Chapter 1. Crystal Structure 晶体结构

Bravais lattice, unit cell and basis
 晶体点阵/晶格,晶胞,基元
 Fcc, bcc, sc等晶格的基本结构

• Miller indices

晶面与晶向的表示,密勒指数 懂得晶面及晶向的表示方法

• Real crystal structures

真实晶体结构

知道一些常用晶体结构,如金刚石结构,密堆积结构等

• The reciprocal lattice

倒易空间

能够画出倒易空间及第一布里渊区

• Experiments to determine the crystal sturcture 实验确定晶体结构

布拉格及劳厄衍射条件,了解一些测量晶格结构的手段



它是由两个fcc点阵,每个点阵放上同种原子,沿体对角线平 移1/4体对角线长穿套起来的,这个结构的Bravais点 阵是fcc点阵,它的初基基元包含两个原子,基元中两个原 子的坐标用惯用晶胞的晶轴写出就是(000)和(1/4,1/ 4,1/4),将这两个原子组成的基元按fcc点阵的排列便 可得金刚石结构,惯用晶胞中有4个基元,共有8个原子。



Perovskite Type Structure ABO3 鈦酸鈣結構



application: nonlinear resistors (PTC), SMD-capacitors, piezoelectric sensors and actuators, pyro-detectors, ferroelectric memory

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \varphi(\vec{k}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] d^3\vec{k}$$

让我们想象一个三维波矢空间,当然,并不是所有的k都满足晶体的平移对称性:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r})$$

R为晶格基矢

然而有一些特殊的K是满足的:

$$e^{i\vec{K}\bullet(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\bullet(\vec{r})}$$

$$e^{iK\bullet R} = 1$$

这些K点在波矢空间内构成的点阵被称为倒易点阵。

倒易点阵、倒格子(Reciprocal Lattice)

 $K \bullet R = 2\pi m$ m是整数

将晶体中的物质波展开成一系列平面波,在动量空间内这些 满足周期性的平面波的动量也形成一系列点阵,即为倒易点 阵,或倒格子,相应晶体的实空间点阵被称为正点阵。

在固体物理中,习惯用 \vec{G} 代表倒易空间的格矢

 $\vec{G} \bullet \vec{R} = 2\pi m$

倒易点阵的原胞体积:

$$\Omega^* = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$$

请作为作业习题来证明

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

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\Omega}$$
$$b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\Omega}$$
$$b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\Omega}$$

正格子中的大单胞,对应倒格子中的小单胞

二维六角晶系的布里渊区



Bragg 把晶体对 X光的 衍射当作由原子平面的反 射,在反射方向上,一个 平面内所有原子的散射波 位相相同、相互叠加,当 不同原子平面间的辐射波 符合Bragg关系时,散射 波在反射方向得到加强, 形成衍射。

 $2d_{kl}\sin\theta = n\lambda$



2. 衍射条件的Laue 解释: 在晶体中任选一点 O为原点, 考虑 O点 处的原子与距离它 \vec{R}_n 处原子散射波之间的光程差发生衍射的

 $ec{S}$ 为方向矢量



第二章 晶体的结合

晶体的结合力和结合能 结合能的基本形式,达到平衡的条件

离子晶体 马德隆势

共价晶体 电负性、电离度、电离能、电子亲和势

金属晶体

分子晶体 Lennard-Jones 6-12 potential 勒纳-琼斯势



离子晶体:马德隆势+排斥

$$U = N \left[-\frac{aq^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{6b}{r^n} \right] = N \left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

$$\frac{d}{dr}\left(-\frac{A}{r}+\frac{B}{r^n}\right)_{r=r_0}=0$$

$$U = N \left[-\frac{A}{r} + \frac{B}{r^n} \right]_{r=r_0} = -\frac{NA}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \frac{Naq^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$K = \frac{(n-1)aq^2}{4\pi\varepsilon_0 \times 18r_0^4}$$

共价晶体的结合能:

- 1、轨道杂化引起的能量升高
- 2、轨道成键引起的能量下降 阎守胜书P172
- 3、原子距离接近时的排斥力

要准确计算共价晶体的结合能,需要利用第一性计算 原理

共价键也是强键,共价晶体每个原子的结合能比相似 原子量的离子晶体要低一些,但是熔点要高很多,因 为共价晶体中的缺陷要难形成得多。共价键具有方向 性,因此原子填充比较低,宏观性质硬而脆,难以弯 曲。

van der Waals Force 范德瓦耳斯相互作用

范德瓦耳斯力的三种来源:

- 1、dipole-dipole 偶极相互作用,Keesom力
- 2、dipole-induced dipole 偶极- 感应偶极相互作用, Debye力
- 3、Dispersion 色散力, 瞬时偶极相互作用, 源于量子力学中 电荷密度的涨落。

$$u(r) = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right]$$

第三章 晶格振动

3.1 晶格振动的经典理论

能够解出简单周期性体系的色散关系,了解一些特殊点的意义,计算振动态密度

- **3.2** 晶格振动的量子化一声子 理解声子的概念,会计算声子的能量
- **3.3 固体热容的量子理论** 知道声子满足的分布函数,了解不同热容模型的区别,德拜温度
- 3.6 离子晶体的红外光学性质
- **3.5 非简谐效应: 晶体的热膨胀和热传导** 了解非简谐效应在热膨胀和热传导中起到的作用,晶体的自由能、状态方程
- 3.6 晶格振动的实验研究



考虑N个质量为 m 的同种原子组成的一维单原子链的。设 平衡时相邻原子间距为 a (即原胞大小),在 t 时刻第 n 个原 子偏离其平衡位置的位移为 u_n



为了建立起运动方程,我们首先要对原子之间的相互作用力做些讨论,设在平衡时,两原子的相互作用势为V(a),产生相对位移(例如 $\delta = u_{n+1} - u_n$)后势能发生变化是V(a+ δ),将它在平衡位置附近做泰勒展开:

$$V(r) = V(a+\delta) = V(a) + \left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}\right)_a \delta + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}r^2}\right)_a \delta^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\mathrm{d}^3 V}{\mathrm{d}r^3}\right)_a \delta^3 + \cdots$$

首项是常数,可取为能量零点,由于平衡时势能取极小值,第 二项为零,简谐近似下,我们只取到第三项,即势能展开式 中的二阶项(δ²项),而忽略三阶及三阶以上的项,显然, 这只适用于微振动,即δ值很小的情况。

引入恢复力常数
$$\beta = \left(\frac{d^2V}{dr^2}\right)_a$$
 ($\beta > 0$) 则 $V(r) = \frac{1}{2}\beta\delta^2$

 $f = -\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r} = -\beta\delta$ 相当于把相邻原子间的相互作用力看作是正比于相对位移的弹性恢复力。

如**只考虑最近邻原子间的相互作用**, 第 n 个原子受到的力: $f_n = f_1 + f_2 = -\beta(u_n - u_{n+1}) - \beta(u_n - u_{n-1}) = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n)$

于是第n个原子的运动方程可写为:

$$m\frac{d^{2}u_{n}}{dt^{2}} = \beta(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_{n})$$
最近邻近似下,一维单原子链简化为质
量为m的小球被弹性系数为 β 的无质量
弹簧连接起来的弹性链

一维原子链上的每个原子,忽略边界原子的区别,应 有同样的方程,所以它是和原子数目相同的 N个联立的线 性齐次方程。

方程的解: 这样的线性齐次方程应有一个波形式的解:

$$u_{nq} = A e^{i(\omega t - naq)} \qquad q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

A是振幅, ω是角频率, q 是波数, λ 是波长, naq 是第n 个原子的位相因子, 将试解代入方程求解。

$$-m\omega^{2}Ae^{i(\omega t - naq)} = \beta \left\{ Ae^{i\left[\omega t - (n+1)aq\right]} + Ae^{i\left[\omega t - (n-1)aq\right]} - 2Ae^{i(\omega t - naq)} \right\}$$
$$-m\omega^{2} = \beta \left(e^{-iaq} + e^{iaq} - 2 \right) = 2\beta \left(\cos aq - 1 \right)$$

解得
$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{1}{2} aq \right|$$
 — 色散关系 Dispersion curves

这里ω可正可负,我们取正值,因为在物理上频率应大于对于 零。

这个结果与 n 无关,说明 N 个方程都有同样结果,即所有原 子都同时以相同的频率ω和相同的振幅 A 在振动,但不同的 原子间有一个相差,相邻原子间的相差是 qa 。

该结果还表示:只要ω和q 满足上述关系,试解就是联立方程的解。通常把ω和q的关系称作色散关系。

第一布里渊区里的色散关系:

★ 分立原子集体振动形成的格波与连续介质中的弹 性波相比, 色散关系发生了色散, 偏离了线性关系, 而且具有周期性和反射对称性

$$\omega(q + \frac{2\pi}{a}n) = \omega(q)$$
 $\omega(q) = \omega(-q)$ 在波矢空间



周期性边界条件(Born-Karman 边界条件)

上面求解假定原子链无限长,这是不现实的,确定何种边界 条件才既能使运动方程可解,又能使结果符合实际晶体的测量结 果呢? Born-Karman 最早利用周期性边界条件解决了此问题, 成为固体理论的一个典范。

所谓周期性边界条件就是将一有限长度的晶体链看成无限长 晶体链的一个重复单元,即: $u_{N+n} = u_n$

 $\therefore q = \frac{2\pi}{Na} \cdot n \quad n = \text{任意整数, 但考虑到q值的取值范围, n取值} \\ \frac{\pi}{Na} \cdot n \quad \frac{\pi}{Na} = \frac{2\pi}{Na} \cdot n \cdot \frac{\pi}{a} \quad \text{只有布里渊区内的N个整数值} \\ -\frac{\pi}{a} \leq \frac{2\pi}{Na} \cdot n < \frac{\pi}{a} \quad \therefore -\frac{N}{2} \leq n < \frac{N}{2}$

周期性边界条件并没有改变方程解的形式,只是对解提出一 定的条件,q只可取N个不同的值,每个q对应着一个格波。



在长波长极限区,即 $q \rightarrow 0$ 时,格波就是弹性波。



在 $q \rightarrow 0$ 的长波极限下: $V_p = V_q = V_s$ 即声速。 $q \rightarrow 0, \omega \rightarrow 0$ 的色散关系称为声学支 (acoustic branch)。每组 (ω , q)对应的振动模式称为声学模 (acoustic mode)

随着 q的增长, ω数值逐渐偏离线性关系, 变得平缓, 在布里渊区边界, 格波频率达到极大值。

$$q \to \pm \frac{\pi}{a}$$
 $\omega \to \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}}$ 截止频率

一维单原子就像一个低通滤波器,它只能传播

 $0 \le \omega \le \omega_{\max}$ 的弹性波,高于 ω_{\max} 频率的弹性波被强烈衰减。



在布里渊区边界处:
$$q = \pm \frac{\pi}{a}, \lambda = \frac{2\pi}{q} = 2a, v_q = 0$$

群速度为零,这是因为此时近邻原子散射的子波与入射波位 相相差π,由 B原子反射的子波到达近邻 A原子处时恰好和 A 原子反射的子波同位相,对所有原子的散射波都满足上述

条件,所以当 q=^π/_a 时,散射子波之间发生相长干涉, 结果反射达到最大值,并与入射波相结合,形成驻波,群速 度为零。这和X射线衍射的Bragg 条件是一致的,也同样显 示了布里渊区边界的特征。它们都是由于入射波的波动性和 晶格的周期性所产生的结果。



$$q = \frac{\pi}{a}: \qquad u_n = A \exp(-ina\frac{\pi}{a}) = A \exp(-in\pi) = A(-1)^n$$

相邻原子振动相位相反,波既不向右传播,也不向左传播,形成驻波



·维双原子链的晶格振动 $M_1 C M_2 C M_1 C M_2 C M_1 C M_2$ M_1 000000 000000 000000 000000 00000 运动方程及其解: V_{s-1} U_s V_s U_{s+1} V_{s+1} U_{s-1} 考虑一个由质量m和质量M两种原子(设M>m)等距相间 排列的一维双原子链,设晶格常数为2a,平衡时相邻两原子 的间距为a,原子间的力常数为 β 。在t时刻,两种原子的位移 分别为: 2a



一维双原子链得到了两个解,两种色散关系,它们都是q的周期函数,和一维单原子相同的讨论可知,q取值范围也在第一 布里渊区内。此时点阵基矢是2a,倒易点阵基矢是 2/2



零点和布里渊边界数值的确定:利用④式讨论。

$$q = 0 \quad \sin^2 qa = 0 \qquad \omega_+^2 = \beta \frac{m+M}{mM} [1+1] = \frac{2\beta}{\frac{mM}{m+M}} = \frac{2\beta}{\mu}$$
$$\omega_-^2 = \beta \frac{m+M}{mM} [1-1] = 0$$

$$q = \frac{\pi}{2a} \quad \sin^2 qa = 1 \qquad \omega_+^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left[1 + \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2\beta}{m}$$

$$\omega_-^2 = \beta \frac{m+M}{mM} \left[1 - \frac{M-m}{m+M} \right] = \frac{2\beta}{M}$$

$$\frac{\beta(M+m)}{Mm} \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4Mm}{(M+m)^2} \sin^2 aq} \right\}$$

q

0

两支格波的物理意义的讨论:

由③-2式可以得到:
$$\frac{B}{A} = -\frac{2\beta \cos qa}{m\omega^2 - 2\beta}$$

由色散关系可以看出: $\omega_{-}^2 < \frac{2\beta}{M} < \frac{2\beta}{m}$
由于波数被限制在第一布里渊区内,故: $\cos qa > 0$
 $\therefore \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_{-}} = -\frac{2\beta \cos qa}{m\omega^2 - 2\beta} > 0$ 相邻原子的振动方向相同
在长波极限下q $\rightarrow 0, \omega_{-}^2 \rightarrow 0$ 有: $\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_{-}} = 1$

这表明,在长波极限下,原胞内两种原子的运动完全一致, 振幅和位相均相同。

在第一布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a} \left(\frac{B}{A}\right)_{\omega} = 0$ 即B=0 ③ $\left\{ \begin{array}{l} \left(M\omega^2 - 2\beta\right)A + 2\beta\cos(aq)B = 0\\ 2\beta\cos(aq)A + \left(m\omega^2 - 2\beta\right)B = 0 \end{array} \right. \right\}$

在长波极限下
$$\frac{4mM}{(m+M)^2} \sin^2 aq \approx \frac{4mM}{(m+M)^2} (aq)^2$$



在长波近似下, ω_格波与声波有着相同的色散关系, 所以我 们将这种晶格振动称为声学波或声学支。原胞内两种原子的 运动完全一致, 振幅和位相均相同, 因此长声学波代表原胞 的质心运动。事实上, 在长波极限下, 晶格可以看成连续的 弹性介质, 格波类似于声波。

由③-1式可以得到:
$$\frac{B}{A} = -\frac{M\omega^2 - 2\beta}{2\beta \cos qa}$$

③ $\left\{ \begin{array}{l} (M\omega^2 - 2\beta)A + 2\beta \cos(aq)B = 0\\ 2\beta \cos(aq)A + (m\omega^2 - 2\beta)B = 0 \end{array} \right\}$
而从色散关系可以看到: $\omega_+^2 > \frac{2\beta}{M}$ $\cos qa > 0$
 $\therefore \left(\frac{B}{A} \right)_{\omega_+} = -\frac{M\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta \cos qa} < 0$ 相邻原子的振动方向相反
长波极限下: $q=0$ $\omega_+^2(0) = \frac{2\beta}{\mu}$
 $\left(\frac{B}{A} \right)_{\omega_+} = -\frac{M\omega_+^2 - 2\beta}{2\beta} = -\frac{M}{m}$
 ω_+ : 原胞中两原子振动相位相反, 代表原胞中原

子的相对运动,振动方向相反,但质心固定不变, 我们称作光学支。

在第一布里渊区边界 $q = \frac{\pi}{2a}$ $\left(\frac{B}{A}\right)_{\omega_{+}} = -\infty$ 即A=0

如果原胞内为两个带相反电荷的离子(如离子晶体), 那么正负离子的相对振动必然会产生电偶极矩,而这一电 偶极矩可以和电磁波发生相互作用。在某种光波的照射下, 光波的电场可以激发这种晶格振动,因此,我们称这种振 动为光学波或光学支。

实际晶体的长光学波的 $\omega_+(0) \sim 10^{13} - 10^{14} / s$ 对应远红外的光波,因此**离子晶体的长光学波的共振能够 引起远红外光在** $\omega = \omega_+$ 附近的强烈吸收,正是基于此 性质, ω_+ 支被称作光学支。





两支模式的区别在于,光学支模式是描 写原胞中两个原子相对运动的振动模式, 若这两个原子组成一个分子,光学支模式 实际上是分子振动模式, 描写的是同一个 分子中的原子的相对运动情况, 声学支模 式代表同一原胞中原子的整体运动,若初 基晶胞中的两个原子组成一个分子的话, 声学支模式则代表分子的整体运动模式, 这种振动模式的色散关系类似于声波。

dept.kent.edu/projects/ksuviz/leeviz/phonon/phonon.html
周期性边界条件

周期性边界条件: $\mu_{N+2n} = \mu_{2n} \implies e^{-i2Naq} = 1$

$$q = \frac{\pi}{Na} \cdot n$$
 $n = 整数$, N为晶体链的原胞数。

*q*的分布密度:
$$\rho(q) = \frac{Na}{\pi} = \frac{L}{2\pi} = const.$$

第一布里渊区内波数 q 的总数就是晶体链原胞的数目N。 $\rho(q) \cdot \frac{2\pi}{2a} = N$ 每个 q 值对应着两个频率,所以

晶格振动格波的总数=2N=晶体链的自由度数。

对于每个原胞中有n个原子的点阵,振动模 式的色散关系有3n支,其中有3支是声学支, 对应于声学模的三种振动状态,剩下的3n-3 都是光学支,每一支的q的取值都有N个,因 此共有3nN个振动格波。其中3N个声学支格 波,剩下的3nN-3N个都是光学支格波,无 论原胞中有多少个原子, 色散关系的声学 支只能有3支,因为声学支对应于原胞中原 子的整体运动而这种运动只能有三个,剩 下的3n-3支都是光学支,代表了原胞中原 子的相对振动。



原则上说,知道了晶格振动谱(色散关系)ω(q),就知道了各个振动模式在各频率间隔内的分布,也就确定了态密度g(ω)。一般来说,ω与q的色散关系非常复杂,很难求得g(ω)的解析表达式,常常需要数值计算。这里我们给出由晶格振动谱求模式密度的原理性方法及g(ω)的一般表达式:

在q空间, ω(q)=常数确定了一个等频面,所以ω~ω+dω频率间 隔之间的振动模式数目就是q空间中ω(q)~ω(q)+dω(q)两个等频 面之间的波矢q代表的数目。

在q空间振动模式密度为: $\rho(q) = \frac{V}{(2\pi)^3}$

这样,在ω(q)及ω(q)+dω(q)两个等频面之间的振动模式数目为:

$$dn = \frac{V}{\left(2\pi\right)^3} \, dV_q$$



如图所示,如果用dS_q表示等频面ω(q)上的面积元,dq_n表示沿dS_q面积元法线方向的增量,则dV_q可写成:

$$dV_q = \iint_{S_{\omega}} dS_q dq_n$$

积分是沿等频面 $\omega(\mathbf{q})$ 进行的。 :: $d\omega = |\nabla_q \omega(q)| dq_n$

$$\therefore dV_q = \iint_{S_{\omega}} \frac{dS_q}{\left|\nabla_q \omega(q)\right|} d\omega$$
$$\therefore dn = \frac{V}{\left(2\pi\right)^3} \iint_{S_{\omega}} \frac{dS_q}{\left|\nabla_q \omega(q)\right|} d\omega$$



所以态密度的一般表达式为:

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_{\omega}} \frac{dS_q}{\left|\nabla_q \omega(q)\right|}$$

 $g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{S_{\omega}} \frac{as_q}{\left|\nabla_q \omega(q)\right|}$

由上式可以看出: 在 ω (q)对q的梯度为0的地方, ω (q)应显 出某种奇异性。称 $\nabla_q \omega(q) = 0$ 的点为范霍夫奇点(von Hove singularity)。范霍夫奇点是与晶体对称性相联系的,常常 出现在布里渊区的某些高对称点上。在后面要讨论的能带理 论中的电子态密度也会有类似的范霍夫奇点。 三维长声学波或弹性波:

$$\omega = v_s q$$



由于波的传播速度与传播方向q无关,在q空间等频面是球面,所以有:

$$dn = g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3}dV_q$$

$$dV_q = 4\pi q^2 dq \qquad \longrightarrow \qquad g(\omega)d\omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi q^2 dq$$

$$\therefore g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi q^2 \frac{1}{d\omega/dq} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{q^2}{v_s}$$

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

弹性波近似下的态密度:

$$\omega = v_s q$$
 $g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\omega^2}{v_s^3}$

态密度曲线呈抛物线变化 是弹性波的标志。





动能:

 $T = \sum_{n=1}^{N} \frac{1}{2} m \dot{u}_{n}^{2}$



目的: 重新选择正则坐标, 消去交叉项, 使动能项与势能项对角化

$$u_{nq} = A e^{i(\omega t - naq)}$$



$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{Q}_i^2 \qquad V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \omega_i^2 Q_i^2$$

系统的拉格朗日量为: L = T - V正则动量: $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$

$$H = \sum_{i} \dot{Q}_{i} p_{i} - L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_{i}^{2} + \omega_{i}^{2} Q_{i}^{2})$$

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2 \right) \qquad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$$

经过变换后的哈密顿量已经不包含交叉项,成为我们所熟知 的经典谐振子哈密顿量之和,也就是说在新的坐标系里,系 统的原子振动可以被描述成简谐振子的运动,即用简正坐标 来描述独立的简谐振动。 ∂H

$$\dot{p}_{j} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{j}}$$
$$\dot{Q}_{j} = \frac{\partial H}{\partial p_{j}}$$

应用正则方程得到: $\ddot{Q}_i + \omega_i^2 Q_i = 0$ $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$

系统振动由 3N个独立的谐振子来表述

任意简正坐标的解:

 $Q_i = A\sin(\omega_i t - \delta)$

$$U_{n} = \frac{1}{\sqrt{Nm}} \sum_{q} Q_{q} e^{-inaq}$$
$$Q_{q} = \sqrt{\frac{m}{N}} \sum_{n=1}^{N} U_{n} e^{inaq}$$

简正坐标 Q_i 是各原子位移量的某种线性组合,所以一个简 正振动并不是表示一个原子的振动,而是整个晶体所有原 子都参与的运动。 二. 晶格振动的量子化:

经坐标变换后写出体系经典哈密顿量可以直接作为量子力 学的出发点,

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 Q_i^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(-\hbar \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right)$$

薛定谔方程:

$$\left[\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2\right)\right] \psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N}) = E \psi(Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N})$$

对于其中每一个简正坐标都有:

$$\frac{1}{2} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \omega_i^2 Q_i^2 \right] \varphi(Q_i) = \varepsilon_i \varphi(Q_i)$$

谐振子方程

谐振子的解是大家熟知的: $\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$

独立谐振子能量量子化是量子力学的结论。



谐振子解的三个特征:

- 1、能量量子化(量子力学束缚态的共同特征)
- 2、等间距能级
- 3、基态能量不为0-零点能*ħ*ω

而系统本征态的能量为:

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{3N} (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$$

通过经典力学,我们已经获得晶格振动频率ω的色散关系。

谐振子的基态能量并不为0, 而是大于0:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

这个E₀称为零点能。当温度趋于绝对零度时,晶格振动处于基态,但按照量子力学的观点,作为量子谐振子,它们依然振动着。能量量子化和零点能的存在是量子振子区别于经典振子的两大特点。

所有量子力学体系在他们的基态都仍然存在着波动,这是由他们波动性的本质决定的,量子力学的不确定原理要求所有的粒子即使在基态都具有比他们势阱更高的能量(例如,液氦在常压下任何温度下都不会冻结。)

声子是典型的波色子系统,服从 Bose-Einstein 统计,当系 统处于热平衡状态时,频率为ω_i的格波的平均声子数由波 色-爱因斯坦统计给出:

频率为
$$\omega_i$$
的声子的平均声子数: $n_i = \frac{1}{n_{\omega_i/k_BT}}$

其平均能量:

$$\overline{\varepsilon}_i = \left(\frac{-n_i}{n_i} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i$$



二. Einstein 模型

1907年 Einstein 用量子论解释了固体热容随温度下降的 事实,这是1905 年 Einstein 首次用量子论解释光电效应后, 量子论的又一巨大成功,对于人们从经典理论的思想束缚中解 放出来起了巨大作用。所以它的意义远远超过了解释固体热容 本身的价值。

Einstein 保留了原子热振动可以用谐振子描述的观点,但 放弃了能量均分的经典观念,而假定其能量是量子化的: $\varepsilon_i = (n_i + \frac{1}{2})\hbar\omega_i$

在与环境温度处于热平衡状态时谐振子按时间的平均能量为:

$$\frac{\overline{\varepsilon}_{i}}{2} = \frac{\hbar\omega_{i}}{2} + \frac{\hbar\omega_{i}}{e^{\frac{\hbar\omega_{i}}{k_{B}T}} - 1} \qquad \stackrel{\text{b}}{=} k_{B}T \gg \hbar\omega_{i} \text{ 时, 即高温下: } \overline{\varepsilon_{i}} = k_{B}T \\
\frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \\
\frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \\
\frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \\
\frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \\
\frac{\mu\omega_{i}}{e^{k_{B}T} - 1} \qquad \stackrel{\text{h}}{=} \frac{\mu\omega$$

为确定谐振子的平均能量, Einstein又做了一个极为简单 的假定,他**假定晶体中所有原子都以同一频率 ω_E在振动**。因 而在一定温度下,由N个原子组成的晶体的总振动能(忽略零 点能)为:



定义: Einstein温度 $T_{\rm E} = \frac{\hbar \omega_{\rm E}}{k_{\rm B}}$ 可以通过和实验曲线的 拟合确定具体数值。

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2} = 3Nk_B f_E\left(\frac{T_E}{T}\right)$$

 $f_{E}(\frac{T_{E}}{T})$ 称作Einstein热容函数,它是温度的函数:

以上推导是基于晶体共有N个原胞而每个原胞只有一个原子的情形。对于晶体共有N个原胞而每个原胞有n个原子的情形,则有:

$$C_V = 3nNk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left(e^{\frac{T_E}{T}} - 1\right)^2} = 3nNk_B f_E\left(\frac{T_E}{T}\right)$$

$$C_{V} = 3Nk_{B} \left(\frac{T_{E}}{T}\right)^{2} \frac{e^{\frac{T_{E}}{T}}}{(e^{\frac{T_{E}}{T}} - 1)^{2}} = 3Nk_{B}f_{E}\left(\frac{T_{E}}{T}\right)^{2}$$

高温下: T >> T_E $\frac{T_{E}}{T} << 1$

利用公式
$$e^x = 1 + x$$
 (x << 1)
可以给出: $f_E(\frac{T_E}{T}) \approx 1$ $C_V = 3Nk_B$

这正是 Dulong—Petit 定律的结果。因为高温下, $k_BT \gg \hbar\omega_E$ 谐振子处于高激发态, k_BT 比量子阶梯大的多, 振动谱的 量子性质变得不那么重要了, 就是经典理论描述的结果。 在低温下, 只有 $\omega < k_BT/\hbar$ 的那些格波才能被激发, 因而才 对热容有贡献, 而频率高于 k_BT/\hbar 的格波已经冻结, 对热 容无贡献。 在低温下: T << T_E $e^{\frac{T_E}{T}} >> 1$

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{T_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{T_E}{T}}$$

很显然,表达式中指数项起主要作用,温度下降,热容量降低。 当T→0时,C_v→0,这与实验结果定性符合。但更精细的实验 结果表明,当温度很低时,C_v∝ T³,这说明Einstein理论假定 单一频率是过分简单:Einstein模型只适于描写格波中的光学 支,因为光学支一般频率宽度很窄,可以近似的用一个固定频 率来描述。Einstein模型实际忽略了频率较低的声学波对热容的 贡献。而在低温时声波对热容的贡献恰恰是主要的,因此上式 所示的热容随温度下降要比实验结果更快。

由于这些不足, Debye, Born等人开始了晶格振动的仔细研究, 给出频率表达式。

三. Debye 模型:

- Einstein把固体中各个原子的振动看作相互独立的,因而3N个振动频率都相同。而实际原子之间有很强的相互作用,振动格波的频率不是固定的,而是有一个分布。
- Debye (1912) 修正了原子是独立谐振子的概念,而考虑晶格的 集体振动模式,他假设晶体是连续弹性介质,原子的热运动 以弹性波的形式发生,每一个弹性波振动模式等价于一个谐 振子,能量是量子化的,并规定了一个
 - 弹性波频率上限 \mathcal{O}_D ,称之为德拜频率。

因为由 N 个原胞(每个原胞只有一个原子)组成的晶体其自由度为 3N,所以只能有 3N 种振动模式,故: $\int_{0}^{\omega_{D}} g(\omega) d\omega = 3N$

代入弹性波的态密度: $g(\omega) = \frac{3V\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}$ $\omega = v_s q$

即可确定德拜频率数值: 其中n是单位体积原子数。 $\omega_D = \left(\frac{6N\pi^2 v_s^3}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} v_s$ 德拜频率 *O*_D 是一个十分有用的参数,它的直接意义是在弹性波近似下,晶格振动的最高频率。与此相关我们还可以定义德拜温度和德拜半径:

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \qquad \qquad q_D = \frac{\omega_D}{v_s} = \left(6\pi^2 n\right)^{\frac{1}{3}}$$

在德拜模型下:

$$\overline{E} = \sum_{i=1}^{3N} \overline{\varepsilon_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{k_B T}} - 1} = \int_0^{\omega_D} g(\omega) \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega$$

修订了Einstein单一振动频率的假定,求和变积分, 代入弹性波态密度表达式后,即可给出:

$$\overline{E} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^3}{\frac{\hbar\omega}{e^{k_B T}}} d\omega \qquad (1)$$

$$=\frac{3V}{2\pi^{2}v_{s}^{3}}\cdot\frac{\left(k_{B}T\right)^{4}}{\hbar^{3}}\int_{0}^{\frac{T_{D}}{T}}\frac{x^{3}}{e^{x}-1}dx$$



$$=9Nk_{B}T\left(\frac{T}{T_{D}}\right)^{3}\int_{0}^{\frac{T_{D}}{T}}\frac{x^{3}}{e^{x}-1}\mathrm{d}x$$

于是:
$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$
 对(1)式求导

给出了热容温度关系。为了便于比较,我们仍从高低温度极限情形进行讨论。

在高温下:T>> T_D即:
$$x = \frac{\hbar \omega}{k_B T} <<1$$
同样利用公式: $e^x = 1 + x$

$$\overline{E} = 9Nk_BT\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{\frac{T_D}{T}} x^2 dx = 3Nk_BT$$

$$C_V = 3Nk_B$$

这一结果与 Dulong-Petit定律一致,和 Einstein 模型结论也一致,相当于全部弹性波模式都被激发,可以忽视量子效应的经典情形。

在低温下: T << T_D,即 x >>1

能量公式中:
$$\int_{0}^{\frac{T_{D}}{T}} \frac{x^{3}}{e^{x}-1} dx = \int_{0}^{\infty} \frac{x^{3}}{e^{x}-1} dx = \frac{\pi^{4}}{15}$$
 证明见后。
所以: $\overline{E} = 9Nk_{B}T \left(\frac{T}{T_{D}}\right)^{3} \int_{0}^{\frac{T_{D}}{T}} \frac{x^{3}}{e^{x}-1} dx = \frac{3}{5}\pi^{4}Nk_{B}\frac{T^{4}}{T_{D}^{3}}$
 $C_{V} = \frac{12}{5}\pi^{4}Nk_{B}\left(\frac{T}{T_{D}}\right)^{3} \quad C_{V}(\text{mol}^{-1}) = 1941\left(\frac{T}{T_{D}}\right)^{3} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

这个结果不同于 Einstein 模型的结论,被称作德拜 T³ 定律,只要选出恰当的德拜温度数值,该表达式给出的理论 曲线可以很好的拟合实验曲线。这是因为低温下,只有波长 长的声学模式(低ω)被热激发,高能量的被冻结,弹性波 近似恰好符合低温时的情况。所以给出了满意的结果。



四. 晶格振动对热容的贡献的严格计算:

现今,我们已经对晶格振动有了比较严密的理论计算, 也有实验的精密测量,因此对晶格热容的了解,可以说已经 比较完善了,固体热容测量已经成为我们了解固体结构和性 质变化的手段之一。



于是,在一定温度下,晶格振动的总能量为:

$$\overline{E} = \sum_{j} \frac{1}{2} \hbar \omega_{j} + \sum_{j} \frac{\hbar \omega_{j}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{j}}{k_{B}T}\right) - 1} = E_{0} + E(T)$$

将对wj的求和改为积分

$$E_0 = \int_0^{\omega_m} \frac{1}{2} \hbar \omega \mathbf{g}(\omega) d\omega \qquad \qquad \text{Interms of the set of the set$$

$$E(T) = \int_{0}^{\omega_{m}} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) - 1} g(\omega) d\omega \qquad -5 \text{llgates for the set of the set$$

$$g(\omega)$$
为晶格振动的态密度。 ω_{m} 为截止频率。
 $\int_{0}^{\omega_{m}} g(\omega) d\omega = 3nN$

$$E(T) = \int_{0}^{\omega_{m}} \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) - 1} g(\omega) d\omega$$

晶格热容:

$$C_{V} = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_{V} = \int_{0}^{\omega_{m}} k_{B} \left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right)^{2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}\right) - 1\right]^{2}} g\left(\omega\right) d\omega$$

如果已知某种晶体的晶格振动态密度 g(ω),我们 即可根据上式求出晶格热容来,但这并不是一件很容 易的事情,往往需要近似计算。 德拜近似和实际晶体态密度的差异是明显的,但在 足够低的温度下,德拜模型是一个良好的近似。



黄昆书P133

相对介电函数 ε_r (ω) 与频率的关系, 在 ω_T 处 ε_r (ω) 趋于无穷大, $\omega_T < \omega < \omega_L$ 时, 介电函数为负, 折射率 为虚数, 此频率范围的电磁波通过晶体时将按指数规律迅速 衰减, 不能在晶体中传播。在此频率禁区入射波受到全反射, 入射的电磁波将被晶体表面完全反射。利用这种效应可以获 得带宽比较窄 [ω_T , ω_L]的红外辐射束

$$\mathcal{E}_r(\omega) = n^2 = (n+ik)^2$$

n 是复数折射率

n 是折射率,

k 是消光系数





李正中书 p57 关于极化激元的图解说明

$$\overline{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta e^{-\frac{u}{kT}} \mathrm{d}\delta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u}{kT}} \mathrm{d}\delta} = -\frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$

$$a(T) = a_0 - \frac{1}{2} \frac{g_0}{\beta_0^2} k_B T$$
$$\omega^2(T) = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g_0^2}{2\beta_0^3} k_B T \right)$$
实验公式表明能量传输过程是一个无规 的扩散过程,晶格热导和气体分子的热传导 有相似之处:当样品内存在温度梯度时,声 子的密度分布是不均匀的,高温处声子密度 高,低温处声子密度低,因而**声子在无规扩** 散运动的基础上产生了平均的定向运动,即 热流的传播方向。因此晶格热传导可以看成 是声子扩散运动的结果。可以借用气体热传 导的公式来分析:

$$\overline{n} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

$$\kappa = \frac{1}{3} C_V \lambda \bar{v}_s$$

 C_v 是单位体积的热容, v_s 是声子的平均运动速度。

综上所述: 绝缘体的热导率随温度变化:

- 1) 高温部分主要取决于声子随温度的变化, $T \downarrow, n \downarrow, \lambda \uparrow, \kappa \uparrow$ λ 的增大受限于晶体尺寸, 这时温度下降带来的声子数目变化 不再影响热导率 *K* 的提高。 $\kappa \sim \lambda \sim \frac{1}{n} \sim \frac{1}{T}$
- 2)低温部分热容随温度急剧下降决定了热导率随温度明显下降。 杂质和缺陷的无规分布,会给声子散射带来更多机会,使 热导率下降。

$$\kappa \sim C_V \sim T^3$$

代入②式,有:

$$F = -k_{B}T \ln Z$$

$$F = U_{I}(V) + k_{B}T \sum_{i} \left[\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega_{i}}{k_{B}T} + \ln(1 - e^{-\hbar \omega_{i}/k_{B}T}) \right]$$
代入①式,有:

$$p = -\frac{\mathrm{d}U_{l}}{\mathrm{d}V} - \sum_{i} \left(\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{e^{\hbar\omega_{i}/k_{B}T} - 1}\right) \frac{\mathrm{d}\omega_{i}}{\mathrm{d}V}$$

$$= -\frac{\mathrm{d}U_{l}}{\mathrm{d}V} - \sum_{i} \left(\frac{\hbar\omega_{i}}{2} + \frac{\hbar\omega_{i}}{e^{\hbar\omega_{i}/k_{B}T} - 1}\right) \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}\ln\omega_{i}}{\mathrm{d}\ln V}$$
a 格振动平均能量 \overline{E} Grune

$$p = -\frac{\mathrm{d}U_l}{\mathrm{d}V} + \gamma \frac{E}{V} \quad (3)$$

格林爱森Gruneishen近似状态方程

该式包含了各振动频 率对V的依赖关系,比 较复杂,Gruneishen 提出一个近似,上式 得到简化。并进一步 假定参数 γ 对所有振 动相同

Gruneishen常数 $\gamma = -\frac{d \ln \omega}{d \ln V}$ 由于一般情况下, $V \uparrow, \omega \downarrow$ 所以 $\gamma > 0$

使用该状态方程讨论晶体热膨胀问题:
在没有外界压力时,即
$$p=0$$
时: $\frac{dU_l}{dV} = \gamma \frac{\overline{E}}{V}$
膨胀较小时,可以展开:
 $\frac{dU_l}{W} = \left(\frac{dU_l}{W}\right) + \left(\frac{d^2U_l}{W^2}\right) (V-V_0) + \cdots$

$$dV \quad (dV)_{V_0} \quad (dV^{-1})_{V_0}$$

$$f: \left(\frac{d^2 U_l}{dV^2}\right)_{V_0} (V - V_0) = \gamma \frac{\overline{E}}{V} \longrightarrow \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\gamma}{V_0} \frac{\overline{E}}{\left(\frac{d^2 U_l}{dV^2}\right)_{V_0}} \frac{\overline{E}}{V} = \frac{\gamma}{K} \frac{\overline{E}}{V}$$

$$K \gg 4 \frac{\gamma}{K} \frac{\overline{E}}{V}$$

$$K = V_0 \left(\frac{d^2 U_l}{dV^2}\right)_{V_0}$$

该式称作 Gruneishen定律, 它表示温度变化时, 热膨胀 系数近似和热容量成比例, 在很多材料的测量中都证实存 在这种关系, 实验确定的 γ 值在1-2之间。

第四章 金属电子论

4.1 经典自由电子论 (Drude-Lorentz) 4.2 量子自由电子论(Sommerfeld) 量子自由电子论的核心思想, 电子满足的统计分布(费米-狄拉克分布)、 系统能量、能态密度的计算、 费米面、费米半径等概念 4.3 金属的热容和顺磁磁化率 如何计算电子贡献的热容,与声子热容比较 4.4 金属的电导率和热导率 如何计算金属的电导率与热导率 4.5 金属的热电子发射和接触电势 4.6 金属的交流电导率和光学性质 4.7 自由电子模型的局限性

Drude 模型: 金属可以看作自由电子组成的理想气体

1、自由电子近似:忽略电子和离子实之间的相互作用,相对于离子实而言,电子是自由的,其运动范围仅因存在表面势垒而限制在样品内部。这相当于将离子 实系统看成是保持体系电中性的均匀电荷背景,类似于凝胶,也称为凝胶模型 (Jellium model),由于正电荷均匀分布,施加在电子上的电场为零,对电子并 无作用。

2、独立电子近似: 忽略电子和电子之间的相互作用。

由于金属中的电子具有很大自由度,并具有屏蔽效应,同时由于电子的泡利不相容原理,这两个近似是相对合理的。

• Drude Model 中的唯一的参量: 电子密度(浓度)

$$n = N_A \times \frac{Z\rho_m}{A} = 6.022 \times 10^{23} \times \frac{Z\rho_m}{A}$$

其中 N_A是Avogadro常数,Z是每个原子贡献的价电子数目, ρ_m是金属的质量密度(kg/m³),A是元素的原子量。 我们要注意到:对于金属,**n的典型值为10²⁹/m³**。这个值 要比理想气体的**密度高上千倍**。如果将**每个电子平均占据的** 体积等效成球体,其**等效球半径**:

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \qquad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3} \sim 10^{-10} \,\mathrm{m}$$

根据量子力学原理,电子在分立能级上的分布规则:

- 电子在能级上的填充遵守泡利不相容 原理(Pauli exclusion principle)
- T=0K,电子从最低能级开始填充 (能量最低原则),每个能级可以填 2个电子(自旋参量)
- 能量相同的电子态数目称为简并度
- 电子填充的最高能级称为费米能级 (Fermi Energy, E_F)

能级填充到 N/2



每个能级可以填 2个电子 可得电子的分布函数:

$$f(\mathbf{E}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{E} \leq \mathbf{E}_{F}^{0} \\ 0 & \mathbf{E} > \mathbf{E}_{F}^{0} \end{cases} \xrightarrow{T=0} \\ Fermi \text{ energy}} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F} \otimes \mathbf{E}_{F}} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F}^{0} \times \mathbf{E}_{F}} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F}^{0} \times \mathbf{E}_{F}} \\ \frac{1}{\mathbf{E}_{F}} = \frac{\hbar^{2}k_{F}^{2}}{2m} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F}^{0} \times \mathbf{E}_{F}} \\ k_{F} = \sqrt{\frac{2mE_{F}^{0}}{\hbar^{2}}} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F}^{0} \times \mathbf{E}_{F}} \xrightarrow{\mathbf{E}_{F}^{0} \times \mathbf$$

费米面处态密度的推导:

这也是一个十分有用的、应当记忆的参数。

此时,一定能级被电子占据的几率服从Fermi-Dirac分布函数

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

μ是电子的化学势,其物理意义是在体积不变的情况下, 系统增加一个电子所需的自由能。从分布几率看,当E=μ时, f(μ)=0.5,代表填充几率为1/2的能态。当E-μ>几个k_BT 时,exp[(E-μ)/k_BT]>>1,有,

$$f(E) \approx \exp\left[-\frac{(E-\mu)}{k_BT}\right] = \exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)$$

这时,Fermi-Dirac分布过渡到经典的Boltzmann分布。且*f*(E) 随E的增大而迅速趋于零。这表明, E-μ>几个k_BT的能态是 没有电子占据的空态。

当 μ -E>几个 k_B T时, exp[(E- μ)/ k_B T] << 1, $f(E) \approx 1$, 这表明, μ -E>几个 k_B T的能态基本上是满态。

在强简并情况下,µ≈E_F(E_F是T>0时的费米能)。这里 需要指出的是,金属自由电子气的简并性与量子力学中能量的 简并性是不同的。金属自由电子气的简并性指的是统计的简并 性,而不是能量的简并性,即指金属自由电子气与理想气体遵 从不同的统计规律。我们将金属自由电子气与理想气体性质之 间的差异称为简并性。

对金属而言,其熔点均低于 T_F,因此,在熔点以下, T<<T_F总是满足的。所以,我们将金属自由电子气称为强简并 的费米气体。

而对于半导体, $n \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$,其 $T_F \sim 10^2 \text{ K}$ 。 当 $T \sim T_F$ 时,其分布已经很接近于经典分布了。

统计物理中,体系对经典行为的偏离称为简并性(degeneracy)

一. 电子热容量:

4.2 中我们曾讨论了T>0K时电子的分布,此时的能量为: $U = \int_0^{\infty} Ef(E)N(E) dE = C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f(E) dE = \int_0^{\infty} \left(\frac{2}{5} C E^{\frac{5}{2}}\right)' f(E) dE$

仍利用分部积分和函数 f(E) 的特点求解,可得:

$$U = U_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

由于正常情况下 $E_F^0 >> k_B T$ 所以能量随温度的增加很小。

平均到每个电子的能量为:

$$u = u_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

室温下: K_BT=0.026eV

自由电子系统的摩尔热容为:

$$C_e = N_A \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right) = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F}\right)$$

即便是在较高温度下,T<<T_F,所以: C_{e} <<C_V。~~1%

但在极低温度下,晶格热容下降很快,电子热容反而会显著起来。 $C_{v} = \frac{12}{5}\pi^{4}N_{A}k_{B}\left(\frac{T}{T_{D}}\right)^{3} = bT^{3}$ (见3.3节) $C_{e} = \gamma T$ 所以极低温度下,应有: $C = C_{e} + C_{V} = \gamma T + bT^{3}$

实验完全证实了这个关系,测出的 **?** 和 b 值都成了 标识材料性质的量。





金属极低温下热容的变化曲线:



存在一个临界温度,此温度 以下,电子热容反而变得比 晶格热容更大些。 当C_=Cv时,有: $\frac{12}{5}\pi^4 N_A k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_E}\right)$ 可确定出此时的温度: $T_c = \sqrt{\frac{5T_D^3}{24\pi^2 T_E}}$ 对于简单金属, T_D~10² K, $T_{F} \sim 10^{4} K$, 估算出 $T_{C} \sim 1 K$ 的 数量级。所以,在很低温度 下, 电子热容量与晶格热容量 同数量级,这时,电子热容量 就不可忽略。

二. 自由电子的顺磁磁化率:

问题的提出: 电子具有一个自旋磁矩: μ_B, 无外磁场时, 自由电子磁矩取向是混乱的, 金属没有宏观磁矩, 但施加外磁 场后, 电子磁矩就有趋于外场的趋势, 以至金属在外磁场方向 显示出宏观磁矩, 这就是金属的顺磁性。和电子热容情形相 似, 金属中观察不到经典模型所预示的关于顺磁磁化率的居里 定律 χ=c/T。然而按照量子自由电子理论, 这是不难解释的。



图 1.4 金属泡利顺磁性的物理机制示意

这里只考虑 $T \rightarrow 0$ 的极端情况。

当 *B*=0时,由于电子自旋 方向相反的两种取向的几 率相等,所以,整个系统 不显示磁性,即 M=0。

当B ≠ 0时,自旋磁矩在磁场中的取向能:



 μ_{B} 平行于**B**: $-\mu_{B}B$; μ_{B} 反平行于**B**: $+\mu_{B}B$

导致两种自旋电子的能级图发生移动,相应的费米能相差2 μ_BB。因此,电子的填充情况要重新调整,即有一部分电子 从自旋磁矩反平行于**B**转到平行于**B**的方向,最后使两边的 费米能相等。



由于 μ_BB << E_F⁰,所以,我们再次看到对电子 Pauli 顺磁 有贡献的并不是金属所有的自由电子,而只是在费米面附 近的一小部分电子。

自旋磁矩改变方向的电子数: $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1} (\text{A} \cdot \text{m}^2)$ (电子磁矩)

$$N' = \frac{1}{2} N(E_F^0)(\mu_B B)$$
 能量

而每个电子的自旋磁矩从 $-\mu_B$ 变为 $+\mu_B$ 改变了 $2 \mu_B$ 所以,产生的总磁矩为

$$M = N' \cdot 2\mu_B = N(E_F^0)\mu_B^2 B$$

= $N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2 \cdot H = \chi_0 H$
所以 $\chi_0 = \frac{M}{H} = N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2$
 $\chi_0 = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2E_F^0}$ 称作 Pauli 顺磁性,数值很小且
与温度基本无关。

μ₀为真空磁导率

一. 金属的电导率:

当外电场 ε=0 时,费米球的球心在原点,这时任何 一个量子态 k,都有一个反方向的 -k 态与之对应,处在 这两种量子态的电子具有大小相等、方向相反的速度,所 以,系统的总电流为 0。

当 *ε* ≠ 0时,电子的定向运动可看成两个过程: 电子在电场 *ε* 的 作用下作加速运动; 电子由于碰撞而失去定向运动。

电子运动方程:
恒定外场下, B=0

$$k(t) - k(0) = -\frac{e\varepsilon t}{\hbar}$$
 $\therefore \delta k = -\frac{e\varepsilon t}{\hbar}$

每个电子都应有相同的位移: δk

ε≠0时,电子在电场的作用下沿电场的反方向作加速运动:

$$-e\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\hbar\boldsymbol{k})$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} = -\frac{e}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}$$

这表明,在电场作用下,整 个电子分布将在 k空间沿 e的

反方向移动。所以,费米球的球心将偏离原点位置, 从而使原来对称的分布偏向一边,这样就有一部分电 子对电流的贡献不能被抵消,而产生宏观电流。



费米球应包含k空间中电子气处于基态下所有被占据的 电子轨道,无电场时,球体是对称的。加外电场后,球体整 体位移。 见Kittel 书p106

费米球是作为一个整体而发生位移,因为每一个电子都有相同的位移 δk 。



每个电子的动量变化是相同的。

电子之间的碰撞以及电子声子、电子缺陷之间的碰 撞使得移动的费米球在电场中维持稳态,如果碰撞 间隔为 T,那么费米球在稳态下的位移为:

$$\Delta \boldsymbol{k} = \frac{d\boldsymbol{k}}{dt} \cdot \boldsymbol{\tau} = -\frac{e\boldsymbol{\tau}}{\hbar}\boldsymbol{\varepsilon}$$

所以电子的定向漂移速度为:

$$v = \hbar \Delta k \,/\, m = -\frac{e\,\tau}{m}\,\varepsilon$$

$$j = nev = \frac{ne^2\tau}{m} \cdot \varepsilon = \sigma \cdot \varepsilon$$

电导率

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

人们对电子电导可以提出**两种不同的解释**:一种看法认为,金属中的所有自由电子都参与了导电过程,而每个电子的漂移速度都比较小;另一种看法则认为,并非所有电子都参与了传输电流的过程,只有在费米面附近的电子才对金属的导电有贡献,但由于在费米面附近的电子具有很高的速度(V_F~10⁶ m/s的数量级),所以,虽然参与导电的电子数少,其效果与大量的低漂移速度的电子对电流的贡献相当。

注意与电磁学推导结果的不同: $\sigma = \frac{ne^2\overline{l}}{2mv} = \frac{ne^2\tau}{2m}$

右图中 I 和 II 是关于k_y-k_z面对称的这两个区域的电子对电流的贡献相互抵消,只有在费米面附近未被补偿部分的电子才对传导电流有贡献,这部分电子所占的分数为

計数为

$$\frac{|\Delta k|}{k_F} = \left(\frac{e\varepsilon}{\hbar}\tau_F\right) \cdot \frac{1}{k_F} = \left(\frac{e\varepsilon}{m}\tau_F\right) \frac{1}{v_F}$$
以前分电子对电流的贡献为

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \quad 是费米速度$$

$$j = \left[n\left(\frac{e\varepsilon}{m}\tau_F\right) \cdot \frac{1}{v_F}\right] \cdot e \cdot v_F = \frac{ne^2\tau_F}{m} \cdot \varepsilon$$

k_v

E

例如: $\mathcal{E} = 10^4 \text{V/m}, \tau \approx 10^{-14} \text{s}$ 时 $\Delta k \approx 10^{-5} k_F$ 只有费米面的电子参与贡献

 $\therefore \sigma = \frac{ne^2 \tau_F}{r_F}$ т

根据这一模型,对传导电流有贡献的电子数目虽然少,但 其运动速度很快,其结果与高浓度但低漂移速度的电子对电流 的贡献相同。严格理论计算结果支持了这一种说法。这主要是 由于Pauli不相容原理的结果。能量比 E_F低得多的电子,其附近 的状态仍被其他电子所占据,没有空状态来接纳它,因此,这 些电子不能吸收电场的能量而跃迁到较高的能态,对电导作出 贡献,能被电场激发的只有在费米面附近的一小部分电子。

在完全的经典模型中,电子的速度取平均热运动速度,现 在**取量子统计给出的费米速度作为平均速度,但仍用经典运动** 方程的做法称作准经典近似。

三. Wiedemann-Franz 定律:

该定律的内容: **在不太低的温度下**, 金属的热导率与电导率之比正比于温度, 其比例常数的数值不依赖于具体的金属。在金属理论发展史上, 这个结果极其重要, 因为它支持了电子气作为电荷和能量载体的观点。量子自由电子论可以很好地解释它, 代入已经得到的公式, 有:



这是一个令人惊讶的结果,它既不包含电子数目 n, 也不包含电子质量 m, 三. 金属的光学性质:

和第三章的情形一样,我们写出金属介质的相关参数:

复数折射率: $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon_r} = n + ik$, n是通常的折射率, k是消光系数,

光学实验中,通常直接测量的是反射率R和吸收系数 a

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

$$\alpha = \frac{2\omega}{c}k$$
这里c 是真空中的光速。

这两个公式反映了金属在整个频率范围内的性质,我们可以 通过在不同频段中的表现来理解金属的光学性质。

引入一个参量
$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$$
 称之为等离子体频率
 $\varepsilon_r = \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}\right) + i \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)}$
在低频段, $\omega \tau \ll 1$, $\sigma' \ll \sigma'' \approx \sigma_0$
 $\varepsilon_r' \ll i\varepsilon_r'', \quad |n| \approx |k| = \left(\frac{\varepsilon_r''}{2}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\sigma_0}{2\varepsilon_0 \omega}\right)^{\frac{1}{2}}$

吸收系数的倒数是电磁波在介质中的穿透深度:

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{\varepsilon_0 c^2}{2\sigma_0 \omega}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \qquad \mathsf{Cu}; \quad \omega = 10^7 \mathrm{s}^{-1}, \\ \delta = 100 \, \mu \, \mathrm{m}$$

频率较高的电磁波只能贯穿到表面下很小的距离。

由于介电常数的虚部与电磁波的吸收有关,因此这一频段被称为吸收区. 这一区域由直流一直延伸到远红外.

高频区: 1<< ωτ 此区包括可见光和紫外区,

$$\varepsilon_r$$
 可简化为实数值 $\varepsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

高频区又可分为两区:

 $\omega < \omega_p, \varepsilon_r < 0$ n = 0, R = 1 电磁波不能在金属中传播 完全被金属表面反射,即金属呈现有光泽。 反射区

 $\omega_p < \omega, 0 < \varepsilon_r$ $k = 0, \alpha \approx 0, 0 < R < 1$

金属对于频率大于 $\boldsymbol{\omega}_p$ 的电磁波是透明的,与无吸收的透明介质如玻璃相像, $\boldsymbol{\omega}_p$ 是电磁波能否在金属中传播的临界频率,相应的临界波长是:

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$$

透明区

ω=ω_p 时,反射率 R 垂直下降,这是一个重要的参数,也称作等离子体反射限,其数值与电子密度成正比。

理论色散关系见下图,从中可以明显的看出三个不同的区域



图 1.4 $\sigma_{r}(\omega), \varepsilon_{r}(\omega), n(\omega), \kappa(\omega)$ 的理论色散曲线

取自方容川: 固体光谱学p16

第五章 能带理论

能带论的基本假定: 绝热近似、平均场近似 (单电子近似)、周期场近似 Bloch 定理 近自由电子模型 紧束缚模型 能态密度与费米面

通过紧束缚方法计算能带、态密度与费米面

固体物理的核心理论之一:能带论

1、近自由电子图像 + 周期势的微扰

允许电子填充的能带:允带 不允许电子填充的能带:禁带



2、紧束缚近似(原子轨道线形叠加)



在周期场中, 描述电子运动的Schrödinger方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right]\psi(r) = E\psi(r)$$

其中, $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 为周期性势场,

 $R_{l}=l_{1}a_{1}+l_{2}a_{2}+l_{3}a_{3}$ 为晶格格矢,

方程的解应具有下列形式:

$$\Psi_{k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{k}(\mathbf{r})$$
 ——Bloch函数
(Bloch wave function)

这里, $u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ 是以格矢 \mathbf{R}_l 为周期的周期函数。

这个结果称为Bloch定理。它确定了周期势场中波动方程解的 基本特征。 换句话说: Bloch 发现,不管周期势场的具体函数形式如何, 在周期势场中运动的单电子的波函数不再是平面波,而是 调幅平面波,其振幅也不再是常数,而是按晶体的周期而 周期变化。如下页图表示。

这种形式的波函数 $\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$

叫 Bloch波函数,或说 Bloch 波。它描述的电子叫 Bloch电子 这个结论称 Bloch 定理。Bloch 定理也可表述为:

$$\boldsymbol{\psi}_{k}\left(\vec{r}+\vec{R}_{n}\right)=e^{i\left(\vec{k}\cdot\vec{R}_{n}\right)}\boldsymbol{\psi}_{k}\left(\vec{r}\right)$$

它表明在不同原胞的对应点上,波函数只相差一个相位因子 e^{i(k·R_n)},它不影响波函数的大小,所以电子出现在不同原胞的 对应点上几率是相同的。这是晶体周期性的反映。
三. Bloch函数的性质

Bloch函数 $\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$

平面波因子 e^{ik·r} 表明在晶体中运动的电子已不再 局域于某个原子周围,而是可以在整个晶体中运动,这种 电子称为共有化电子。它的运动具有类似行进平面波的形 式。周期函数 $u_{k}(\mathbf{r})$ 的作用则是对这个波的振幅进行调 制,使它从一个原胞到下一个原胞作周期性振荡,但这并 不影响态函数具有行进波的特性。

- 晶体中电子: $\Psi_k(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r})$
- 自由电子: $\Psi_k(\mathbf{r}) = Ae^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$

孤立原子:
$$\psi(\mathbf{r}) = Cu(\mathbf{r})$$

可以看出,在晶体中运动电子的波函数介于自由电子 与孤立原子之间,是两者的组合。如果晶体中电子的 运动完全自由,则 $u_k(r) = A = \text{const.}$;若电子完全 被束缚在某个原子周围,则 $e^{ik\cdot r} = C = \text{const.}$ 。 但实际上晶体中的电子既不是完全自由的,也不是完 全被束缚在某个原子周围,因此,其波函数就具有 $\psi_k(r) = e^{ik\cdot r}u_k(r)$ 的形式。周期函数的性质 $u_k(r)$ 就反映了电子与晶格相互作用的强弱。 可以认为, Bloch函数中, 行进波因子 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 描述晶体 中电子的共有化运动, 即电子可以在整个晶体中运动; 而周期函数因子 $u_k(\mathbf{r})$ 则描述电子的原子内运动, 取 决于原子内电子的势场。

从能量的角度看,如果电子只有原子内运动(孤立 原子情况),电子的能量取分立的能级;若电子只有共 有化运动(自由电子情况),电子的能量连续取值。由 于晶体中电子的运动介于自由电子与孤立原子之间,既 有共有化运动也有原子内运动,因此,电子的能量取值 就表现为由能量的允带和禁带相间组成的能带结构。

1. 非简并微批 $H\psi_k = E(k)\psi_k$

这里,单电子哈密顿量为:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x)$$

= $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i\frac{2\pi nx}{a}\right) = H_0 + H'$
 $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0$ 零级近似

$$H' = \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i\frac{2\pi nx}{a}\right)$$

代表周期势场的起伏 作为微扰项处理 对于 $\Delta < 0$, *k*态的能量比 *k*'态高,微扰的结果使*k*态的能量升高,而 *k*'态的能量降低。

从以上的分析说明,由于周期场的微扰,E(k)函数将在布里 渊区边界 k=±nπ/a 处出现不连续,能量的突变为

$$E_g = E_+ - E_- = 2 \left| U_n \right|$$

这个能量突变称为能隙,即禁 带宽度,这是周期场作用的结 果。而在**离布里渊区边界较远** 处,电子的能量近似等于自由 电子的能量,且是 k 的连续函 数,这时周期场对电子运动的 影响很小,电子的运动性质与 自由电子基本相同。







5.4 紧束缚模型 (tight-binding model)



参考: 黄昆书4.5节p189 阎守胜书3.3节p75

和近自由电子近似认为原子实对电子的作用很弱相反,本 节,我们假定原子实对电子的束缚作用很强,因此,当电子距 某个原子实比较近时,电子的运动主要受该原子势场的影响, 受其它原子势场的影响很弱。因此固体中电子的行为同孤立原 子中电子的行为更为相似。这时可将孤立原子看成零级近似, 而将其他原子势场的影响看成小的微扰,由此可以给出电子的 原子能级和晶体能带之间的相互联系。这种方法称为紧束缚近 似 (Tight Binding Approximation)。 通常,能量本征值 $E(\mathbf{k})$ 的表达式可进一步简化。 $-J(\mathbf{R}_s) = \int \varphi_i^* (\xi - R_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi$ $\varphi_i^* (\xi - R_s) \pi \varphi_i(\xi)$ 表示相距为 \mathbf{R}_s 的格点上的原子波函数,显然 积分值只有当它们有一定相互重叠时,才不为零。当 $\mathbf{R}_s = 0$ 时,两波函数完全重叠。

 $J_0 = -\int \left| \varphi_i(\xi) \right|^2 \left[U(\xi) - V(\xi) \right] \mathrm{d}\xi$

其次,考虑 R_s =近邻格矢,一般只需保留到近邻项,而略 去其他影响小的项,即可得

$$E(\boldsymbol{k}) = \boldsymbol{\varepsilon}_{i} - J_{0} - \sum_{\boldsymbol{R}_{s} = i \leq \vartheta} J(\boldsymbol{R}_{s}) \exp(-i\boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{R}_{s})$$

这是紧束缚近似给出的最有用的结论。

例2 求简单立方晶体中由电子的 s 态所形成的能带

由于 s 态的原子波函数是球对称的, 沿各个方向的重叠积分相同。因此, 对于不同方向的近邻,有相同的值:

$$J(\mathbf{R}_{s}) = J_{1} \qquad \mathbf{R}_{s} = \mathrm{i} \mathrm{f} \mathrm{i} \mathrm{f} \mathrm{k} \mathrm{f}$$



对于简单立方:

 $\mathbf{R}_{s} = (\pm a, 0, 0), (0, \pm a, 0), (0, 0, \pm a)$

$$\therefore E(\mathbf{k}) = \varepsilon_{s} - J_{0} - J_{1} \left(\underbrace{e^{ik_{x}a} + e^{-ik_{x}a} + e^{ik_{y}a} + e^{-ik_{y}a} + e^{ik_{z}a} + e^{-ik_{z}a}}_{I} + \underbrace{e^{-ik_{z}a} + e^{-ik_{z}a}}_{I} \right)$$
$$= \varepsilon_{s} - J_{0} - 2J_{1} \left(\cos k_{x}a + \cos k_{y}a + \cos k_{z}a \right)$$

在简单立方晶格的简约区中



由于s态波函数是偶字称, $\varphi_{s}(r) = \varphi_{s}(-r)$,所以,在近邻重叠积分中波函数的贡献为正,即 $J_{1} > 0$ 。

Γ点和R点分别对于能带底和能带顶,所以,能带宽度

 $\Delta E = E(R) - E(\Gamma) = 12J_1$

 ε_{s} J_{0} 由此可见,能带的 宽度决定于J₁,而 J₁的大小取决于近 **邻原子波函数间的重叠**, 重叠越多, 形成的能带就越宽。能 量越低,能带就越窄;能量越高,能带就越宽。这是由于能 量最低的带对应于最内层的电子,其电子轨道很小,不同原 子间波函数的重叠很少,因而能带较窄;而能量较高的能带 对应于外层电子,不同原子间波函数有较多的重叠,因此形 成的能带就较宽。



(b)

简立方情形 (a) 能带和原子能级E;之间的关系 (b)原子能级分裂成能带

例3:求简单立方晶体由原子 p 态所形成的能带 原子的 p 态为三重简并,其原子轨道可表为

$$\begin{cases} \varphi_{p_x} = xf(r) \\ \varphi_{p_y} = yf(r) \\ \varphi_{p_z} = zf(r) \end{cases}$$

在简单立方晶体中, 三个 p 轨道各自形成一个能带,

其波函数是各自原子轨道的线性组合。

$$\begin{cases} \boldsymbol{\psi}_{k}^{p_{x}} = C \sum_{\ell} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\ell}} \boldsymbol{\varphi}_{p_{x}} \left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\ell}\right) \\ \boldsymbol{\psi}_{k}^{p_{y}} = C \sum_{\ell} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\ell}} \boldsymbol{\varphi}_{p_{y}} \left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\ell}\right) \\ \boldsymbol{\psi}_{k}^{p_{z}} = C \sum_{\ell} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{\ell}} \boldsymbol{\varphi}_{p_{z}} \left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_{\ell}\right) \end{cases}$$

由于p轨道不是球对称的,因此,沿不同方向的近邻重叠积 分 $J(\mathbf{R}_{s})$ 不完全相同。如 $\varphi_{P_{x}}$,电子主要集中在 x 轴方向, 在六个近邻重叠积分中,沿 x 轴方向的重叠积分较大,用 J_{1} 表示;沿 y 方向和 z 方向的重叠积分用 J_{2} 表示。

以, φ_{p_x} 治x细万同的重叠积分 $J_1 < 0$,而 $J_2 > 0$ 。



一、能态密度: 和3.1和4.2中类似,它定义为单位能量间隔内的 电子状态数,和黄昆书不同,我们明确为单位体积内的能态密度。

$$N(E) = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}Z}{\mathrm{d}E}$$

dZ为能量在 *E*-*E*+d*E* 两等能面间的能态数(考虑了电子自旋)。



$$= 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \iint_{E=const} \mathrm{d}S \mathrm{d}k_{\perp}$$

和自由电子情形不同,这里的 等能面已经不是球面,需要根 据等能面形状具体积分才行。

EtdE

Ky

dS.

k_x

第六章 晶体中的电子在电场和磁场中的运动

准经典模型,电子的速度、动量、外场下运动 方程,有效质量 通过能带求电子的速度、有效质量、运动方程

导体、半导体、绝缘体、电子和空穴 从能带的角度理解导体、半导体,电子空穴,求解电子 空穴的有效质量、运动方程

Bloch电子在磁场中的运动, 郎道能级 求解朗道能级

四. 电子的加速度和有效质量

晶体中电子运动的准经典模型为,外场用经典方式 处理,晶体周期场用能带论的处理,电子位置用 Bloch 波包的中心位置代替。

准经典运动的基本关系式:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} &= \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(\vec{k}) \\ \hbar \frac{\mathrm{d}\vec{k}}{\mathrm{d}t} &= \vec{F} = -e \Big[\vec{E}(\vec{r},t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r},t) \Big] \quad \text{ff} = \mathbf{f} + \mathbf{f}$$

此外,假定能带指标 n 是运动常数,即电子总是呆在同一能带中,忽略电子在能带之间的跃迁。

从电子运动的基本关系式可以直接导出在外力作用下电子的加速度。

1. 一维情况

$$a = \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} = \frac{F}{\hbar^2 / \left(\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2}\right)}$$

引入电子的**有效质量:** $m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2}}$

由于周期场的作用,当把加速度在形式上写成仅由 外力引起的形式时,外力与加速度之间的关系显然不是 由电子的惯性质量所联系的,而必须引入一个有效质量 的概念,它计入了周期场的影响。 引入有效质量后,电场作用下的电子就像一个自由电子那样运动,给我们处理问题带来极大方便。

$$F = -e\mathcal{E} = m^* \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}$$

有效质量反比于能带的曲率,曲率越大,有效质量越小, 反之,有效质量越大。由于周期场中电子的能量 E(k) 与 k 的函数关系不是抛物线关系,因此,电子的有效质量不 是常数, m*与 k 有关。

在能带底, E(k)取极小值,

$$\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}k^2} > 0$$
 这时, *m**>0;

在能带顶, E(*k*)取极大值, $\frac{d^2 E}{dk^2} < 0$ 所以, m*<0。

在一个布里渊区内, 电子的有效质量是变化的。

在特定情况下,当电子能量是 k 的二次函数时(比如 在带底),即:

 $E = \alpha k^{2} \qquad (\ \alpha \ \mathbb{E} 常数)$ $\because m^{*} = \frac{\hbar^{2}}{2\alpha}$

所以,我们可以电子能量写成和自由电子相同的形式:



有效质量和能带曲率成反比示意图

2. 三维情况:上面结果推广到三维,有:

$$\boldsymbol{a} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} E\right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{k}}{\mathrm{d}t} \cdot \nabla_{\boldsymbol{k}} \nabla_{\boldsymbol{k}} E$$

其分量形式为

$$a_{\alpha} = \frac{\mathrm{d}v_{\alpha}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{\mathrm{d}k_{\beta}}{\mathrm{d}t} \cdot \frac{\partial}{\partial k_{\beta}} \left(\frac{\partial E}{\partial k_{\alpha}} \right)$$
$$= \frac{1}{\hbar^{2}} \sum_{\beta=1}^{3} F_{\beta} \cdot \frac{\partial^{2} E}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} \qquad \alpha = 1, 2, 3$$

矩阵形式

$$\begin{pmatrix} \dot{v}_{x} \\ \dot{v}_{y} \\ \dot{v}_{z} \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^{2}} \begin{bmatrix} \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{x}^{2}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{x}\partial k_{y}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{x}\partial k_{z}} \\ \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{y}\partial k_{x}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{y}^{2}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{y}\partial k_{z}} \\ \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{z}\partial k_{x}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{z}\partial k_{y}} & \frac{\partial^{2}E}{\partial k_{z}^{2}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F_{x} \\ F_{y} \\ F_{z} \end{pmatrix}$$
与牛顿定律 $\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{m} \mathbf{F}$ 相比可知,现在是用一个二阶
张量代替了 $\frac{1}{m}$

 $\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z}$ $\left[\frac{1}{m^*}\right] = \frac{1}{\hbar^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \end{vmatrix}$ $\frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}$

称为倒有效质量张量。由于微商可以交换顺序,倒有效 质量张量是一个对称张量。同时,晶体的点群对称性也 会使张量的独立分量减少,对于各向同性晶体,它退化 为一个标量。

由于倒有效质量张量是对称张量,如将 k_x、k_y、k_z取为 张量的主轴方向,就可将其对角化。

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{m^*} \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & 0 & 0\\ 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & 0\\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_x^*} & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{m_y^*} & 0\\ 0 & 0 & \frac{1}{m_z^*} \end{bmatrix}$$

这时有 $\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m_x^*} F_x$, $\frac{dv_y}{dt} = \frac{1}{m_y^*} F_y$, $\frac{dv_z}{dt} = \frac{1}{m_z^*} F_z$
当能量可以表示为 $E_k = (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2)$ 时,

当能量可以表示为 $E_k = (\alpha_1 k_x^2 + \alpha_2 k_y^2 + \alpha_3 k_z^2)$ 时,有效质量 只有**3**个分量: $m_{xx}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_1}, m_{yy}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_2}, m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2\alpha_3},$

在这种情况下,电子质量是各向异性的,依赖于外力方向。 相应于这种能量形式的电子对应于椭球等能面,例如半导体 硅锗中常有此种形式。 一. 在 k 空间中的运动图象

当有电场加在固体上时,固体中的电子被加速,在 *k* 空间研究它的运动是很方便的。若沿 –*x* 方向加一恒定电 场•,则电子受到的力: $F = e^{-}$ 沿 +*x* 方向。 由于: $F = \hbar \frac{dk}{dt} = e\epsilon$, 得. $\frac{dk}{dt} = \frac{e\epsilon}{\hbar} = \text{const}$ 这表明电子在 *k* 空间中做匀速运动。

在准经典运动中,电子在同一能带中运动。因此,稳 恒电场作用下,电子在 k 空间中的匀速运动意味着电子的 能量本征值沿 E(k) 函数曲线周期性变化,即电子在 k 空 间中永无休止的做做循环运动。可从下页布里渊区图来理 解。 其周期为: $T = \frac{2\pi\hbar}{aeE}$ 电子在 *k* 空间的匀速运动,意味着电子的本征能量沿*E*(k) 函数曲线周期性变化,当电子运动到布里渊区边界 $k = \frac{\pi}{a}$ 处, 由于 $k = -\frac{\pi}{a}$ 和 $k = \frac{\pi}{a}$ 相差一个倒格矢 $\frac{2\pi}{a}$, 实际代表同一 状态,所以电子从 $k = \frac{\pi}{a}$ 移出等于又从 $k = -\frac{\pi}{a}$ 移进来。形成 循环运动。



图 5-4 电子在恒定电场作用下的运动 见黄昆书p247

电子在 k 空间的循环运动, 表现在电子速度上是 v 随时间 的振荡变化,假设t=0时,电子处在带底,k=0,m*>0, 外力作用使电子加速, v 增大, 当到达 $k = \pi/2a$ 时, $m^* \rightarrow \infty$, 速度 v 到达极大, k 超过该点后, m*<0, 外力作 用使电子减速,直至 $k = \pi/a$ 时,速度为零,这时电子处 于带顶,m*<0,外力使电子反向运动,并在 $k = -\pi/2a$ 达到反向速度的极大值, k 超过该值后, m*>0, 使反向速 度减小, 直至 k = 0 处, v = 0。这就是在恒定外场作用下 速度的振荡。(见前面图)

二. 在实空间中的运动图象

电子速度的振荡,意味着电子在实空间(坐标空间) 的振荡,因为 E(k) 表示的是电子在周期场中的能量本征 值,当有外电场时,会附加一个静电位能 ee ,使能带发 生倾斜,如图所示。



电场作用下,电子在实空间的运动示意图(黄昆书p248)



电子速度的周期性振荡也就是电子在实空间中的振荡。设 t = 0 时电子在较低的能带底 A 点,在电场力的作用下,电子从(能 带底) A→B→C(能带顶),对应于电子从k=0运动到 $k = \frac{\pi}{a}$ 在 C 点电子遇到能隙,相当于存在一个势垒。在准经典运动 中,电子被限制在同一能带中运动,因此电子遇到势垒后将全 部被反射回来,电子从C→B→A,对应于 $k=-\pi/a$ 到 k=0的运 动,完成一次振荡过程。 有两点必须指出:

 上述的振荡现象实际上很难观察到。由于电子在运动过程中 不断受到声子、杂质和缺陷的散射,若相邻两次散射(碰撞) 间的平均时间间隔为τ,如果τ很小,电子还来不及完成一 次振荡过程就已被散射。而电子完成一次振荡所需的时间为:

$$T = \frac{简约区的宽度}{电子在 k 空间的速度} = \frac{2\pi/a}{e\varepsilon/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{e\varepsilon a}$$

为了观察到电子的振荡过程,要求τ≈T。 在晶体中,τ~10⁻¹⁴s,a≈3×10⁻¹⁰m,由此可估算出 若要观察到振荡现象,需加的电场ε~2×10⁵ V/cm。对 金属,无法实现高电场;对绝缘体,将被击穿。

有两点必须指出:

 上述的振荡现象实际上很难观察到。由于电子在运动过程中 不断受到声子、杂质和缺陷的散射,若相邻两次散射(碰撞) 间的平均时间间隔为τ,如果τ很小,电子还来不及完成一 次振荡过程就已被散射。而电子完成一次振荡所需的时间为:

$$T = \frac{简约区的宽度}{电子在 k 空间的速度} = \frac{2\pi/a}{e\varepsilon/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{e\varepsilon a}$$

为了观察到电子的振荡过程,要求τ≈T。 在晶体中,τ~10⁻¹⁴s,a≈3×10⁻¹⁰m,由此可估算出 若要观察到振荡现象,需加的电场ε~2×10⁵ V/cm。对 金属,无法实现高电场;对绝缘体,将被击穿。

在准经典运动中,当电子运动到能隙时,将全部被反射回来。而根据量子力学,电子遇到势垒时,将有一定几率穿透势垒,而部分被反射回来。电子穿透势垒的几率与势垒的高度(即能隙E_g)和势垒的长度(由外场决定)有关。

穿透几率
$$\propto \varepsilon \exp\left[-\frac{\pi^2}{\hbar}\left(\frac{E_g}{e\varepsilon}\right)\sqrt{2mE_g}\right]$$

对于绝缘体或导电很差的半导体,材料内部会建立很强的电场,导致电子的带间隧穿,称为电击穿,或者 齐纳击穿

相应于电场产生电击穿,强磁场也会造成磁击穿。

在有静电场存在时,Bloch电子在真实空间做周期性 振荡,完全与自由电子不同,这是晶体中电子动力学的一 个惊人结论。下面给出二维情况的简要描述:

开始电子处于任 意点 *P*, 受电场 作用, 它在 k 空 间做直线运动, 遇到边界回到对 称点, 重新开始。



在有电场存在时,二维晶格中电子的运动。 (a)按简约区作图。(b)按广延区作图。 关于振荡的补充说明:

假设在 k = 0 附近的电子,在电场 E 作用下被加速,波矢 k就会如自由电子论中一样按 $\Delta k = -\frac{eE\tau}{\hbar}$ 一样变化。当 k 值达 到拐点、电子平均速度到达最大值以后,会出现负的微分电 导,即负阻效应。但由于电子会受到声子和晶格缺陷等散 射,平均自由运动时间 $_{ au}$ 并不大(\sim 10⁻¹⁴s);考虑到晶体在 高电场下可能会被击穿的因素, 电场 E数值也不会很大等因 素,一般情况下晶体中的电子是很难被加速到高速甚至负 **阻区的。**不过近来超晶格材料的出现,使晶格周期提高几十 甚至几百倍,布里渊区尺寸大为减小,就容易将电子加速到 高速区, 甚至负阻区, 可望制成高速电子器件。

6.3 导体、绝缘体和半导体的能带论解释

一. 满带电子不导电

- 二. 未满带电子导电
- 三. 近满带和空穴导电

四.导体、绝缘体和半导体

见黄昆书 5.3节p250

虽然所有固体都含有大量电子,但却有导体和绝缘体 之分,这一基本事实曾长期得不到严格解释,能带论首次 从理论上做了严格说明,是能带论发展初期的重大成就, 也由此开辟了金属电导、绝缘体和半导体的现代理论。
有电场存在时,由于不同材料中电子在能带中的填充情况 不同,对电场的响应也不同,导电能力也各不相同。我们分三 种情况讨论(针对价电子形成的价带而言):

- 满 带: 电子已填满了能带中所有的能态。
- 导带:一个能带中只有部分能态填有电子,而其余的能态为没有电子填充的空态。
- 近满带:一个能带的绝大部分能态已填有电子,只有少数 能态是空的。

能带中每个电子对电流密度的贡献-ev(k),因此带中 所有电子的贡献为:

$$\vec{J} = \frac{1}{V} (-e) \int_{\text{occ}} v(\vec{k}) dk$$

积分包括能带中所有被占据态。

一. 满带电子不导电

在 k 空间中,对于同一能带有 $E_n(k) = E_n(-k)$

容易证明,对于同一能带,处于k态和处于-k态的电子具有大小相等方向相反的速度。

$$\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k})$$
$$\boldsymbol{v}(-\boldsymbol{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{-\boldsymbol{k}} E_n(-\boldsymbol{k}) = -\frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} E_n(\boldsymbol{k}) = -\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$$

当没有外加电场时,在一定温度下,电子占据 k 态和-k态的 几率只与该状态的能量有关。所以,电子占据 k 态和-k态的 几率相同,这两态的电子对电流的贡献相互抵消。由于能带 相对于 k是对称的,所以,电流密度对整条能带积分后也没 有宏观电流,即 J = 0。 当存在外加电场时,由于满带中所有能态均已被电子 填满,外电场并不改变电子在满带中的对称分布,所以不 产生宏观电流,I=0。



图 5-8 充满能带中的电子运动

简易说明:

从速度公式 ν=¹/_ħ∇_κE ,我们可以得到一个重要结果: **一个完全充满电子的能带不能形成电流**。根据公式可知: ν(-k)=-ν(k) (见右下图) 这可以从能量对称关系中给出。 E(k)=E(-k) 能带中所有电子产生的总电流密度是:

$$J = \frac{1}{V} \left(-e\right) \sum_{k} v\left(k\right)$$

由于上面的关系,求和为零。 所以满带不能形成电流。



二. 未满带电子导电——导带:

下图所示部分填充的能带和满带不同,在外电场作用下,可以产生电流。



不存在电场时,由于电子在能带中的对称填充, 非满带也不存在宏观电流。



当存在电场时,由于导带中还有部分没有电子填充的空态, 因而导带中的电子在外场的作用下会产生能级跃迁, 从而使导带中的对称分布被破坏,产生宏观电流, I≠0。

三. 近满带和空穴导电

在有外场时,由于近满带中仍有少量没有电子占据的 空态,所以在外场的作用下,电子也会发生能级跃迁,导 致电子的不对称分布,所以, I≠0。

假设近满带中有一个 k 态中没有电子,设 I(k) 为这种 情况下整个近满带的总电流。设想在空的 k 态中填入一个 电子,这个电子对电流的贡献为-ev(k)。但由于填入这个 电子后,能带变为满带,因此总电流为 0。

$$I(k) + [-ev(k)] = 0$$

$$\therefore I(k) = ev(k)$$

这表明,近满带的总电流就如同一个带正电荷e,其速度 为空状态 k 的电子速度一样。 在有电磁场存在时,设想在 k 态中仍填入一个电子形成满带。而满带电流始终为0,对任意 t 时刻都成立。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = e\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k})$$

作用在 k 态中电子上的外力为

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{e}\left\{\boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{v}(\mathbf{k}) \times \boldsymbol{B}\right\}$$

电子的准经典运动: $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = \frac{F}{m^*}$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = e\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) = -\frac{e^2}{m^*}\{\boldsymbol{\varepsilon} + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}\}$$

而在能带顶附近,电子的有效质量为负值,m*<0。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\boldsymbol{I}(\boldsymbol{k}) = \frac{e}{|\boldsymbol{m}^*|} \{e\boldsymbol{\varepsilon} + e\boldsymbol{v}(\boldsymbol{k}) \times \boldsymbol{B}\}$$

 $\{e \varepsilon + e v(k) \times B\}$ 为正电荷e在电磁场中所受的力。 所以,在有电磁场存在时,近满带的电流变化就如同 一个带正电荷 e,具有正有效质量 m^* 的粒子一样。 定义: 当满带顶附近有空状态 k 时, 整个能带中的电流 以及电流在外电磁场作用下的变化,完全如同一个带正 电荷e、具有正有效质量 m⁺ 和速度v(k)的粒子的情况一 样。我们将这种假想的粒子称为空穴。

空穴是一个带有正电荷,具有正有效质量的准粒子。 它是在整个能带的基础上提出来的,它代表的是近满带中 所有电子的集体行为,因此,空穴不能脱离晶体而单独存 在,它只是一种准粒子。

两种载流子导电行为

空穴导电性: 满带中缺少一些电子所产生的导电性; **电子导电性**: 导带底有少量电子所产生的导电性。

引入空穴概念后,在金属自由电子论中所无法解释 的正Hall系数问题,就很容易解释了。在金属中参与导 电的载流子既可以是电子,也可以是空穴。

引入空穴概念的必要性的进一步说明:

满带中缺了少数电子就会有一定的导电性,这种近满带的情形在半导体中特别重要,要描述近满带中电子的运动,由于涉及到数目很大的电子的集体运动,因而在表述上十分不便,为此,引入空穴的概念,将大量电子的集体运动等价地变为少数空穴的运动,从而大大简化了有关近满带的问题,使满带顶附近缺乏一些电子的问题与导带底有少数电子的问题十分相似。

还应特别强调:我们虽然赋予空穴有质量、电荷等属 性,但它不是实物粒子,而只是实物粒子——电子集体运 动的一种等价描述,就像声子一样,也是一种"准粒子"或 说:元激发

四. 导体、绝缘体和半导体



非导体: 电子刚好填满能量最低的一系列能带, 而能量再高的各能带都是没有电子填充的空带。

- 导 体: 电子除填满能量最低的一系列能带外, 在满带和 空带间还有部分填充的导带。
- 半导体:其禁带宽度一般较窄。 常规半导体:如 Si: E_g~1.1eV; Ge: E_g~0.7 eV; GaAs: E_g~1.5 eV 宽带隙半导体:如β-SiC: E_g~2.3 eV; 4H-SiC: E_g~3 eV
- 绝缘体:禁带宽度一般都较宽, $E_g > 1.0$ eV。 $u\alpha - Al_2O_3$: $E_g \sim 8$ eV; NaCl: $E_g \sim 6$ eV。

一. 恒定磁场中的准经典运动

依然沿用准经典运动的两个基本方程:

只考虑磁场中的行为,公式中没有电场力,只有 Lorentz力,磁场对电子的作用和电场不同,它不作功 不改变电子的能量。该公式表明,在只涉及外力时, 晶体动量起着普通动量的作用,我们假定只在z方向有 磁场,先在波矢空间下讨论Bloch电子的行为。

$\frac{dk}{dt} \perp B$ 表明沿磁场方向 k 的分量不随时间而变,

即在k空间中,电子在垂直于磁场B的平面内运动; 又由于Lorentz力不做功, $F \perp v$,所以电子的能量E(k)不随时间而变,即电子在等能面上运动。

综合以上两点,可以 看出:

电子在 k 空间中 的运动轨迹是垂直于 磁场的平面与等能面 的交线,即电子在垂 直于磁场的等能线上 运动。一般情形等能 线形状是很复杂的。



也可从公式
$$d\mathbf{k} = -\frac{e}{\hbar} [v(\mathbf{k}) \times B] dt$$
 出发直接说明此点:

上式表明:磁场作用下,电子在 k 空间运动,其位移dk 垂 直于 v 和 B 所决定的平面, dk 垂直于 B,这意味着电子的 轨道处于与磁场垂直的平面内, dk 还垂直于 v,因为 v 垂 直于 k 空间的等能面,这意味着 dk 处在这个等能面内,综 合上述两点可以确定:电子沿着垂直于磁场的等能线做旋转 运动,且对磁场而言是反时针旋转。

电子沿等能线运动, 既不从磁场吸收能量,也不把能量传递给 磁场,这与电磁学中 电荷和磁场相互作用 的规律是一致的。



如图所示电子在 k 空间中的运动是循环的, 经过一段时间 后又回到出发的那一点。按照上式:

电子回旋运动周期:

$$T = \oint_{E=\text{const}} \mathbf{d}t = \oint_{E=\text{const}} \frac{\mathbf{d}\vec{k}}{\left|\dot{\vec{k}}\right|} = \frac{\hbar}{eB} \oint_{E=\text{const}} \frac{\mathbf{d}\vec{k}}{\left|v_{\perp}\right|}$$

v 取垂直于磁场的分量。

回旋运动圆频率 (Cyclotron frequency):

$$\omega_{c} = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi eB}{\hbar \oint_{E=\text{const}} \frac{d\bar{k}}{|v_{\perp}|}}$$

这里,微分dk是沿回路周边取的,一般情况形状复杂,

公式说明沿磁场方向电子 保持自由运动,在垂直磁 场的x-y平面上,电子运动 是量子化的,从准连续的

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(k_x^2 + k_y^2 \right)$$

变为:

(n+1/2)ħω_c
在这种情况下,电子的能量的准定处理的。
量由准定处的能谱变成一组的分立的磁次能带,每条次能带都成抛物线形状

, 如右图所示。

