N D. Solid State Physics[M]. Saunders College Publishing, 1976.
- [112] EHRENREICH H, SEITZ F, TURNBULL D. Solid State Physics, Advances in Research and Applications[M]. New York and London: Academic Press Inc, 1970.
- [113] PATTERSON J D, BAILEY B C, Solid-State Physics Introduction to the Theory[M]. Second Edition. Springer, 2007.
- [114] IBACH H, LUITH H, Solid State Physics[M]. Springer-Verlag, 1990.
- [115] SNOKE D W, Solid State Physics: Essential Concepts[M]. Pearson/Addison-Wesley, 2009.
- [116] 程开甲. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1957.
- [117] 阎守胜. 固体物理基础 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2011.
- [118] 顾秉林, 王喜昆. 固体物理学 [M]. 北京: 清华大学出版社出版, 1989.
- [119] 费维栋. 固体物理 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2014.
- [120] 胡安, 章维益. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [121] 陆栋, 蒋平. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [122] 王奉岭. 固体物理 [M]. 济南: 山东大学出版社. 2008.
- [123] 吴代鸣. 固体物理基础 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2007.
- [124] 陈长乐. 固体物理学 [M]. 北京: 科学出版, 2007.
- [125] 朱建国. 固体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [126] 陆栋, 蒋平, 徐至中. 固体物理学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.
- [127] 顾秉林, 王喜昆. 固体物理学 [M]. 北京: 清华大学出版社出版, 1989.
- [128] 黄昆, 韩汝琪. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [129] 谢希德, 方俊鑫. 固体物理学 (上下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [130] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学 (上下卷)[M]. 北京: 教育出版社出版, 2013.

## A Brief History of Solid State Physics

SHI Feng , HAN Xiu-jun , ZHANG Ling-cui , XU Yue , ZHANG Chuan-jiang

*School of Material Science and Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China*

**Abstract:** The study of many-body problems in solid-state physics is an important branch of physics, covering a wide range of areas, and it is also the basis of many technical disciplines including materials science. This article discusses the brief history of the development of solid state physics, including the initial development history, the study of thermal properties, Weidmann-Franz law, the study history of the microscopic geometric structure of crystals, the free electron gas model, the energy band theory of solids, and the The research of solid magnetism, the information age, the development of solid state physics in China, and the teaching materials of solid state physics, etc., briefly describe the major events in the development of solid state physics, and the influential scientists and their contributions.

**Key words:** Solid state physics, A brief history of development, Quantum mechanics, Physicists, Textbooks