选择

概念

简正模：所有原子共同参与的、具有相同频率的集体振动模式。

一个包括 $3N$ 个自由度的周期性结构，存在 $3N$ 个独立的简正模，等价于 $3N$ 个独立的格波。

声学模式：当 $q \to 0$，$\omega = cq$，此时波的群速等于相速，与频率无关，表现为长波长弹性波。声学波的轻重原子的振幅和相位相同，代表了元胞质心的运动。

光学模式：除声学模式外就是光学模式。光学波代表了元胞内原子相对质心的运动。

声子：波矢为 $\vec{q}$，频率为 $\omega_s(\vec{q})$ 的格波的能量量子 $\hbar\omega_s(\vec{q})$ 称为声子。

声子的性质：声子的有能量 $\hbar\omega_s(\vec{q})$ 和准动量 $\hbar\vec{q}$；声子是玻色子,平均声子数由 $\mu = 0$ 的玻色分布函数给出，粒子数不守恒；热平衡时，波矢为 $\vec{q}$，频率为 $\omega_s(\vec{q})$ 的格波的平均声子数为 $n_{\vec{q}s}(T) = \dfrac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_s(\vec{q})/(k_B T)} - 1}$

声子的态密度：单位频率间隔内的格波模式数。

三维：

$$\rho_{\mathrm{3D}}(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_s \iint\limits_{\omega_s(\vec{q})=\omega} \frac{\mathrm{d}S_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

二维：

$$\rho_{\mathrm{2D}}(\omega) = \frac{S}{(2\pi)^2} \sum_s \int\limits_{\omega_s(\vec{q})=\omega} \frac{\mathrm{d}l_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

一维：

$$\rho_{\mathrm{1D}}(\omega) = \frac{L}{2\pi} \sum_s \frac{2}{|\mathrm{d}\omega_s(q)/\mathrm{d}q|}\bigg|_{\omega_s(\vec{q})=\omega}$$

Bloch 定理：当单电子处于周期性势场中，即单电子感受到的势函数 $V(\vec{r})$ 满足 $V(\vec{r}+\vec{R}_l) = V(\vec{r})$ 时，其定态薛定谔方程（也就是单电子的哈密顿量的本征方程）的本征解 $\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r})$ 是一个调幅平面波，即 $\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r})$ 满足：

$$\psi^n_{\vec{k}}(\vec{r}) = u^n_{\vec{k}}(\vec{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

其中，$u^n_{\vec{k}}(\vec{r}+\vec{R}_l) = u^n_{\vec{k}}(\vec{r})$

近自由电子近似下能隙的成因：近自由电子近似假定周期势场的空间变化很微弱，将 ΔV 作为微扰处理。当 $\vec{k}$ 矢量落在布里渊区界面上时，利用非简并微扰可得电子能量发生突变，$E_\pm(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \pm |V(\vec{K}_h)|$，形成宽度为 $E_g = 2|V(\vec{K}_h)|$ 的能隙。

布里渊区：在 $\vec{k}$ 空间，所有倒格矢 $\vec{K}_h$ 的中垂面将 $\vec{k}$ 空间分割成若干区域。

包含原点的最小闭合空间称为第一布里渊区。

完全包围第一布里渊区的若干小区域的全体称为第二布里渊区。

能带：周期性势场单电子定态薛定谔方程的本征能量是一系列准连续的能量区间，称为能带。

禁带：不存在薛定谔方程本征解的能量区间。

能隙：$\vec{k}$ 空间中某一方向上相邻两个能带的能量间隙。

空穴：近满带中所有电子的集体行为等效为少数带正电荷的假想粒子的行为，这些假想粒子称为空穴。

空穴的性质：

$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$，$E_h(\vec{k}) = -E_e(\vec{k})$，$v_h(\vec{k}) = v_e(\vec{k})$，$m_h^* = -m_e^*$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}_h}{\mathrm{d}t} = e(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B})\text{，空穴}$$

$$\hbar\frac{\mathrm{d}\vec{k}_e}{\mathrm{d}t} = -e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B})\text{，电子}$$

带顶 $m_e^* < 0$，带底 $m_e^* > 0$

导带：能量最低的未被填满的能带。

价带：能量最高被填满的能带。

若固体中存在未填满的能带，则它必定是**导体。**

如果所有能带都是全满带或全空带，则它是**绝缘体。**

半导体在绝对零度下，所有能带是全满或全空，但禁带很窄，在有限温度下有少量满带电子被激发到空带中，形成有少量空穴的价带和少量电子的导带。

掺杂半导体是通过在半导体中引入外来原子改变其导电性质的一种方法。掺杂可以分为两种主要类型：N型半导体：引入少量的五价元素（如磷或砷），增加导电性，导致产生大量自由电子。P型半导体：引入少量的三价元素（如硼或镓），形成“空穴”，使得电子能更容易填充，从而增加导电性。

费米能：$E_F = \mu(0)$ 为系统的费米能。

费米面：$\vec{k}$ 空间能量为常值 E_F 的曲面。

晶列和晶向

若从一个结点沿某一晶向到最近邻结点的平移矢量为：

$$\vec{R}_l = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2 + l_3\vec{a}_3$$

则用 l_1, l_2, l_3 来标记该晶列对应的晶向，记为 $[l_1 l_2 l_3]$，其中 l_1, l_2, l_3 互质。若 l_i 是负数，则记为 $\bar{l}_i$

常用 $\langle l_1 l_2 l_3 \rangle$ 表示点阵中一组对称的晶向。

通常用从原点算起的第一个晶面的截距坐标 $r_1 = \frac{1}{h_1}, s_1 = \frac{1}{h_2}, t_1 = \frac{1}{h_3}$ 的倒数 h_1, h_2, h_3 标记这族晶面，记为 $(h_1 h_2 h_3)$，该族晶面的晶面指数。

一组方位不同的对称晶面，标记为 $\{h_1 h_2 h_3\}$

注意区别 $[l_1 l_2 l_3], \langle l_1 l_2 l_3 \rangle, (h_1 h_2 h_3), \{h_1 h_2 h_3\}$

其中，$\langle l_1 l_2 l_3 \rangle, \{h_1 h_2 h_3\}$ 实际上代表了一大堆东西。

一维晶体各种声子

在一个一维晶体中，有 N 个初基元胞，每个初基元胞中含 n 个原子，每个原子的自由度为 1

总声子数为 Nn

纵波声子有 Nn 种，因为一维晶体原子只能纵向振动

横波声子有 0 种

光学声子有 $(n-1)N$ 种

声学声子有 N 种，因为声学声子代表元胞质心的振动，有 N 个元胞，每个元胞自由度为 1

影响德拜温度的因素

晶格中原子相互作用的力常数、晶体原子的质量、晶格常数

影响简正模振幅的因素

温度、原子间相互作用力、原子质量

大题

声子

声子态密度

三维：

$$\rho_{3\mathrm{D}}(\omega)=\frac{V}{(2\pi)^3}\sum_s\iint\limits_{\omega_s(\vec{q})=\omega}\frac{\mathrm{d}S_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

二维：

$$\rho_{2\mathrm{D}}(\omega)=\frac{S}{(2\pi)^2}\sum_s\int\limits_{\omega_s(\vec{q})=\omega}\frac{\mathrm{d}l_\omega}{|\nabla_{\vec{q}}\omega_s(\vec{q})|}$$

一维：

$$\rho_{1\mathrm{D}}(\omega)=\frac{L}{2\pi}\sum_s\frac{2}{|\mathrm{d}\omega_s(q)/\mathrm{d}q|}\bigg|_{\omega_s(\vec{q})=\omega}$$

内能

$$U^V(T,V)=\sum_{\vec{q},s}\left[n_{\vec{q}s}(T)+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_s(\vec{q})$$

$$n_{\vec{q}s}(T)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/k_BT}-1}$$

$$U^V(T,V)=\sum_{\vec{q},s}\left[\frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/k_BT}-1}+\frac{1}{2}\right]\hbar\omega_s(\vec{q})$$

比热容

求和可用积分近似：

$$C_V(T)=\int_0^{+\infty}\rho(\omega)C(\omega)\mathrm{d}\omega$$

其中，

$$C[\omega_s(\vec{q})]=k_B\frac{\left[\frac{\hbar\omega_s(\vec{q})}{k_BT}\right]^2e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/(k_BT)}}{[e^{\hbar\omega_s(\vec{q})/(K_BT)}-1]^2}$$

能带论

例1

用紧束缚方法导出体心立方晶体 s 态电子的能带，求能带底部的有效质量，画出沿 k_x 方向 $E(k_x)$ 和 $V(k_x)$ 的曲线。

解：

体心立方晶体最近邻有 8 个原子，取结点为原点，最近邻格点坐标为

$$(\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2})$$

$$
\begin{aligned}
E(\vec{k}) &= E_n - J(0) - \sum_{s\neq 0}^{\text{最近邻}} J(\vec{R}_s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \\
&= E_n - J(0) - J_1\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_y+k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)}\right] \\
&+ J_1\left[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_y-k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x+k_y-k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x-k_y+k_z)} + \mathrm{e}^{\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x-k_y-k_z)}\right] \\
&= E_n - J(0) - J_1\left[\exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x+k_y-k_z)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(\right. \\
&= E_n - J(0) - 2J_1\exp\left[\frac{k_z a}{2}\right]\left[\exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x+k_y)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x+k_y)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(k_x-k_y)] + \exp[\mathrm{i}\frac{a}{2}(-k_x-k_y)]\right] \\
&= E_n - J(0) - 8J_1\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}
\end{aligned}
$$

能带底部，$k_x = k_y = k_z = 0$

有效质量：

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

例2

用紧束缚方法导出面心立方晶体 s 态电子的能带，求能带宽度，并求能带底部的有效质量。

解：

$$
\begin{aligned}
E_s(\vec{k}) &= E_s - J_0 - \sum_{s\neq 0}^{\text{最近率}} J(\vec{R}_s)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{R}_s} \\
&= E_s - J_0 - 4J_1\left[\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + \cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2} + \cos\frac{k_z a}{2}\cos\frac{k_x a}{2}\right]
\end{aligned}
$$

当 $k_x = k_y = k_z = 0$ 时，

$$E_{\min} = E_s - J_0 - 12J_1$$

当 $k_x = \frac{\pi}{a}, k_y = k_y = 0$ 时，

$$E_{\max} = E_s - J_0 + 4J_1$$

能带宽度：

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 16J_1$$

能带底部，$k_x = k_y = k_z = 0$

$$m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

其他交叉项为零。

例3

设二维正方格子的周期势为

$$V(\vec{r}) = V(x, y) = -4U\cos\frac{2\pi x}{a}\cos\frac{2\pi y}{a}$$

a 为晶格常数

（1）求 $V(\vec{r})$ 按倒格矢展开的傅里叶级数 $V(\vec{K}_h)$

（2）对近自由电子而言，在哪些布里渊区界限上有布拉格反射，并写出相应能隙。

解：

（1）

倒格矢：

$$\vec{K}_h=\frac{2\pi}{a}(l\vec{i}+m\vec{j})$$

$$\begin{aligned}V(x,y)&=-U\left[\exp[\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x]+\exp[-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}x]\right]\left[\exp[\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y]+\exp[-\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}y]\right]\\&=-U\left[\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x+y)\right)+\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x+y)\right)+\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(x-y)\right)+\exp\left(\mathrm{i}\frac{2\pi}{a}(-x-y)\right)\right]\end{aligned}$$

于是

$$V(\vec{K}_h)=-U$$

（2）

在 $(\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a})$ 处有能隙，能隙为：

$$E_g=2|V(-\vec{K}_h)|=2U$$

例4

电子在周期场中的势能：

$$V(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{2}m\omega^2[b^2-(x-na)^2] & ,\ na-b\leqslant x\leqslant na+b\\0 & ,\ (n-1)a+b\leqslant x\leqslant na-b\end{cases}$$

且 $a=4b$，ω 是常数。画出势能曲线，并求此势能的平均值。

例5

用近自由电子模型处理上题，求此晶体第一及第二禁带宽度。

例6

一维周期场中电子的波函数 $\psi_k(x)$ 满足布洛赫定理。若晶格常数为 a 的电子波函数为：

（1）

$$\psi_k(x)=\sin\frac{\pi x}{a}$$

（2）

$$\psi_k(x)=\mathrm{i}\cos\frac{3\pi x}{a}$$

（3）

$$\psi_k(x)=\sum_{l=-\infty}^{\infty}f(x-la)$$

f 为某确定的函数，试求电子在这些态的波矢。

第1章

第2章

第3章

第4章

基本知识

Bloch 定理

Bloch 定理：当单电子处于周期性势场中，即单电子感受到的势函数 $V(\vec{r})$ 满足 $V(\vec{r}+\vec{R}_l)=V(\vec{r})$ 时，其定态薛定谔方程（也就是单电子的哈密顿量的本征方程）的本征解 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 是一个调幅平面波，即 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ 满足：

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})=u_{\vec{k}}^n(\vec{r})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

其中，$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}+\vec{R}_l)=u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$

Bloch 波能谱特征

（1）对于一个确定的 $\vec{k}$，有无穷多个分立的 $E_n(\vec{k})$ 和 $\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r})$，$n=1,2,\cdots$

（2）对于一个确定的 n，$E_n(\vec{k})$ 是倒空间的周期函数，$E_n(\vec{k}+\vec{K}_h)=E_n(\vec{k})$

因此，独立的 $\vec{k}$ 可限制在 $1^{\mathrm{st}}\mathrm{BZ}$ 内，称为简约波矢。

（3）能谱成带结构

对于确定的 n，$E_n(\vec{k})$ 是 $\vec{k}$ 的周期函数，且有能量的上下界。晶体有宏观尺度，$\vec{k}$ 的取值准连续分布，相邻分离能级相差极小，形成一个准连续的能带。

（4）能谱的对称性

若不考虑自旋轨道耦合，在布里渊区中，晶体能谱具有与晶体点阵相同的宏观对称性。

（5）等能面垂直于布里渊区界面

等能面对一位在 $\vec{k}$ 空间，所有能量相等的 $\vec{k}$ 构成的曲面。

Bloch 定理是描述周期结构中，一切波传播特征的基本定理。

近自由电子近似

零级近似

$\Delta V=0$，均匀势场，选择 $\bar{V}=0$，电子哈密顿量本征函数和本征能量：

$$\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r})=\frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

$$E^0(\vec{k})=\frac{\hbar^2}{2m}k^2$$

波函数一级近似：

$$
\begin{aligned}
\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}} + \frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\sum_{\vec{K}_h\neq\vec{0}}\frac{V(\vec{K}_h)}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2]}\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{k}+\vec{K}_h)\cdot\vec{r}} \\
&\equiv \mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{k}\cdot\vec{r}}u_{\vec{k}}(\vec{r})
\end{aligned}
$$

其中，

$$
u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\left\{1+\sum_{\vec{K}_h\neq\vec{0}}\frac{V(\vec{K}_h)}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2]}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\vec{K}_h\cdot\vec{r}}\right\}
$$

能量本征值精确到二级近似：

$$
E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + \sum_{\vec{k}_h\neq\vec{0}}\frac{|V(\vec{K}_h)|^2}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2]}
$$

考虑周期势场的扰动后，电子的波函数是波矢为 $\vec{k}$，的零级平面波与所有可能的散射波的叠加。

上面结果只适用于 $\frac{\hbar^2}{2m}|\vec{k}-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2| >> |V(\vec{K}_h)|$，

非简并微扰

当 $k^2-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2=0$，分母发散，非简并微扰不适用，要用简并微扰处理。

能量本征值：

$$
E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{1}{2}\left\{\frac{\hbar^2}{2m}[\vec{k}^2+(\vec{k}+\vec{K}_h)^2] \pm \sqrt{\frac{\hbar^4}{4m^2}[\vec{k}^2-(\vec{k}+\vec{K}_h)^2]^2+4|V(\vec{K}_h)|^2}\right\}
$$

$$
E_{\pm}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m}\vec{k}^2 \pm |V(\vec{K}_h)|
$$

其中，势能的傅里叶展开式系数：

$$
V(\vec{K}_h) = \frac{1}{N\Omega}\int V(\vec{r})\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\vec{K}_h\cdot\vec{r}}\mathrm{d}^3\vec{r}
$$

例题

第5章