

# 固体物理整理

吕铭 Lyu Ming

2015 年 7 月 1 日

## 目录

<b>1</b>	<b>晶格的性质</b>	<b>2</b>
1.1	晶体结构 . . . . .	2
1.2	晶体的结合 . . . . .	3
1.3	晶格振动与晶体热学性质 . . . . .	3
<b>2</b>	<b>电子能带论</b>	<b>3</b>
2.1	自由电子 Fermi 气 . . . . .	4
2.2	Bloch 定理 . . . . .	4
2.3	近自由电子近似 . . . . .	4
2.3.1	赝势 . . . . .	5
2.4	紧束缚近似 . . . . .	5
2.5	kp 微扰与有效质量近似 . . . . .	5
2.6	密度泛函理论与自洽能带计算 . . . . .	6
2.7	能带对称性 . . . . .	6
2.8	能态密度与费米面 . . . . .	7
<b>3</b>	<b>晶体电子在外场中的运动</b>	<b>7</b>
3.1	准经典近似 . . . . .	7
3.2	Wannier 能级与 Bloch 振荡 . . . . .	8
3.3	导电性的能带论解释 . . . . .	8
3.4	恒定磁场中的电子运动 . . . . .	8
3.4.1	回旋共振 . . . . .	9
3.4.2	De Hass-van Alphen 效应 . . . . .	9
<b>4</b>	<b>金属电子论</b>	<b>9</b>
4.1	功函数与接触电势 . . . . .	9
4.2	Boltzmann 方程 . . . . .	9
4.2.1	弛豫时间近似和电导率 . . . . .	10
4.2.2	各向同性散射求弛豫时间 . . . . .	10
4.2.3	局限性和 Kubo 公式等 . . . . .	10
4.3	电声子散射和电导 . . . . .	10
4.3.1	其他影响电阻因素: 极化子, 杂质散射和 Kondo 效应 . . . . .	11

4.4	典型金属元素的能带结构	11
4.5	介电屏蔽	12
4.6	金属绝缘体转变	12
<b>5</b>	<b>半导体电子论</b>	<b>12</b>
5.1	掺杂	12
5.2	基本能带结构	13
5.3	电子统计分布	13
5.4	半导体电导	14
5.5	Hall 效应	14
5.6	非平衡载流子	14
5.7	PN 结	14
5.8	MES, MIS, MOS 结; 异质结	15

## 1 晶格的性质

### 1.1 晶体结构

关于晶格结构的描述默认使用 Einstein 求和规则

1. 晶体 = 基元 (basis) + 点阵 (lattice)
2. Bravais lattice: 描述晶格的平移对称性, 格矢  $\mathbf{R}_l = l_i \mathbf{a}_i$  每个格点表示一个原胞 (primitive cell)
3. reciprocal lattice: 倒易空间中的格子, 倒格矢  $\mathbf{G}_h = h_i \mathbf{b}_i$ , 满足  $\exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}] = 1$  其中

$$\mathbf{b}_i = \frac{\pi}{\Omega_c} \epsilon^{ijk} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k = \frac{6\pi \epsilon^{ijk} \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\epsilon^{pqr} \mathbf{a}_p \cdot (\mathbf{a}_q \times \mathbf{a}_r)} \Leftrightarrow \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (1.1)$$

4. 典型 Bravais 格子的倒格子:

Bravais 格子	倒格子
<i>sc</i> (简单立方)	<i>sc</i>
<i>fcc</i> (面心立方)	<i>bcc</i>
<i>bcc</i> (体心立方)	<i>fcc</i>
<i>hcp</i> (六角密排)	

5. 方向表示: (用  $\bar{l}$  表示  $-l$ )
  - 晶向  $[l_1, l_2, l_3]$  与对应的等效晶向  $\langle l_1, l_2, l_3 \rangle$
  - 晶面  $(h_1, h_2, h_3)$  与对应的等效晶面  $\{h_1, h_2, h_3\}$

6. Wigner-Seitz 原胞, 布里渊区 (Brillouin zone)

7. 常见晶体结构

## 8. 晶格上的傅里叶展开

$$V(\mathbf{r}) = \sum_h A(\mathbf{G}_h) e^{i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}} \quad (1.2)$$

$$A(\mathbf{G}_h) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}_h \cdot \mathbf{r}} \quad (1.3)$$

$$\int_V d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = V \delta_{\mathbf{k},0} \quad (1.4)$$

$$\int_{\Omega_c} d\mathbf{r} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} = \Omega_c \delta_{\mathbf{G},0} \quad (1.5)$$

## 9. 衍射, 形状因子, 几何结构因子

### 1.2 晶体的结合

1. Madelung 常数, van der Waals 势, Lennard-Jones 势

### 1.3 晶格振动与晶体热学性质

1. 绝热近似
2. Born-von Karman 周期性边界条件
3. 原子链模型
4.  $d$  维空间, 每个原胞  $n$  个原子, 有  $d$  个声学波和  $dn - d$  个光学波
5. 声子态密度
6. 晶体热容, Einstein 模型与 Debye 模型
7. 非谐效应与热胀
8. 散射实验
9. 黄方程
10. 晶格热传导

## 2 电子能带论

1. 静态近似 (static approximation):

$$\hat{H} = [T_e + V_{ee}(r) + V_{eL}(r, R_0)] + [T_L + V_{nm}(R)] + [V_{eL}(r, R) - V_{eL}(r, R_0)] \quad (2.1)$$

$$= \hat{H}_e(r, R_0) + \hat{H}_L(R) + \hat{H}_{e-ph}(R) \quad (2.2)$$

$\hat{H}_{e-ph}$  保留  $\hat{H}_e$  和  $\hat{H}_L$  共同本征态的对角项. 非对角项专门用于研究电声子作用

2. 单电子近似: 电子-电子相互作用用平均场替代. 不适用于强关联系统
3. 周期性边界条件,  $\mathbf{k} = \sum h_i \mathbf{b}_i / N_i$

## 2.1 自由电子 Fermi 气

能量  $E_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$ , 分布  $f(E) = 1 / (e^{\beta(E-E_F)} + 1)$ .

统计力学方法得到热容, 化学势. 由于只有费米面附近电子激发, 因此比热主要由费米面附近电子影响.

热导率: 绝缘体声子传热. 金属主要电子传热.  $\kappa = \frac{1}{3} C_v v \lambda$

## 2.2 Bloch 定理

对于  $H = -\hbar^2 / 2m \nabla^2 + V$  中具有周期性的势  $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = V(\mathbf{r})$ , 则波函数可以表示为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \mathbf{k} = \sum \frac{h_i}{N_i} \mathbf{b}_i \quad (2.3)$$

据此定义  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  其中  $u_{\mathbf{k}}$  是周期  $\mathbf{R}$  的原胞周期函数

- 此定义中  $\hbar \mathbf{k}$  未必是  $-\mathrm{i}\hbar \nabla$  的本征值, 除非  $u$  是常数, 即自由电子的情况

## 2.3 近自由电子近似

哈密顿量  $H = T + V = (T + \bar{V}) + V(\mathbf{r}) - \bar{V} \equiv H_0 + \Delta V$ . 远离布里渊区边界的微扰结果:

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}, \quad \psi_k^{(0)} = |k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.4)$$

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle, \quad \psi_k^{(1)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|k'\rangle \langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad (2.5)$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k' | \Delta V | k \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \quad (2.6)$$

注意到:

$$\langle k | \Delta V | k \rangle = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (V - \bar{V}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \bar{V} - \bar{V} = 0 \quad (2.7)$$

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} V = V_h \delta_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', \mathbf{G}_h} \quad (2.8)$$

因此微扰结果中的求和仅需对于  $k' = k + \mathbf{G}_h$  即可.

上述做法在布里渊区边界不适用, 由于接近简并. 使用简并的做法, 在  $|k\rangle$  和  $|k'\rangle = |k + \mathbf{G}_h\rangle$  上的哈密顿量和能级

$$H = \begin{pmatrix} E_k^{(0)} & V_h^* \\ V_h & E_{k'}^{(0)} \end{pmatrix}, \quad E_{\pm} = \frac{E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)}}{2} \pm \sqrt{\left( \frac{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}{2} \right)^2 + |V_h|^2} \quad (2.9)$$

上述结果在  $|E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}| \gg |V_h|$  时回到微扰结果. 而在布里渊区边界附近,  $|E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}| \ll |V_h|$ , 特别的边界上  $E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)} = 0^1$ , 产生带隙  $\Delta E = 2|V_h|$ .

更严格的情况是对于相差倒格矢的波数一起做本征值问题, 对于倒格矢做截断.

分割开的能带在各自布里渊区内 (准) 连续, 不同布里渊区间有带隙. 每个能带容纳  $2N$  个电子态.

引入第一布里渊区简约波矢标记  $\boldsymbol{\kappa}$ , 通过  $\mathbf{k} = \mathbf{G}_h + \boldsymbol{\kappa}$  将上述能带平移到第一布里渊区

<sup>1</sup>零级能量相等即  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_h| = |\mathbf{k}|$ , 可得  $\mathbf{k}$  在倒格矢中垂面上, 即布里渊区界面上.

### 2.3.1 赝势

离子实的吸引作用和内部电子的正交性要求等效的排斥作用 (非厄米). 要求得到真实能量.  $V(\mathbf{r})$  傅里叶展开的系数选取参数或者经验公式

### 2.4 紧束缚近似

对于单原子波函数  $[T + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)]\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)$ . 忽略不同原子波函数重叠:

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = \delta_{mn} \quad (2.10)$$

以及定义矩阵元 (微扰):

$$J(\mathbf{R}_n) = - \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})] \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

于是晶体电子波函数是原子轨道线性叠加 (LCAO)  $\psi(\mathbf{r}) = \sum a_m \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$  表示满足方程

$$\varepsilon_i a_n - \sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) a_m = E a_n \quad (2.12)$$

波函数解为 Bloch 和

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m \psi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m}; \quad E_k = \varepsilon_i - \sum_m J(\mathbf{R}_m) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (2.13)$$

对于  $J$  取最近邻近似, 即只保留  $J_0 = J(0)$ ,  $J_{\pm 1i} = J(\pm \mathbf{a}_i)$  可以看出能带结构, 如  $sc$  晶体

$$E_k = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (2.14)$$

总的来说, 随着原子间距减小, 单个能级展宽为能带. 内层电子能带窄, 外层能带宽. 对于诸如  $p_x, p_y, p_z$  原子简并轨道, 考虑能带间相互作用. 对于原胞中含多个原子的, 需要构造不同杂化轨道的 Bloch 和: 原胞  $l$  个原子, 每个原子  $m$  个轨道, 则有  $lm$  个 Bloch 和,  $N$  个  $\mathbf{k}$  的取值, 共  $Nlm$  个原子轨道.

当式 (2.10) 不成立时, 方法:

- 重迭代积分
- $J$  积分参数化 —— 经验紧束缚
- 从能带 Bloch 函数构造 Wannier 函数  $W_n$ :

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m W_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \quad (2.15)$$

$$\int d\mathbf{r} W_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) W_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{m'}) = \delta_{mm'} \quad (2.16)$$

### 2.5 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰与有效质量近似

对于高对称点倒易空间  $\mathbf{k}_0$  附近的能带, 设如下基函数, 并假定基函数正交完备

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j A_{nj}(\mathbf{k}) \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_j A_{nj}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} \psi_j(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \quad (2.17)$$

满足方程 (定义 Bloch 函数  $\psi_j(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} u_j(\mathbf{k}_0, \mathbf{r})$ )

$$E_n(\mathbf{k}) A_{nj}(\mathbf{k}) = \left[ E_j(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k}^2 - \mathbf{k}_0^2) \right] A_{nj}(\mathbf{k}) + \frac{\hbar}{m} \sum_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{P}_{ji} A_{ni}(\mathbf{k}) \quad (2.18)$$

$$\mathbf{P}_{ji} \equiv \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} u_j^*(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \mathbf{p} u_i(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} d\mathbf{r} u_j^*(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) u_i(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

在  $\mathbf{k}_0$  附近, 取  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  是小量, 将  $\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  作为微扰处理 (非简并), 保留二阶能量和一阶波函数得到:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \Delta\mathbf{k} \cdot (\mathbf{P}_{nn} + \hbar\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m} \Delta\mathbf{k}^2 + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{j \neq n} \frac{|\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{nj}|^2}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_j(\mathbf{k}_0)} \quad (2.20)$$

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \sum_{j \neq n} \frac{\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{jn}}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_j(\mathbf{k}_0)} u_j(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) \quad (2.21)$$

当  $\mathbf{k}_0$  是能带极值点时,  $\mathbf{P}_{nn} + \hbar\mathbf{k}_0 = 0$  可以定义有效质量张量  $m^*$

$$\left( \frac{m}{m^*} \right)_{\alpha\beta} \equiv \frac{m}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{m} \sum_{j \neq n} \frac{|P_{nj}^\alpha|^2}{E_n(\mathbf{k}_0) - E_j(\mathbf{k}_0)} \quad (2.22)$$

特别的, 取  $\mathbf{k}_0 = 0$  得到的等效质量常用于描述全部  $\mathbf{k}$  的能带.

有效质量包络函数

$$F_n(\mathbf{r}) = \sum_j A_{nj}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.23)$$

可以描述电子波包运动...

- 有效质量是对称张量,
- 选择坐标轴为主轴使得其成为对角张量
- 点群对称性能减少独立分量个数
- 能带越宽, 有效质量越小
- 能带底  $m^* > 0$ , 能带顶  $m^* < 0$

## 2.6 密度泛函理论与自洽能带计算

略

## 2.7 能带对称性

- 时间反演对称性:  $E_n(\uparrow, k) = E_n(\downarrow, -k)$  (Kramers degeneracy)
- 空间反演对称性:  $E_n(\uparrow, k) = E_n(\downarrow, k)$  或者  $E_n(k) = E_n(-k)$
- 晶体的空间平移对称: 同一能带中  $E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = E_n(\mathbf{k})$ 
  - 周期布里渊区 (periodic zone)
  - 拓展布里渊区 (extended zone)

- 其他点群对称性  $\alpha$ :
  - 集合  $\mathbf{k}$ -star =  $\{\alpha\mathbf{k}\}$
  - 波矢群  $G_{\mathbf{k}} = \{\beta|\beta\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_h\}$
- 波函数的对称性

## 2.8 能态密度与费米面

能态密度

$$D(E) = \frac{dZ}{V dE} = \frac{2}{(2\pi)^d} \sum_n \int \frac{dS_{E_n}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n|} \quad (2.24)$$

特别的当  $E = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$  时,

$$D(E) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{E} & d = 3 \\ \frac{m^*}{\pi \hbar^2} & d = 2 \\ \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{2m^*}{E}} & d = 1 \end{cases} \quad (2.25)$$

费米面:  $T = 0\text{K}$  时  $k$  空间占据态的界面. 金属: 具有费米面的材料.

- 电子恰好填满最低一系列能带 (价带), 再高的能带全空 (导带). 两者间差称带隙. 绝缘体: 带隙宽度大的; 半导体: 带隙宽度小的
- 存在部分填充的能带: 金属. 有分界面: 费米面
- X 光子发射谱强度-频率关系, 由于费米面的存在, 金属是骤降的, 而非金属逐渐下降 (态密度随着  $k$  接近于能带顶时候逐渐变小)

角分辨光电子谱测量能带

## 3 晶体电子在外场中的运动

### 3.1 准经典近似

晶体电子到 Bloch 波包. 波包波数展宽  $\Delta k \ll 2\pi/a$  (从而波包远大于原胞). 波包看作准粒子, 波包中心的移动速度即群速度:

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \quad (3.1)$$

一般地  $d\hbar\langle\mathbf{k}\rangle/dt = \mathbf{F}$  (这里只需要假设  $\mathbf{k}$  是平移算符本征矢量的标记并忽略能带间耦合, 从而可以自由加减倒格矢). 计算加速度

$$a_{\alpha} = \frac{dv_{\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{k})}{\partial k_{\alpha} \partial k_{\beta}} F_{\beta} = \sum_{\beta} \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} F_{\beta} \quad (3.2)$$

有效质量近似: 相当于求的波函数包络函数

### 3.2 Wannier 能级与 Bloch 振荡

忽略能带间耦合 (带间 Landau-Zener 隧穿可以忽略), 在恒定电场下得到的静态解能级. 当  $F$  平行于某倒格矢时,

$$E_n = \frac{2\pi}{\chi} nF + \frac{1}{\chi} \int_{-\chi/2}^{\chi/2} dk_x (E_l(\mathbf{k}) - FX_l l) \quad (3.3)$$

外电场作用下能带倾斜, 电子在单一能带中移动, 出现  $\mathbf{k}$  振荡即实空间振荡. 观察到的条件是振荡周期远小于弛豫时间 (很难实现, 在超晶格中观察到):

$$T = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{eEa} \ll \tau \quad (3.4)$$

Landau-Zener 隧穿几率

$$\rho \propto E \exp \left[ -\frac{\pi^2}{\hbar} \sqrt{2mE_g} \left( \frac{E_g}{eE} \right) \right] \quad (3.5)$$

### 3.3 导电性的能带论解释

自由电子气动力学方程 ( $dt/\tau$  几率发生散射)

$$p(t + dt) = \left( 1 - \frac{dt}{\tau} \right) p(t) + F(t) dt \Rightarrow \frac{dp}{dt} = F - \frac{p}{\tau} \quad (3.6)$$

于是平衡时  $p = F\tau$ , 电流密度  $J = -nev = ne^2\tau E/m$

能带论角度看

$$J = -\frac{2e}{8\pi^3} \int d\mathbf{k} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) \quad (3.7)$$

满带电子  $\pm\mathbf{k}$  相消从而不贡献电流: 绝缘体. 金属电子在  $k$  空间分布偏移从而产生电流

空穴: 波矢, 自旋, 电荷以及有效质量都与电子取反. 原因依次为: 满带总动量为零, 总自旋为零, 群速度不变 (能量和波矢量都取反) 且相比满带少了电子, 波矢量取反 (?)

- 金属
- 半导体: 能带交叠
- 半导体

### 3.4 恒定磁场中的电子运动

磁场  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ ,  $\omega_c = eB/m$ . Landau 规范下  $\mathbf{A} = -By\hat{x}$ , 解薛定谔方程  $H = (\mathbf{p} + e\mathbf{A})^2/2m$  得到:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \varepsilon_n, \quad \psi_n = \varphi_n(y - y_0) e^{i(k_x x + k_y y)} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c, \quad \varphi_n(y) = e^{-\omega_c y^2/2} H_n(\omega_c y) \quad (3.9)$$

二维情况下的简并度 (考虑自旋)  $L_x L_y eB/(\pi\hbar)$

晶体中采用有效质量近似直接将上述结果质量替换为有效质量.



### 3.4.1 回旋共振

垂直磁场方向加电场频率等于回旋频率  $\omega_c$ . 不同与 Wannier 能级, 强磁场和低温下  $\omega_c \tau \gg 1$  是可能的. 回旋共振可以测量有效质量: 回旋共振有效质量. 对于等能面是旋转椭球的情况, 若磁场与椭球纵轴 ( $l$  方向) 夹  $\gamma$  角

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{\cos^2 \gamma}{m_t^2} + \frac{\sin^2 \gamma}{m_l m_t} \quad (3.10)$$

### 3.4.2 De Hass-van Alphen 效应

磁化率随磁场倒数  $1/B$  周期性振荡. Landau 能级简并度随着  $B$  增加而增大, 未填满的能级填充情况随着  $B$  强度周期变化:  $\lambda D(B) = (\lambda - 1)D(B') = N$ , 特别的, 二维的情形中,  $D = L_x L_y e B / (\pi \hbar c)$ , 于是振荡周期  $\Delta(1/B) = e / n \pi \hbar c$

一般的, 通过测定 De Hass-van Alphen 效应的振荡周期能够计算极值截面 (与费米面相切的 Landau 能级对应圆柱面) 的面积, 从而刻画费米面的形状. 而对于电子轨迹超出第一布里渊区的情况, 可能出现开轨道, 这是没有 De Hass-van Alphen 效应, 但是有明显的磁阻效应.

## 4 金属电子论

### 4.1 功函数与接触电势

热电子发射电流  $I \propto \exp[-W/k_B T]$ , 其中  $W$  称为功函数. 经典图像为  $W = \chi$  是沿电流方向的逸出功/势阱深度. 量子解释加入费米统计后, 结果为  $W = \chi - \varepsilon_F$

接触电势: 不同金属功函数不同导致化学势/费米能级对齐时出现电势差, 通过接触电势弥补费米能级差.

$$-eV_A - W_A = -eV_B - W_B \Rightarrow V_A - V_B = \frac{1}{e}(W_B - W_A) \quad (4.1)$$

### 4.2 Boltzmann 方程

对于分布函数  $f(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$

$$-\mathbf{v} \cdot \nabla_r f - \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \nabla_k f + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = \frac{\partial f}{\partial t} \quad (4.2)$$

其中脚标  $c$  表示碰撞项. 稳态时  $\partial f / \partial t = 0$

- 电子的情况:  $\dot{\mathbf{k}} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) / \hbar$

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c = b - a \quad (4.3)$$

$$b = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' f(\mathbf{k}', t) [1 - f(\mathbf{k}, t)] \Theta(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \quad (4.4)$$

$$a = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' f(\mathbf{k}, t) [1 - f(\mathbf{k}', t)] \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (4.5)$$

其中  $\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  表示从  $\mathbf{k}$  跃迁到  $\mathbf{k}'$  的几率

- 声子的情况:  $\nabla_r f = \partial f / \partial T \nabla_r T$ ; 碰撞项包含电声子散射和声子间散射

#### 4.2.1 弛豫时间近似和电导率

弛豫时间近似, 设偏离平衡 ( $f_0$ ) 较小时:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f_0}{\tau(\mathbf{k})} \quad (4.6)$$

于是在只有外电场时 (通常磁场的作用比电场低一阶)

$$-\frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad (4.7)$$

关于电场做微扰并只保留一阶项, 并且  $f(\mathbf{k}) = f(\varepsilon(\mathbf{k}))$ , 可以得到:

$$\mathbf{j} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} 2f(-e\mathbf{v}) = \sigma \mathbf{E} \quad (4.8)$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \tau v_{\alpha} v_{\beta} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (4.9)$$

其中出现  $\partial f_0 / \partial \varepsilon$  表明对于费米分布, 电导率主要由费米面附近电子贡献.

各向同性时  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$ , 并考虑温度不太高的情况

$$\sigma = \frac{e^2}{3\pi^2 m^*} \int d\varepsilon k^3 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) = \frac{e^2 \tau}{3\pi^2 m^*} k_F^3 = \frac{ne^2 \tau}{m^*} \quad (4.10)$$

#### 4.2.2 各向同性散射求弛豫时间

过程略...

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' \Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - \cos \eta) \quad (4.11)$$

#### 4.2.3 局限性和 Kubo 公式等

局限性:

1. 波函数必须是 Bloch 函数, 避免原胞内离子势的剧烈变化
2. 空间势的变化比较缓, 电子的平均自由程远大于晶格常数
3. 外场足够弱, 不破坏能带图像 (从外场吸收能量小于带宽)
4. 外场随时间改变足够慢, 准静态过程
5. 假定碰撞是瞬时发生的 (相对于弛豫时间): 弱散射

解决方案: Kubo 公式, Wigner 分布函数, 非平衡 Green 函数

#### 4.3 电声子散射和电导

硬离子势近似: 晶格振动时离子势刚性移动, 不畸变, 不极化. 记格波  $\mathbf{u}_n$

$$\delta V(\mathbf{R}_n) \approx -\mathbf{u}_n \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (4.12)$$

$$\mathbf{u}_n = \sum_{qj} A_{qj} \hat{\mathbf{e}}_j e^{-i(\omega_q t - \mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)} \quad (4.13)$$

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_n -\mathbf{u}_n \cdot \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \quad (4.14)$$

将电声作用视为微扰项计算跃迁几率

$$\Theta(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi^2}{\hbar} \left[ |\langle \mathbf{k}' | H | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E' - E - \hbar\omega) + |\langle \mathbf{k}' | H^\dagger | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E' - E + \hbar\omega) \right] \quad (4.15)$$

计算中引入  $|\mathbf{k}\rangle$  的 Bloch 函数形式可以得到仅  $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}_h \pm \mathbf{q}$  时矩阵元非零. 另外  $\hbar\omega \ll E$ , 近似弹性散射

- U 过程  $\mathbf{G}_h \neq 0$ : 仅当  $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$  靠近布里渊区时候有明显影响
- N 过程  $\mathbf{G}_h = 0$  准弹性散射, 散射率正比于费米面上电子态密度
- 高温  $\Theta \propto |A|^2 \propto T$ ; 低温仅低频声子有激发, 德拜模型  $|A|^2 \sim T^3$ , 同时小角度散射  $(1 - \cos \eta) \sim T^2$ , 从而  $\tau^{-1} \propto T^5$ . 电阻率  $\rho \propto \tau^{-1}$

#### 4.3.1 其他影响电阻因素: 极化子, 杂质散射和 Kondo 效应

- 电子在离子晶体中运动时, 将使周围正负离子产生相对位移, 形成介质局域极化. 极化伴随电子, 相当于 LO 声子伴随电子, 形成 (电子 + LO 声子) 实体, 称为极化子.
- 杂质散射一般独立于温度, Matthiessen's law: 电声子散射与杂质散射叠加

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_I}, \quad \rho = \rho_L + \rho_I \quad (4.16)$$

- Kondo (近藤) 效应: 稀磁合金电阻极小及相关的低温反常现象, 源自传导电子与磁性杂质原子反铁磁耦合

#### 4.4 典型金属元素的能带结构

1. 一价碱金属, *bcc* 结构, 近自由电子近似很好, Fermi 面接近球形, 完全在第一布里渊区
2. 二价金属, 立方晶系如 Ca, Sr, Ba 等, 一部分电子进入第二布里渊区; 六角晶系如 Be, Mg, Zn, Cd, 每个原胞 4 个 s 电子, 一部分电子填入高布里渊区, 奇形怪状的费米面. 特殊的菱面体 Hg
3. 三价金属, Al (*fcc*),  $3s^2 3p^1$ , 近自由电子近似很好; In (*fcc*) 沿一立方轴拉长. 自旋轨道耦合增强
4. 贵金属: s 带与 d 带重叠; d 带填满,  $\varepsilon_F$  离 d 带 2 eV; s 带半满,  $\varepsilon_F$  在 s 带; 费米面与 BZ 边界面接触, 变形
5. IV 族金属和半金属
6. 半金属
7. 石墨: 范德瓦耳作用层内  $sp^2$  杂化的共价键,  $2p_z$  参与导电
8. 过渡金属: d 电子起主要作用, 近自由电子近似不适合, 紧束缚近似更好; 介于 d 壳层全满的贵金属与 d 壳层全空的碱金属之间, 面心, 体心, 六角结构
9. 稀土金属: 多种结构, 六角密排最常见, 单电子近似不合适, 强相互作用

## 4.5 介电屏蔽

Hartree 近似, Hartree-Fock 近似

电子气的介电常数...

Thomas-Fermi 方法, Yukawa 屏蔽势 (交换作用的屏蔽: 消除费密面上群速度的奇异性)

Lindhard 方法

Friedel 振荡, 频率依赖的 Lindhard 屏蔽

Landau 费米液体理论解释为什么单电子近似有效, 为什么电子相互作用对于  $E(k)$  影响大而对于输运性质影响小. 准粒子: 不是独立电子, 而是独立的, 满足不相容原理的 something..

Landau 费密液体: 独立的, 满足不相容原理的准粒子的集合, 其在费米面附近寿命  $\tau^{-1} = a(E_1 - E_F)^2 + b(k_B T)^2$

汤川势包含了库仑势傅里叶展开的短波部分, 长波部分产生集体激发 —— plasma

## 4.6 金属绝缘体转变

Wilson 转变: 压力和温度导致的 MIT, 通常是晶格常数改变, 晶格对称性改变等

Peierls 转变: 结构改变导致的 MIT

Mott 转变: 多电子作用 (依赖电子浓度) 导致的 MIT

Anderson 转变: 无序导致的 MIT, 改变费密能级与迁移率边的相对位置

## 5 半导体电子论

直接带隙半导体和间接带隙半导体. 最常见的结构是闪锌矿结构和钻石结构

测量: 本征光吸收, 电导率随温度变化

光学方法研究能带隙:

- 直接带隙:  $\Delta k = 0$  (光子动量远小忽略),  $\Delta E = 2\pi\hbar c/\lambda$
- 间接带隙  $\Delta k = \pm q$ ,  $\Delta E = 2\pi\hbar c/\lambda$  (声子能量远小)

逆过程: 电子-空穴对复合发光.  $\hbar\omega = \Delta E$ . 直接带隙发光几率远大于间接带隙  
能带隙的一般特点

- 轻原子倾向于 X 能谷最低; 重原子倾向于较小的能隙
- 极性半导体倾向于直接能带隙; 锗特殊, 导带底在 L 谷

### 5.1 掺杂

- 本征半导体
- 施主杂质: 提供电子到导带, 产生 N 型半导体, 往往距导带底比较近
- 受主杂质: 接受满带跃迁的电子, 在满带产生空穴. 形成 P 型半导体, 往往距离价带顶比较近

## 5.2 基本能带结构

浅杂质能级: 类氢轨道, 长程势, 离带边近. 施主杂质主要由导带态组成, 受主杂质主要由价带态组成. 包络波函数  $F(\mathbf{r})$  满足:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon R}\right) f(\mathbf{r}) = E_n F(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

参照氢原子的结论,

$$E_n = -\frac{m^* q^4}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m^* R_y}{m\epsilon_r^2} \frac{1}{n^2}, \quad a_B^* = \frac{4\pi\hbar^2 \epsilon}{m^* q^2} = \frac{\epsilon_r m}{m^*} a_B \quad (5.2)$$

其中  $R_y = 13.6 \text{ eV}$  是氢原子电离能,  $a_B = 0.52 \text{ \AA}$  是氢原子半径. 基态波函数形如  $F(\mathbf{r}) \propto \exp(-r/a_B^*)$

Deep level: 杂质离子短程势, 离能带边较远 (并非一定). 深能级杂质态波函数由多个能带态组成. 作用: 可以是有效复合中心, 降低载流子寿命; 非辐射复合中心, 影响发光效率; 补偿杂质提高电阻率

## 5.3 电子统计分布

费米分布, 但  $\mu$  在带隙内, 从而  $E_c - \mu \gg k_B T$  (电子);  $\mu - E_v \gg k_B T$  (空穴), 于是两者的统计分布:

$$\text{电子} \quad f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-(E-\mu)/k_B T} \quad (5.3)$$

$$\text{空穴} \quad 1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \approx e^{-(\mu-E)/k_B T} \quad (5.4)$$

记导带底能量  $E_-$ , 满带顶能量  $E_+$  (带隙  $E_- - E_+$ ), 在抛物色散, 有效质量近似下的态密度  $N$  与载流子浓度  $n = \int f N dE$ ,  $p = \int (1 - f) N dE$

$$\text{电子} \quad N_-(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_-^*)^{3/2} \sqrt{E - E_-} \quad n = N_- e^{-(E_- - \mu)/k_B T} \quad (5.5)$$

$$\text{空穴} \quad N_+(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_+^*)^{3/2} \sqrt{E_+ - E} \quad p = N_+ e^{-(\mu - E_+)/k_B T} \quad (5.6)$$

其中有效态密度

$$N_{\pm} = 2 \left( \frac{2\pi m_{\pm}^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (5.7)$$

给定半导体给定温度,  $np = N_- N_+ \exp[-(E_- - E_+)/k_B T]$  是常数

倒推化学势, 对于本征半导体  $n = p$ , 从而

$$\mu = \frac{E_- + E_+}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_+^*}{m_-^*} \right) \quad (5.8)$$

掺杂半导体, N 型为例, 施主浓度  $N_D$ , 能级  $E_D$ ,  $n = N_D [1 - f_D]$ ,  $f_D$  在考虑自旋简并时, 如果两个态都被占据是能量提高  $\Delta$

$$f_D = \begin{cases} \frac{1}{1 + e^{(E_D - \mu)/k_B T}} & \Delta \rightarrow 0 \\ \frac{1}{1 + e^{(E_D - \mu)/k_B T/2}} & \Delta \rightarrow \infty \end{cases} \quad (5.9)$$

可以解得 (以下取  $\Delta \rightarrow \infty$ , 否则对数中的 4 改为 2)

$$\mu = E_D + k_B T \ln \left( \frac{\sqrt{4 + \chi^2} - \chi}{4\chi} \right), \quad \chi = \sqrt{\frac{N_-}{2N_D}} e^{-(E_- - E_D)/2k_B T} \quad (5.10)$$

一般  $N_D < N_-$  低温时化学势随温度递减

- 低温  $E_- - E_D \gg k_B T$ ,  $n = \sqrt{N_D N_- / 2} \exp[-(E_- - E_D) / 2k_B T]$
- 高温  $E_- - E_D \ll k_B T$ ,  $n = N_D$ ,  $\mu = E_- + k_B T \ln(N_D / N_-)$

P 型掺杂, 受主浓度  $N_A$ , 能级  $E_A$  时

$$p = N_A \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{(\mu - E_A) / k_B T} / g_A} \right) = \frac{N_A}{1 + g_A e^{(E_A - \mu) / k_B T}} \quad (5.11)$$

## 5.4 半导体电导

载流子浓度变化显著, 引入迁移率 (mobility)  $\mu = q\tau / m^*$ , 于是电导率  $\sigma = nq\mu_- + pq\mu_+$ .  $\mu E$  是在电场  $E$  下的飘逸平均速度.

散射影响

- 低温时电离杂质散射 (低掺杂时可以忽略)
- 温度升高声学声子散射贡献增加
- 极性半导体: Fröhlich 散射

载流子浓度影响

- 低温, 随着温度电离增加, 电导率上升
- 中温, 电离饱和, 而迁移率下降, 电导率下降
- 高温, 可能的本征激发增加

## 5.5 Hall 效应

$E_H = RB \times j$ , 其中 Hall 系数  $R$  对于电子  $R = -1/ne$ , 对于空穴  $R = 1/ne$ .  $R$  的正负性影响载流子类型. 一般的

$$R \approx \frac{1}{e} \frac{p\mu_+^2 - n\mu_-^2}{(p\mu_+ + n\mu_-)^2} \quad (5.12)$$

## 5.6 非平衡载流子

热平衡下  $n_0 p_0 = N_+ N_- e^{-E_g / k_B T}$ , 光激发下产生非平衡载流子  $\Delta n = n - n_0 = \Delta p = p - p_0$ , 主要影响少数载流子 (如 N 型中的空穴和 P 型中的电子). 非平衡载流子寿命  $\tau$

$$\frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{\Delta p}{\tau} \quad (5.13)$$

寿命影响光电导 (即光照使半导体电导率明显增加). 深能级可直接影响非平衡载流子的寿命

非平衡载流子的漂移 (在外场下运动) 和扩散 (非平衡少子的主要运动方式).

## 5.7 PN 结

与金属接触电势相似, 自建场使得化学势对齐.

$$qV_D = (E_F)_N - (E_F)_P, \quad \frac{n_P^0}{n_N^0} = \frac{p_N^0}{p_P^0} = e^{-qV_D / k_B T} \quad (5.14)$$

PN 结上加入正向电压 (电场 P 到 N)  $V$  时, 势垒高度降低  $q(V - V_D)$ , 影响非平衡少数载流子

$$n_P = n_N^0 e^{-q(V_D - V)/k_B T} = n_P^0 e^{qV/k_B T}; \quad p_N = p_P^0 e^{-q(V_D - V)/k_B T} = p_N^0 e^{qV/k_B T} \quad (5.15)$$

与边界平衡的  $n_P^0, p_N^0$  不同, 导致扩散流,

$$j = -j_0 \left( e^{qV/k_B T} - 1 \right); \quad j_0 = q \left( \frac{D_n}{L_n} n_P^0 + \frac{D_p}{L_p} p_N^0 \right) \quad (5.16)$$

反向电压上述取反号, 有饱和电流  $j = j_0$

## 5.8 MES, MIS, MOS 结; 异质结

MIS: 金属-绝缘体-半导体系统

MOS: 金属-氧化物-半导体系统

肖特基结, 欧姆结