

# 固体物理复习

桜井 雪子

2023 年 6 月 1 日

## 摘要

周期性结构中的波。

## 1 晶体

- 晶体：长程有序
- 非晶体：非长程有序
- 准晶体：有长程取向性，没有长程的平移对称性

### 1.1 晶体运动学

**宏观特性** 对称性、均匀性、各向异性、晶面角守恒、解理性、固定熔点……

#### 1.1.1 基元、格点、晶格

- 基元：晶体的基本结构单元，晶体结构的最小重复单元
  - 同一基元中不同原子周围情况不同，不同基元中同一原子周围情况相同
- 格点：基元的抽象几何点
- Bravais 晶格：格点在空间周期性排列形成的点阵，是一种数学抽象，不涉及具体原子
- 简单晶格 / 复式晶格

晶体 = 晶格 + 基元

#### 1.1.2 基矢、晶胞

基矢 = 初基平移矢量

三种晶胞：

- (固体物理学) 原胞 / 初基晶胞：由三个基矢构成的平行六面体
  - 组成晶格的最小体积单元
  - 格点只在原胞的顶点上，每个原胞包含一个格点 / 基元
  - 不同基矢的选取方式原胞形状不同，但体积相同
  - $\Omega = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3) = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$

- Wigner-Seitz 晶胞：以一个格点为原点，作与其它格点连接的中垂面……「按照第一布里渊区的画法在位形空间中画出来」
  - 组成晶格的最小体积单元
  - 格点只在原胞的内部，每个原胞包含一个格点，每个原胞包含一个基元
  - 体积与（固体物理学）原胞体积相同
- 惯用晶胞 / 结晶学单胞：使三个基矢的方向尽可能地沿着空间对称轴的方向，能更明显地反映晶体的对称性和周期性
  - 格点在原胞的内部和边界上，每个原胞可能包含多个格点 / 基元
  - $v = (a, b, c) = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = n\Omega$

### 1.1.3 晶体分类

- 对称性操作：平移对称操作 / 点对称操作（1、2、3、4、6 旋转对称，镜面对称、中心对称 / 反演对称）
  - 点群对称性
    - \* 二维晶体 4 晶系 5 Bravais 晶格
    - \* 三维晶体 7 晶系 14 Bravais 晶格
- 晶体有 32 种点群，230 种空间群

立方晶系 = 简单立方（惯用晶胞有一个格点，原胞体积 = 惯用晶胞体积）

+ 面心立方（惯用晶胞有四个格点，原胞体积 = 惯用晶胞体积 / 4）

+ 体心立方（惯用晶胞有两个格点，原胞体积 = 惯用晶胞体积 / 2）

几个例子（惯用晶胞把多种元素放在一起看，Bravais 晶格单独看基元）

- CsCl：惯用晶胞是体心立方，Bravais 晶格是简单立方
- NaCl：惯用晶胞是面心立方，Bravais 晶格是面心立方
- 金刚石：惯用晶胞是面心立方，Bravais 晶格是面心立方
- 钙钛矿：惯用晶胞是面心立方 + 体心立方，Bravais 晶格是简单立方

### 1.1.4 配位数

- NaCl 6, CsCl 8, 金刚石 4
- 六角密堆积（第一层和第三层对齐） / 立方密堆积（第一层和第四层对齐）→ 配位数 12，致密度大，结合能低，晶体结构稳定
- 致密度：等体积最大硬球放在原子处，计算晶胞内硬球占据体积与晶胞体积之比
- 金属：密堆积或体心立方

### 1.1.5 晶向、晶面

- 晶列指数：晶列上一个格点到另一个格点上的位矢  $l'_1 \vec{a}_1 + l'_2 \vec{a}_2 + l'_3 \vec{a}_3$ ,  $l'_1, l'_2, l'_3$  化为互质的  $l_1, l_2, l_3$ , 晶列指数为  $[l_1 \ l_2 \ l_3]$ , 负号改为上横线
- 晶面指数 (密勒指数)：数一数三个晶轴上的截距  $\rightarrow$  取截距的倒数  $\rightarrow$  化为互质整数  $(l_1 \ l_2 \ l_3)$ , 负号改为上横线
- 等效晶面：由于对称性而等价的诸晶面  $\{l_1 \ l_2 \ l_3\}$

## 1.2 晶体的傅里叶变换

### 1.2.1 晶体衍射

X 射线衍射、电子衍射、中子衍射 (适合研究磁性物质)

- X 射线的波长要与晶体的晶格常数相当
- 晶体可以是单晶的或粉末状的
- 劳厄衍射斑点的样式反映了晶体的对称性

布拉格反射公式

$$2d_{h_1 h_2 h_3} \sin \theta = n\lambda$$

$\Rightarrow \lambda \leq 2d$  不可以用可见光进行晶体衍射

$$d_{h_1 h_2 h_3} = \frac{2\pi}{|\vec{K}|} = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}, \vec{K} = h_1 \vec{b}_1 + h_2 \vec{b}_2 + h_3 \vec{b}_3$$

### 1.2.2 傅立叶变换

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}_l) \Rightarrow f(\vec{r}) = \sum_h f(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}}, f(\vec{r} + \vec{R}_l) = \sum_h f(\vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot (\vec{r} + \vec{R}_l)} \Rightarrow \vec{K}_h \cdot \vec{R}_l \in 2\pi \times \mathbb{Z}$$

### 1.2.3 倒格子

正格基矢使用原胞基矢, 倒格基矢由正格的原胞基矢确定

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

$$|\vec{b}_1| = 2\pi \frac{|\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|}{\Omega} = \frac{2\pi}{d_1}, |\vec{b}_2| = \frac{2\pi}{d_2}, |\vec{b}_3| = \frac{2\pi}{d_3}$$

一个倒格基矢和一组实晶面对应

晶体结构  $\rightarrow$  正格  $\rightarrow$  正格基矢  $\rightarrow$  倒格基矢  $\rightarrow$  倒格

- $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$  「用这个算倒格基矢也挺方便的, 先确定方向再算大小」
- $\vec{R}_l \cdot \vec{K}_h \in 2\pi \times \mathbb{Z}$
- $\Omega^* \times \Omega = (2\pi)^3$

- 倒格矢  $\vec{K}_h = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3$  与正格中晶面族  $(h_1h_2h_3)$  正交，长度为  $2\pi/d_{h_1h_2h_3}$
- 立方晶系

- 简单立方的倒格是简单立方
- 体心立方  $a$  的倒格是面心立方  $4\pi/a$
- 面心立方  $a$  的倒格是体心立方  $4\pi/a$

劳厄衍射方程是布拉格反射公式的傅立叶变换

$$\vec{R}_l \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) \in 2\pi \times \mathbb{Z} \Rightarrow \vec{k} - \vec{k}_0 \propto \vec{K}_h$$

#### 1.2.4 布里渊区

学会画布里渊区：布里渊区是倒格中的 Wigner-Seitz 晶胞

- 第  $n+1$  布里渊区是从原点出发经过  $n$  个中垂面才能到达的区域
- 每个布里渊区的体积都等于倒格原胞的体积「一个倒格子中，每个布里渊区的形状未必相同，但是体积都相同，经过适当平移，都可以移动到第一布里渊区与之重合」
- 简单立方的第一布里渊区是正方体，面心立方的第一布里渊区是截角八面体，体心立方的第一布里渊区是菱形十二面体
- 劳厄衍射方程  $\rightarrow$  波矢从原点指到第一布里渊区边界上的波可以发生布拉格反射

#### 晶体 X 射线衍射

- 劳厄法
  - 单晶体不动，入射光方向不变
  - 连续谱 X 射线
  - 衍射斑点分布  $\rightarrow$  倒格点分布  $\rightarrow$  倒格点对称性  $\rightarrow$  晶格对称性
- 转动单晶法
  - 晶体转动
  - 单色 X 射线
- 粉末法
  - 取向各异的单晶粉末
  - 单色 X 射线

作业里「X 射线衍射可以确定晶体的晶格常数和结构，但无法确定组成元素」这句话是错误的，尽管我还不知道为什么错了

#### 原子散射因子和几何结构因子 「类比光栅中的单缝衍射因子和缝间干涉因子」

复式晶格中不同原子的散射波之间可能干涉相消使得出现缺级

- 原子散射因子 = 原子内所有电子散射波振幅的叠加 / 一个电子散射波的振幅  $= \iiint \rho(\vec{r}) e^{i2\pi(\Delta\vec{S} \cdot \vec{r})} dV$ ,  $\Delta\vec{S} \equiv f$  是波矢方向的改变量
- 几何结构因子 = 原胞内所有原子的散射波在所考虑方向上的振幅 / 一个电子散射波的振幅  $= \sum_j f_j e^{i2\pi \Delta\vec{S} \cdot \vec{r}_j}$

### 1.3 晶体成分的相互作用

- 范德瓦耳斯晶体（结合能最低） - 范德瓦尔斯力 - 晶体 Ar
- 离子晶体 - 离子键 - NaCl
- 金属晶体 - 金属键 - Na
- 共价晶体 - 共价键 - 金刚石
- 晶体单质中可能存在多种化学键
- 离子晶体和共价晶体是相对而言的
- 所有晶体的结合类型本质上都是库仑相互作用的表现

#### 1.3.1 结合能

晶体的结合能是将自由原子结合成晶体所释放的能量，也是将晶体分解为自由原子所吸收的能量

原子间的相互作用 = 库仑力（吸引 + 排斥）+ 泡利不相容原理

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

$N$  个原子的相互作用

$$U(r) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N u(r_{ij}) \approx \frac{N}{2} \sum_{j'=1}^N u(r_{ij})$$

晶体的结合能等于晶体中原子相互作用能的负值  $E_b = -U(r_0) > 0$

结合能与晶格常数

$$\left( \frac{\partial U(r)}{\partial r} \right)_{r=a} = 0$$

结合能与体积弹性模量

$$K = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_V = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0}, \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V=V_0} = 0$$

$$V = Nv = N\beta R^3, K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0}, \left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0$$

#### 1.3.2 离子晶体

- 碱金属 / 碱土金属 + 卤族元素
- 复式格子 (NaCl, CsCl, ZnS / 闪锌矿)
- 离子键
- 最大配位数 8
- 结构稳定，导电性差，熔点高，硬度高，膨胀系数小

两个离子之间的相互作用能 ( $r_{ij}$  任意两个离子间距)

$$u(r_{ij}) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}$$

$N$  个离子的离子晶体的结合能 ( $R$  最近邻离子间距, 未必是晶格常数!)

$$U = \frac{N}{2} \sum_{j'} \left[ \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n} \right] = -\frac{N}{2} \left[ \frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n} \right], r_{ij} \equiv a_j R, \mu \equiv \sum_{j'} \frac{\pm 1}{a_j}, B \equiv \sum_{j'} \frac{b}{a_j^n}$$

平均一对离子的结合能

$$\frac{\mu q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} - \frac{B}{R_0^n}$$

$R$  是最近邻离子间的距离,  $\mu > 0$  是马德隆常数, 仅与晶体几何结构有关的常数

$$\left( \frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0 \Rightarrow R_0 = \left( \frac{4\pi\epsilon_0 n}{\mu q^2} B \right)^{\frac{1}{n-1}} \Rightarrow E_b = -U(R_0) = \frac{N\mu q^2}{8\pi\epsilon_0 R_0} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

$$K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{\mu q^2}{72\beta\pi\epsilon_0 R_0^4} (n-1)$$

一维离子晶体的马德隆常数

$$\mu = 2 \times \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \cdots \right) = 2 \ln 2$$

NaCl 的马德隆常数

$$\mu = - \sum'_{n_1, n_2, n_3} \frac{(-1)^{n_1+n_2+n_3}}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}$$

### 1.3.3 非极性分子晶体

- 具有饱和电子结构的原子或分子
- 范德瓦尔斯力 = 分子偶极矩 (极性分子有固有偶极矩, 非极性分子受电场极化产生感应偶极矩) 的静电吸引力
- 通常取密堆积, 配位数 12
- 结合能小, 熔点和沸点都很低, 硬度比较小

一对分子间的相互作用势能 (雷纳德-琼斯势): 半经典推导: 两个靠近的正负电子对展开成耦合谐振子, 进行简正模变换, 再量子化, 有关于距离的相互作用能

$$u(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \sigma \equiv \left( \frac{B}{A} \right)^{1/6}, \epsilon \equiv \frac{A^2}{4B}$$

$N$  个分子总相互作用能

$$U(r) = \frac{N}{2} u(r) = \cdots = 2N\epsilon \left[ A_{12} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], A_{12} = \sum_{j'} \frac{1}{a_j^{12}}, A_6 = \sum_{j'} \frac{1}{a_j^6}$$

$$\Rightarrow R_0 = \left( \frac{2A_{12}}{A_6} \right)^{1/6} \sigma, E_b = -U_0 = \frac{\epsilon A_6^2}{2A_{12}} N, K = V_0 \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = \frac{1}{9N\beta R_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{R_0} = \frac{2\sqrt{2}\epsilon}{\beta\sigma^3} A_{12} \left( \frac{A_6}{A_{12}} \right)^{5/2}$$

### 1.3.4 共价晶体、金属晶体、氢键晶体

- 共价晶体（原子晶体）
  - IV 族元素晶体、III-V 族元素的化合物
  - 共价键（结合强）
    - \* 饱和性（轨道杂化、配位数较低）、方向性
  - 高力学强度，高熔点，高沸点，低挥发性，低导电率和导热率
- 金属晶体
  - 第 I 族、第 II 族及过渡元素晶体
  - 金属键
  - 密堆积（配位数 12）/ 体心立方（配位数 8）
  - 良好的导电性和导热性，较好的延展性，硬度大，熔点高
- 氢键晶体
  - 氢原子同时与两个负电性较大，而原子半径较小的原子（O、F、N 等）结合
  - 饱和性

## 2 声子

### 2.1 一维晶体

#### 2.1.1 单原子链

- 简谐近似
- 最近邻近近似

运动方程

$$m\ddot{x}_n = -\beta(x_n - x_{n-1}) - \beta(x_n - x_{n+1})$$

波长  $q$ ，平面波试探解

$$x_n = Ae^{-i(\omega t - naq)}$$

带入，得到色散关系

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right|, q \in \left( -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right] \begin{cases} q = 0 & \Rightarrow \omega_{\min} = 0 \\ q = \pm \frac{\pi}{a} & \Rightarrow \omega_{\max} = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \end{cases} \text{短波极限 } \lambda_{\min} = \frac{2\pi}{q} = 2a$$

周期性边界条件

$$x_n = x_{n+N} \Rightarrow e^{iNaq} = 1 \Rightarrow q = \frac{2\pi}{a} \frac{s}{N}, s = -\left(\frac{N}{2} - 1\right), -\left(\frac{N}{2} - 2\right), \dots, \frac{N}{2}$$

- 格波波矢只能取分立值，格波波矢个数 = 晶体元胞个数  $N$
- 长波极限「晶体可视为连续介质，格波可视为弹性波，弹性机械波一定是声学支」

$$q \rightarrow 0, \omega = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| \approx 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \frac{aq}{2} \right| = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} |q|$$

$$\text{群速度 } v_g \equiv \frac{\partial \omega}{\partial q} = a\sqrt{\frac{\beta}{m}} \text{ 杨氏模量 } v_g = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \rho = \frac{m}{a} \Rightarrow Y = \beta a$$

### 2.1.2 双原子链

质量为  $m < M$ ，相邻原子间距为  $a$ ，晶格常数为  $2a$ ，简谐近似、最近邻近近似，运动方程

$$\begin{aligned} M\ddot{x}_{2n} &= -\beta(x_{2n} - x_{2n+1}) - \beta(x_{2n} - x_{2n-1}) \\ m\ddot{x}_{2n+1} &= -\beta(x_{2n+1} - x_{2n+2}) - \beta(x_{2n+1} - x_{2n}) \end{aligned}$$

波长  $q$ ，平面波试探解

$$x_{2n+1} = Ae^{-i[\omega t - (2n+1)aq]}, x_{2n} = Be^{-i[\omega t - 2naq]}$$

带入之后令  $A, B$  的系数行列式为零，解得

$$\omega^2 = \frac{\beta}{mM} \left[ (m+M) \pm \sqrt{m^2 + M^2 + 2mM \cos(2aq)} \right], q \in \left( -\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a} \right]$$

正号为光学支格波，负号为声学支格波「一定要记住色散关系的函数图象」

$$\begin{aligned} \omega_{O,\max} = \omega_O(q=0) &= \sqrt{\frac{2\beta}{mM/(m+M)}}, \omega_{O,\min} = \omega_O(q=\frac{\pi}{2a}) = \sqrt{\frac{2\beta}{m}} \\ \omega_{A,\max} = \omega_A(q=\frac{\pi}{2a}) &= \sqrt{\frac{2\beta}{M}}, \omega_{A,\min} = \omega_A(q=0) = 0 \end{aligned}$$

周期性边界条件

$$x_{2n} = x_{2n+2N} \Rightarrow e^{i2Naq} = 1 \Rightarrow q = \frac{\pi}{a} \frac{s}{N}, s = -\left(\frac{N}{2} - 1\right), -\left(\frac{N}{2} - 2\right), \dots, \frac{N}{2}$$

- 格波支数 = 原胞内原子自由度数  $d$ ，单原子链为 1，双原子链为 2；
- 格波波矢个数 = 晶体元胞个数  $N$ ，单原子链为  $N$ ，双原子链为  $N$ ；
- 振动频率个数 = 振动模式个数 = 晶体原子的自由度个数  $d \times N$ ，单原子链为  $N$ ，双原子链为  $2N$

相邻原子

$$\frac{A}{B} = \frac{2\beta \cos aq}{2\beta - m\omega^2} \Rightarrow \left(\frac{A}{B}\right)_A > 0, \left(\frac{A}{B}\right)_O > 0$$

声学支格波相邻原子同向运动，长声学波代表了原胞质心的运动；光学支格波相邻原子反向运动，长光学波代表了原胞中原子的相对运动

极限情况

- 长声学波

$$\omega_A = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} aq, v_g = \sqrt{\frac{2\beta}{m+M}} a = \sqrt{\frac{Y}{\rho}}, \rho = \frac{m+M}{2a}, Y = \beta a$$

- 长光学波

$$\omega_O^2 = 2\beta \frac{m+M}{mM} \left[ 1 - \frac{mM}{(m+M)^2} (aq)^2 \right]$$

- 短声学波：轻原子保持不动
- 短光学波：重原子保持不动 - 布里渊区边界是两支驻波，两种原子独立振动



## 2.2 高维晶体

$d$  维晶体有  $N$  个原胞「注意这里是（固体物理学）原胞/初基晶胞，不是惯用晶胞/结晶学单胞」，每个原胞中有  $n$  个原子，一共有  $d \times n$  支波

- 晶格振动格波的支数  $= d \times n$ 
  - 声学波  $d$  支，1 支纵波， $d - 1$  支横波
  - 光学波  $(n - 1)d$  支， $n - 1$  支纵波， $(n - 1)(d - 1)$  支横波
- 晶格振动波矢的个数  $= N$
- 晶格振动频率的个数  $= N \times d \times n$

$d = 3$  维晶体

- 晶态 Ar 面心立方，每个原胞有 1 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 0 个光学支
- NaCl 晶体 = Na 的面心立方 + Cl 的面心立方，每个原胞有 2 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 3 个光学支
- 金刚石 = 面心立方 + 位移后的面心立方，每个原胞有 2 个原子，所以它的晶格振动有 3 个声学支和 3 个光学支

**Q** 金刚石里面的所有原子都可以看成是面心立方的一个顶点，也可以看成是面心立方的一个面心，也可以看成惯用晶胞的一个卦限的中心，为什么一个基元里有两个原子？

**A** 回到基元的定义，基元是晶体结构的最小重复单元，通过平移这个单元得能够得到整个晶体才称得上是一个基元

$d = 2$  维晶体

- 石墨烯结构，每个原胞有 2 个原子，面内振动有 2 个声学支和 2 个光学支；沿高对称轴方向总共有 2 个横波和 2 个纵波

## 2.3 黄昆方程

### 2.3.1 黄昆方程

长光学波中正负离子反向运动，宏观上出现极化「黄昆方程可以处理离子晶体的长光学波」

内部电场 = 外部电场 + 极化电场

$$\vec{E}' = \vec{E} + c \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}$$

立方晶格  $c = 1/3$ ；离子晶体的极化 = 离子位移极化 + 电子位移极化

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_e = \frac{e^*}{\Omega} (\underbrace{\vec{u}_+ - \vec{u}_-}_{\equiv \vec{u}}) + \frac{1}{\Omega} (\underbrace{\alpha_+ + \alpha_-}_{\equiv \alpha}) \vec{E}' \xrightarrow{\vec{E}' = \vec{E} + c \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}} \vec{P} = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2\epsilon_0\Omega}} (e^* \vec{u} + \alpha \vec{E})$$

考虑一维复式格子的运动方程，长光学波近似下重原子位移为  $\vec{u}_+$ ，轻原子位移为  $\vec{u}_-$

$$\begin{aligned} M\ddot{\vec{u}}_+ &= 2\beta(\vec{u}_- - \vec{u}_+) + e^* \vec{E}' \\ m\ddot{\vec{u}}_- &= 2\beta(\vec{u}_+ - \vec{u}_-) - e^* \vec{E}' \\ \Rightarrow \mu\ddot{\vec{u}} &= -2\beta\vec{u} + e^* \vec{E}', \mu = \frac{mM}{m+M} \end{aligned}$$

黄昆方程 = 微观（离子相对位移）+ 宏观（外电场）

- 原子振动 = 准弹性恢复力 + 宏观电场力  $\ddot{\vec{W}} = b_{11}\vec{W} + b_{12}\vec{E}$
- 晶体极化 = 离子位移极化 + 电场诱导电子位移极化  $\vec{P} = b_{21}\vec{W} + b_{22}\vec{E}, \vec{W} \equiv \vec{u}\sqrt{\mu/\Omega}$

### 2.3.2 LST 关系

黄昆方程推导 LST 关系。考虑黄昆第一方程的无旋部分，对于本征振动  $\vec{E} = 0$

$$\ddot{\vec{W}}_T - b_{11}\vec{W}_T = 0 \Rightarrow \omega_{T0}^2 = -b_{11}$$

晶体内无自由电荷，故  $\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = 0$ ，代入黄昆第二方程的有旋部分

$$\nabla \cdot [b_{21}\vec{W}_L + (\varepsilon_0 + b_{22})\vec{E}_L] = 0 \Rightarrow \vec{E}_L = -\frac{b_{21}}{\varepsilon_0 + b_{22}}\vec{W}_L$$

再代入黄昆第一方程的有旋部分

$$\ddot{\vec{W}}_L = b_{11}\vec{W}_L - \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}}\vec{W}_L \Rightarrow \omega_{L0}^2 = -b_{11} + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}} = \omega_{T0}^2 + \frac{b_{12}^2}{\varepsilon_0 + b_{22}}$$

静电场  $\ddot{\vec{W}} = 0$

$$\vec{W} = -\frac{b_{12}}{b_{11}}\vec{E} = \frac{b_{12}}{\omega_{T0}^2}\vec{E} \Rightarrow \vec{P} = \left(b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_{T0}^2}\right)\vec{E}$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)\vec{E} \Rightarrow b_{22} + \frac{b_{12}^2}{\omega_{T0}^2} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)$$

高频电场，离子由于质量过大已跟不上高频的振动， $\vec{W} = 0$ ，由黄昆第二方程

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\vec{E} = b_{22}\vec{E} \Rightarrow b_{22} = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \Rightarrow b_{12}^2 = [\varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]\omega_{T0}^2$$

由以上关系可以得到

$$\frac{\omega_{T0}^2}{\omega_{L0}^2} = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}$$

共价晶体有效电荷为零，有  $b_{12} = 0 \Rightarrow \omega_{L0} = \omega_{T0}$

Q ??? 为什么你一会儿静电场一会儿高频电场，推出来的结果可以混着用？

A 因为黄昆方程里面的系数都只和晶体自身性质有关，和外场无关

### 2.3.3 极化激元

正负离子相对运动产生的极化和电磁波相互作用，引起远红外区的强吸收

## 2.4 确定晶格振动谱的实验方法

晶体中声子数不守恒

**中子非弹性散射** 中子与晶格的相互作用 → 中子吸收 / 发射声子，能量守恒和准动量守恒

$$\frac{p'^2 - p^2}{2m_n} = \pm \hbar \omega(\vec{q})$$

$$\vec{p}' - \vec{p} = \pm \hbar \vec{q} + \hbar \vec{K}_h$$

中子三轴谱仪

- 单色器（布拉格反射产生单色中子）、样品和分析器可分别绕轴转动
- 单色器和分析器分别利用布拉格定律来选定确定动量和能量的中子的入射和出射
- 慢中子的能量与声子的同数量级（0.01 eV），慢中子的波长与晶格常数同数量级

## X 射线散射

**光散射** 光可以激发晶格振动，光子与晶格的相互作用 → 光子吸收 / 发射声子，能量守恒和「准」动量守恒

$$\hbar \Omega' - \hbar \Omega = \pm \hbar \omega(\vec{q})$$

$$\hbar \vec{k}' - \hbar \vec{k} = \pm \hbar \vec{q} + \hbar \vec{K}_h$$

可见光范围，只有布里渊区中心附近的长波声子可以与光子散射/同数量级，此时  $\hbar \vec{K}_h = 0$

- 布里渊散射：光子与长声学波声子相互作用
- 拉曼散射：光子与长光学波声子相互作用
- 斯托克斯散射：出射频率 < 入射频率（发射声子）
- 反斯托克斯散射：出射频率 > 入射频率（吸收声子）

## 2.5 晶体比热

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V, C_V = C_V^a + C_V^e$$

现在只考虑晶格振动/声子热容，忽略电子热容。求和化成积分

$$\sum \cdots = \iiint \cdots \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 \vec{q} = \int_0^{\omega_m} \cdots \rho(\omega) d\omega, \int_0^{\omega_m} \rho(\omega) d\omega \equiv dNn$$

$d$  维晶体有  $N$  个原胞，每个原胞在中  $n$  个原子，简正模（频率） $\omega_i$  的平均声子数为

$$n_i = \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}$$

简正模（频率） $\omega_i$  的总能量为

$$\bar{E}_i = \left[ \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} + 1/2 \right] \hbar \omega_i \sim \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1}$$

晶体总能量（晶格振动能 / 声子总动能）及其热容

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{dNn} \bar{E}_i = \cdots \Rightarrow \bar{E} = \int_0^{\omega_m} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\hbar \omega_i / kT} - 1} \rho(\omega) d\omega, C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_m} k \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \left( \frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \rho(\omega) d\omega$$

### 2.5.1 态密度

$$\rho(\omega) = \sum_{\alpha} \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} = \sum_{\alpha} \frac{S_c}{(2\pi)^2} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} = \sum_{\alpha} \frac{L_c}{2\pi} \int_{s_{\alpha}} \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|}$$

- 三维球表面积:  $4\pi r^2$
- 二维圆周长:  $2\pi r$
- 一维线端点: 2

$\alpha$  是格波的不同支

一维单原子链

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{\beta}{m}} \left| \sin \frac{aq}{2} \right| = \omega_m \left| \sin \frac{aq}{2} \right|$$

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{L}{2\pi} \int \frac{ds}{|\nabla \omega(q)|} \\ &= \frac{L}{2\pi} \frac{2}{\nabla \omega(q)} \\ &= \frac{L}{2\pi} \frac{2}{\frac{a}{2}(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}} \\ &\stackrel{L=Na}{=} \frac{2N}{\pi} (\omega_m^2 - \omega^2)^{-1/2} \end{aligned}$$

三维晶体  $\omega_{\alpha} = cq$

$$\begin{aligned} \rho(\omega) &= \frac{V_c}{(2\pi)^3} \sum_{\alpha} \int \frac{ds}{|\nabla_q \omega_{\alpha}(q)|} \\ &= 3 \times \frac{V_c}{(2\pi)^3} \frac{4\pi q^2}{c} \\ &= 3 \times \frac{V_c}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{c^3} \end{aligned}$$

### 2.5.2 爱因斯坦模型

晶体由  $N$  个原子组成, 所有原子的振动独立, 频率  $\omega$  相等「因此没有考虑声子的色散」

$$\bar{E} = 3N \left[ \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} + 1/2 \right] \hbar\omega, C_V = 3Nk f_E\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right), f_E(x) \equiv \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

高温极限

$$x \ll 1, T \gg \frac{\hbar\omega}{k} \Rightarrow f_E(x) = 1, C_V = 3Nk$$

低温极限

$$x \gg 1, T \ll \frac{\hbar\omega}{k} \Rightarrow f_E(x) = x^2 e^{-x}, C_V = 3Nk \times \left( \frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$$

适用于长光学波; 而低温下晶体比热主要由长声学波确定, 因此爱因斯坦模型与实验不符

### 2.5.3 德拜模型

晶体视为连续介质, 格波视为弹性波「因此没有考虑光学支的贡献——低温下可以忽略光学支, 但是高温下不可以忽略声学支」, 色散关系  $\omega = vq$ , 一支纵波两支横波, 纵波与横波的速率不同

上面例子已经算过态密度

$$\rho \propto \omega^2$$

能量和比热

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \rho(\omega) d\omega \Rightarrow C_V = 3Nk f_D(\frac{\hbar\omega_D}{kT}), f_D(x) \equiv \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\tilde{x}^4 e^{\tilde{x}}}{(e^{\tilde{x}} - 1)^2} d\tilde{x}$$

高温极限

$$x \ll 1, T \gg \frac{\hbar\omega_D}{k} \Rightarrow f_D(x) = 1, C_V = 3Nk$$

低温极限, 只激发长声学波

$$x \gg 1, T \ll \frac{\hbar\omega_D}{k} \Rightarrow f_D(x) = \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3}, C_V = 3Nk \times \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{kT}{\hbar\omega_D} \right)^3 \propto T^3$$

定性解释: 德拜波矢球、热波矢球「注意, 声子是玻色子, 电子是费米子, 波矢球内的所有声子都可以被热激发, 但是只有球面上的电子可以被热激发」

声速降低,  $\omega_D$  减小,  $T_D \equiv \hbar\omega_D/T$  增大, 晶格热容增大

## 2.6 非简谐相互作用

势能 / 拉氏量中的高次项引入了声子间的相互作用, 3 顶点项表示的过程满足能量守恒和准动量守恒

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 = \hbar\omega_3$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{q}_3 + \hbar\vec{K}_h \begin{cases} \vec{K}_h = 0 \rightarrow \text{正常过程, 对热阻没有贡献} \\ \vec{K}_h \neq 0 \rightarrow \text{倒逆过程, 对热阻有贡献, 要求声子波矢有倒格矢的一半的量级} \end{cases}$$

### 2.6.1 热膨胀

$$U(R_0 + \delta) = U(R_0) + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 U}{\partial R^3} \right)_{R_0} \delta^3 \sim c\delta^2 - g\delta^3$$

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-U(\delta)/kT} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U(\delta)/kT} d\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2} kT$$

线膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{g}{c^2 R_0} k$$

- 势能只保留到二次方项时, 线膨胀系数为零
- 势能只保留到三次方项时, 线膨胀系数与温度无关
- 势能保留到三次方项以上时, 线膨胀系数与温度有关

### 2.6.2 热传导

- 晶格/声子热导: 绝缘体、半导体
- 电子热导: 金属

理想气体热导率  $\rightarrow$  声子热导率「平均自由程  $\lambda$  是声子倒逆过程的平均自由程, 平均速度  $\bar{v}$  为固体中声速, 与温度无关」

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

高温极限

$$C_V = \text{const}, \bar{n} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx \frac{kT}{\hbar\omega} \rightarrow \lambda \propto \frac{1}{\bar{n}} \propto \frac{1}{T} \Rightarrow \kappa \propto \frac{1}{T}$$

低温极限, 声子间散射变弱, 此时  $\lambda$  主要受晶体的杂质、缺陷和边界的影响

$$C_V \propto T^3, \lambda = \text{const} \Rightarrow \kappa \propto T^3$$

### 2.6.3 晶体状态方程

$$F = -kT \ln Z + U(V) \text{ 零温结合能}, Z = \sum_i Z_i = \sum_i \frac{e^{-\hbar\omega_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\omega_i/kT}}$$

晶体状态方程 (格林艾森方程)

$$\begin{aligned} p &= - \left( \frac{dF}{dV} \right)_T \\ &= - \frac{1}{V} \sum_i \bar{E}_i \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V} - \left( \frac{dU}{dV} \right)_T \\ &\stackrel{-d \ln \omega_i / d \ln V \equiv \gamma}{=} \frac{1}{V} \sum_i \bar{E}_i \gamma - \left( \frac{dU}{dV} \right)_T \\ &= \gamma \frac{\bar{E}}{V} - \left( \frac{dU}{dV} \right)_T \Rightarrow \gamma = V \left( \frac{dp}{d\bar{E}} \right)_V \end{aligned}$$

格林艾森数  $\gamma$  是与晶格的非线性振动有关, 与振动频率无关的常数; 将  $dU/dV$  在平衡体积  $V_0$  附近展开

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial V} &= \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{V_0} + (V - V_0) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = (V - V_0) \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} \equiv K \frac{V - V_0}{V_0} \\ &\Rightarrow p = -K \frac{V - V_0}{V_0} + \gamma \frac{\bar{E}}{V} \end{aligned}$$

热膨胀是在不施加压力  $P = 0$  时体积随温度的变化, 上式对温度求导

$$K \frac{1}{V_0} \frac{dV}{dT} = \gamma \frac{C_V}{V} - \gamma \frac{\bar{E}}{V^2} \frac{dV}{dT}, C_V \equiv \frac{d\bar{E}}{dT}$$

第二项可以忽略, 得到格林艾森定律

$$\alpha = \frac{\gamma}{VK} C_V$$

经典极限  $\bar{E} = C_V T$ , 得到实验常用物态方程

$$V = V_0(1 + \alpha T - \kappa p)$$

## 3 电子

### 3.1 Sommerfeld theory

#### 3.1.1 能量状态

三维无限深方势阱

- 周期/行波边界条件

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{n}L) \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \Rightarrow \vec{k} = \frac{2\pi\vec{n}}{L}, \vec{n} \in \mathbb{Z}^3$$

- 硬墙/驻波边界条件

$$0 = \psi(0, y, z) = \psi(x, 0, z) = \psi(x, y, 0) = \psi(L, y, z) = \psi(x, L, z) = \psi(x, y, L) \Rightarrow \vec{k} = \frac{\pi \vec{n}}{L}, \vec{n} \in \mathbb{Z}_+^3$$

$$\vec{k} = 2\pi \vec{n}/L, \vec{k} \text{ 空间中}$$

- 每个状态点占有体积:  $(2\pi/L)^3$
- 状态密度:  $(L/2\pi)^3$
- $d^3\vec{k}$  中的  $\vec{k}$  状态数:  $dZ_0 = (L/2\pi)^3 d^3\vec{k}$
- $d^3\vec{k}$  中的电子状态数:  $dZ_0 = 2(L/2\pi)^3 d^3\vec{k}$

能态密度 (2 来自于电子有两个自旋态)

$$D(E) = \frac{dZ}{dE} = 2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|}$$

三维 Schrödinger 电子气 ( $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{\sqrt{2} V_c}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} \propto E^{1/2}$$

二维 Schrödinger 电子气 ( $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{S_c}{(2\pi)^2} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{S_c}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} \propto E^0$$

一维 Schrödinger 电子气 ( $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{L_c}{2\pi} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{\sqrt{2} L_c}{\pi} \frac{m^{1/2}}{\hbar} E^{-1/2} \propto E^{-1/2}$$

三维 Dirac 电子气 ( $E = \hbar |k| v$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{V_c}{\pi^2} \frac{1}{\hbar^3 v^3} E^2 \propto E^2$$

二维 Dirac 电子气 ( $E = \hbar |k| v$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{S_c}{(2\pi)^2} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{S_c}{\pi} \frac{1}{\hbar^2 v^2} E \propto E^1$$

一维 Dirac 电子气 ( $E = \hbar |k| v$ ) 态密度

$$D(E) = 2 \frac{L_c}{2\pi} \int_S \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{2L_c}{\pi} \frac{1}{\hbar v} \propto E^0$$

核心公式

$$f_{\text{FD}}(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}, N = \int_0^\infty f(E) D(E) dE, \text{总能量} = \int_0^\infty E f(E) D(E) dE$$

零温  $T = 0$

$$\mu(T = 0) \equiv E_F, N = \int_0^\infty f(E) D(E) dE = \int_0^{E_F} D(E) dE$$

以后均忽略  $\mu$  随温度的变化, 即认为  $\mu(T) = \mu(T = 0) \equiv E_F$

三维 Schrödinger 电子气 ( $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ )

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE \propto E_F^{3/2} \propto k_F^3 \Rightarrow E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{2/3}, k_F = (3n\pi^2)^{1/3}$$

$$\text{总能量} = \int_0^\infty E f(E) D(E) dE = \int_0^{E_F} E D(E) dE = \frac{3}{5} N E_F$$

### 3.1.2 热容

$$\text{总能量} = \int_0^\infty E f(E) D(E) dE = \int_0^\infty E \times \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} \times \frac{\sqrt{2} V_c}{\pi^2} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} E^{1/2} dE$$

低温极限  $kT \ll E_F$

$$\text{总能量} \xrightarrow{\text{Sommerfeld 积分}} N \times \left[ \frac{3}{5} E_F + \frac{\pi^2}{4} \frac{(kT)^2}{E_F} \right], N = N_0 \times Z = \text{原子个数} \times \text{每个原子的价电子数}$$

$$C_V^e = \left( \frac{\partial \text{总能量}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2}{2} N k \frac{T}{T_F} \xrightarrow{N = \frac{3}{5} E_F D(E_F)} \frac{\pi^2}{3} k^2 D(E_F) T \propto D(E_F) T$$

$$\begin{cases} \text{高温:} & C_V = C_V^a = \text{const} \\ \text{低温:} & C_V = C_V^e + C_V^a = \gamma T + b T^3 \end{cases}$$

### 3.1.3 功函数 & 接触电势差

能量关系

- 电子基态: 0
- 费米能:  $E_F$
- 自由电子:  $\chi$
- 逸出功  $\varphi = \chi - E_F \Rightarrow$  发射电子条件  $\varphi = \chi - E_F < mv^2/2 - E_F$

热电子发射 (电子从外界获得热能逸出金属) 电流密度

$$j \propto T^2 e^{-\varphi/kT}$$

$$j = \int_{mv_x^2/2 > \chi} \frac{m dv_x}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m dv_y}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m dv_z}{h} e v_x \times 2 \frac{1}{e^{(mv^2/2 - E_F)/kT} + 1}$$

接触电势差: 两块不同的金属接触, 彼此带电产生不同的电势

$$V_A - V_B = \frac{\varphi_B - \varphi_A}{e} \rightarrow \Delta V = \Delta \varphi / e$$

功函数小, 费米能级高, 电子流出, 带正电, 电势高; 功函数大, 费米能级低, 电子流入, 带负电

### 3.1.4 导率

金属的电导和热导都分别与电子和声子都有关系, 他们之间也有关系



## 玻尔兹曼方程 稳定状态

$$0 = \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{\text{碰撞}} + \frac{\partial f}{\partial x} \Big|_{\text{漂移}} = \left[ -\dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f \right] + \left[ \text{通过碰撞进入 } d^3\vec{k} - \text{通过碰撞离开 } d^3\vec{k} \right]$$

**弛豫时间近似** 弛豫时间说的是电子和晶格两次碰撞之间的平均时间间隔，在这个时间里电子在电场作用下加速

### 无外场，无温度梯度

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{漂移}} = 0, \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{碰撞}} = -\frac{f - f_0}{\tau(k)}$$

### 有外场，有温度梯度

- 有外场和温度梯度，系统的分布会偏离平衡进行漂移
- 有碰撞，就会使漂移受到遏制，达到稳定分布
- 室温下碰撞来自于电子声子相互作用，低温下碰撞来自于杂质、缺陷

$$-\frac{f - f_0}{\tau(k)} = \dot{\vec{r}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \dot{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = \frac{1}{\hbar} (\nabla_{\vec{k}} E \cdot \nabla_{\vec{r}} T) \frac{\partial f}{\partial T} - \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f$$

## 电导率

### 经典理论

$$\vec{j} = ne\vec{v}$$

### 统计理论

$$f(\vec{k}) \xrightarrow{\text{玻尔兹曼方程}} f_0(\vec{k}) + \frac{e\tau}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 \xrightarrow{\nabla_{\vec{k}} f_0 = \nabla_{\vec{k}} E \frac{\partial f_0}{\partial E} = \hbar \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial E}} f_0(\vec{k}) + e\tau (\vec{E} \cdot \vec{v}) \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

$$\vec{j} = \int -e\vec{v} \frac{2f(\vec{k})}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = \dots \xrightarrow{\vec{E} = E_x \hat{x}} \sigma = \frac{e^2}{4\pi} \int_{S_F} \tau v_x^2 \frac{ds}{|\nabla_{\vec{k}} E|} = \frac{ne^2\tau_F}{m^*} \propto \tau_F$$

金属晶体温度升高，电子弛豫时间减小，电导减小

## 热导率

$$f(\vec{k}) \xrightarrow{\text{玻尔兹曼方程}} f_0 - \tau v_x \left[ \frac{dT}{dx} \frac{\partial f}{\partial T} - eE_x \frac{\partial f}{\partial E} \right] \approx f_0 + \tau v_x \left\{ eE_x + \left[ T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{E_F}{T} \right) + \frac{E}{T} \right] \frac{dT}{dx} \right\} \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

$$j_x = \int -ev_x f(\vec{k}) \frac{2}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = \text{温差电场引起的漂移电流} + \text{温度梯度引起的扩散电流}$$

稳定热传导 = 无电流 ( $j_x = 0$ ) + 有热流 (电子温度  $\rightarrow$  能量不同)

$$q_x = \int \frac{1}{2} m^* v^2 \cdot v_x \cdot \frac{2f(\vec{k})}{(2\pi)^3} d^3\vec{k} = \dots = -\chi \frac{dT}{dx}, \chi = \frac{k^2 \pi^2 n \tau_F}{3m^*} T \propto \tau_F T \Rightarrow \frac{\chi}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k}{e} \right)^2 T \propto T$$

## 3.2 Bloch theory

### 3.2.1 Bloch 定理

周期性势场中的 Schrödinger 方程

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi, V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

Bloch 定理

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi(\vec{r}), \vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3, \vec{k} = \frac{l_1 \vec{b}_1}{N_1} + \frac{l_2 \vec{b}_2}{N_2} + \frac{l_3 \vec{b}_3}{N_3}$$

等价于

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n)$$

对于一维原子链的证明

$$\begin{cases} \text{几率相等: } |\psi(x + na)| = |\psi(x)| \\ \text{周期性边界条件: } \psi(x + Na) = \psi(x) \end{cases} \Rightarrow \psi(x + a) = C_a \psi(x), (C_a)^N = 1$$

$$\Rightarrow C_a = e^{ika}$$

$$\text{i.e. } \psi(x + R_n) = e^{ikR_n} \psi(x)$$

从第一种表述到第二种表述

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) &\equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r} + \vec{R}_n) \equiv e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_n)} u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \xrightarrow{\text{Bloch}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &\Rightarrow u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) \Rightarrow \psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

布洛赫函数的平面波因子  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$  描述晶体中电子的共有化运动；周期函数因子  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  描述电子在原胞中的运动，取决于原胞中的势场

周期性边界条件

$$\psi(\vec{r} + \sum_i N_i \vec{a}_i) = \psi(\vec{r}) \Rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \sum_i N_i \vec{a}_i} = 1$$

$\Rightarrow \vec{k}$  在第一布里渊区内取均匀分布离散值，第一布里渊区内电子波矢数 = 晶体原胞数，一个波矢代表点体积  $(2\pi)^3/V_c$ ，电子波矢密度  $V_c/(2\pi)^3$

证明  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k} + \vec{K}_n}(\vec{r})$

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ &\equiv e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_h a(\vec{k} + \vec{K}_h) e^{i\vec{K}_h \cdot \vec{r}} \\ &= \sum_h a(\vec{k} + \vec{K}_h) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}} \\ &\Rightarrow \psi_{\vec{k} + \vec{K}_n}(\vec{r}) = \sum_h a(\vec{k} + \vec{K}_n + \vec{K}_h) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_n + \vec{K}_h) \cdot \vec{r}} \\ &\xrightarrow{\vec{K}_l \equiv \vec{K}_n + \vec{K}_h} \sum_l a(\vec{k} + \vec{K}_l) e^{i(\vec{k} + \vec{K}_l) \cdot \vec{r}} \\ &= \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned}$$

势场是实空间中的周期函数，可以用倒格矢展开；  
波函数是倒空间中的周期函数，可以用正格矢展开。

### 3.2.2 近自由电子近似

一维周期弱场

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(x) \right] \psi_k(x) = E_k \psi_k(x)$$

$$V(x+a) = V(x), \bar{V} = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) dx \equiv 0$$

晶体中周期函数的展开

$$\Gamma(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_n} \Gamma_{\vec{K}_n} e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{r}}$$

一维势场

$$V(x) = \sum_{K_n} V_{K_n} e^{iK_n x} = \sum_n V_n e^{i \times \frac{2\pi}{a} n \times x}, V_n = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} V(x) e^{-i \frac{2\pi}{a} n x} dx$$

$$V(x) \in \mathbb{R} \Rightarrow V_{-n} = V_n^*$$

微扰理论

$$H = H_0 + H' = \frac{p^2}{2m} + V(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_{n'} V_n e^{i \times \frac{2\pi}{a} n \times x}$$

零级

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

非简并微扰理论

$$\langle k' | V(x) | k \rangle = \begin{cases} V_n & \text{if } k' - k = \frac{2\pi}{a} n \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_k &= E_k^0 + E_k^1 + E_k^2 & \Rightarrow \psi_k(x) &= \psi_k^0(x) + \psi_k^1(x) \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{k'} \langle k' | V(x) | k \rangle + \sum_{k'} \frac{|\langle k' | V(x) | k \rangle|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} & &= \psi_k^0(x) + \sum_{k'} \frac{\langle k' | V(x) | k \rangle}{E_{k'}^0 - E_k^0} \psi_{k'}^0 \\ &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + 0 + \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + \frac{2\pi}{a} n)^2]} & &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \times \left[ 1 + \sum_n \dots \right] \\ & & & \equiv e^{ikx} u_k(x) \end{aligned}$$

由上式  $k = -n\pi/a$  时发散, 需要简并微扰理论

简并微扰理论

$$\psi_k^0(x) = A \psi_{k=-(1-\Delta) \times n\pi/a}^0(x) + B \psi_{k=(1-\Delta) \times n\pi/a}^0(x)$$

代回 Schrödinger 方程, 做两次内积, 得到久期/特征方程

$$\det \begin{bmatrix} E_k^0 - E & V_n^* \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{bmatrix} = 0 \Rightarrow E_{\pm} = T_n (1 + \Delta^2) \pm \sqrt{4T_n^2 \Delta^2 + |V_n|^2}, T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2$$

$$E_+ - E_- = 2\sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2 \Delta^2} \geq E_g \equiv 2|V_n|$$

$k = n\pi/a$  出现禁带, 宽度为  $2|V_n|$

**靠近**  $k = n\pi/a$  能带底是向上抛物线, 能带顶是向下抛物线

**远离**  $k = n\pi/a$  与自由电子类似

从物理上分析: 考虑右行入射波和左行反射波叠加形成两种驻波, 势能不同

### 三种能带图

**扩展区图** 不同的布里渊区, 不同的能带

**简约区图** 简约/第一布里渊区, 所有能带

**周期区图** 每个布里渊区, 所有能带

### 3.2.3 平面波方法

不同能带计算方法的波函数基组和势能模型的选取不同。

$$H = H_0 + H' = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}_n) \Rightarrow V(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}_n} V(\vec{K}_n) e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{r}}$$

**零级**

$$\psi_{\vec{k}}^0(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, E_{\vec{k}}^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, V \equiv N\Omega$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \xrightarrow{\text{傅里叶}} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{K}_n} a(\vec{K}_n) e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{r}}$$

代回 Schrödinger 方程, 点乘  $e^{-i\vec{K}_n \cdot \vec{r}}$  再积分, 得到中心方程 (动表象 Schrödinger 方程)

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E(\vec{k}) \right] a(\vec{K}_n) + \sum_{l \neq n} V(\vec{K}_n - \vec{K}_l) a(\vec{K}_l) = 0$$

有解条件:

$$\det [A_{mn}] = 0, A_{mn} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K}_m + \vec{k})^2 - E(\vec{k}) & \text{if } m = n \\ V(\vec{K}_m - \vec{K}_n) & \text{if } m \neq n \end{cases}$$

求解此方程即可得到电子的能带  $E(\vec{k})$ ,  $\vec{K}_n$  有无穷多个取值, 取有限个可作为近似

**非简并微扰理论** 近自由电子近似, 势场  $V(\vec{K}_m - \vec{K}_n)$  是一阶小量, 电子波函数接近平面波

$$a(\vec{K}_l) = \begin{cases} \mathcal{O}(1) & \text{if } \vec{K}_l = 0 \\ \text{一阶小量} & \text{if } \vec{K}_l \neq 0 \end{cases}$$

一阶中心方程

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K}_n - \vec{k})^2 - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] a(\vec{K}) + V(\vec{K}_n) a(0) = 0 \Rightarrow a(\vec{K}_n) = \frac{V(\vec{K}_n)}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K}_n + \vec{k})^2} a(0) \sim \frac{V(\vec{K}_n)}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{K}_n + \vec{k})^2}$$

## 简并微扰理论

$$(\vec{K}_n + \vec{k})^2 \approx k^2 \Rightarrow a(\vec{K}_n) \sim a(0)$$

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k}) \right] a(0) + V(-\vec{K}_n) a(\vec{K}_n) &= 0 \\ V(\vec{K}_n) a(0) + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(\vec{k}) \right] a(\vec{K}_n) &= 0 \end{aligned}$$

系数行列式为零，得到

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

回到之前的简并微扰情况，禁带宽度

$$E_g = 2|V(\vec{K}_n)|$$

禁带位置类似劳厄衍射条件

$$(\vec{K}_n + \vec{k})^2 = k^2 \Rightarrow \vec{K}_n \cdot \left( \vec{k} + \frac{\vec{K}_n}{2} \right) = 0$$

简并微扰理论求正方晶格  $U(x, y) = -4U_0 \cos(2\pi x/a) \cos(2\pi y/a)$  在布里渊区顶点  $(\pi/a, \pi/a)$  处的能隙

$$U(x, y) = -U_0 \left[ e^{i\frac{2\pi}{a}(x+y)} + e^{i\frac{2\pi}{a}(x-y)} + e^{i\frac{2\pi}{a}(-x+y)} + e^{i\frac{2\pi}{a}(-x-y)} \right]$$

能隙位置

$$\vec{K}_{mn} = (m, n) \times 2\pi/a, \vec{k} = (k_x, k_y), \left( \vec{k} + \vec{K}_{mn} \right)^2 = k^2 \Rightarrow k_x = -m\pi/a, k_y = -n\pi/a$$

$$U_{mn} = \frac{1}{a^2} \int_{-a/2}^{a/2} dx \int_{-a/2}^{a/2} dy U(x, y) e^{-i\frac{2\pi}{a}(mx+ny)}$$

$$U_{m=-1, n=-1} = -U_0 \Rightarrow E_g = 2|U_{m=-1, n=-1}| = 2U_0$$

**Q** 为什么  $k = (\pi/a, \pi/a)$ ,  $U_{mn}$  的值却是  $\vec{K}_{mn} = (-2\pi/a, -2\pi/a)$  处的?

**A** 因为这两个东西没有关系,  $k$  是电子的波矢,  $K$  是晶格倒空间里的坐标。——这也是为什么一般书里都写「 $V_n$ 」而不是「 $V(K_n)$ 」, 只要这个  $n$  对得上号就行了,  $k$  和  $K$  之间没有什么关系。另一方面, 在推导的时候需要做内积, 出现了

$$\langle k | V(x) | k' \rangle = \int \psi_k^{n*} V(x) \psi_{k'}^n dx \xrightarrow{\psi_k^n = e^{ikx}} \int V(x) e^{i(k'-k)x} dx$$

由于  $V(x)$  是周期为  $a$  的函数, 仅当  $k' - k = n \times 2\pi/a$  时该积分不为零, 于是出现了  $2\pi/a$  而不是  $\pi/a$ 。看来归根到底还是和晶体周期性有关。

**三维能带与一维能带** 不同的三维能带可以发生能带之间的交叠

- $\rightarrow$  半金属
- 碱土金属本该是绝缘体, 但是实际上是导电性不太好的金属

### 3.2.4 紧束缚近似

紧束缚近似原子轨道线性组合法：零级近似是孤立原子的电子态，其他原子的作用视为微扰

$$V(\vec{r}) = V^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_n) + \sum'_{\vec{R}_m} V^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$H = H_0 + H' = \left[ \frac{p^2}{2m} + V^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_n) \right] + \sum'_{\vec{R}_m} V^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\text{孤立原子: } H_0 \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) = E^{\text{at}} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$$\text{晶体电子: } H \psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k}) \psi(\vec{k}, \vec{r})$$

正交归一

$$\int_{V \equiv N\Omega} \varphi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) d\tau \approx \delta_{mn}$$

波函数  $\varphi(\vec{r} - \vec{R}_i), i = 1, \dots, N$  对应于相同的能量，因此是  $N$  重简并的，加入微扰，波函数为

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_n} C_n \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \xrightarrow{C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}, |C_n|^2 = \frac{1}{N}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad \text{「Bloch 和」}$$

Bloch 和带入 Schrödinger 方程，做内积，得到

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - \sum'_{\vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} J_{sn}, -J_{sn} \equiv \int_V \varphi_\alpha^{\text{at}*}(\vec{r} - \vec{R}_s) \sum' V^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_m) \varphi_\alpha^{\text{at}}(\vec{r} - \vec{R}_n) d\tau$$

近邻近似

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - \sum'_{\text{近邻 } \vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} J_{sn}$$

紧束缚近似计算能带宽度，简单立方晶格，孤立原子 s 态，三维

$$E_\alpha(\vec{k}) = E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - \sum'_{\text{近邻 } \vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)} J_{sn}$$

$$\xrightarrow{\text{对称性}} E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - J \sum'_{\text{近邻 } \vec{R}_n} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_n - \vec{R}_s)}$$

$$= E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - J [e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}]$$

$$= E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - 2J [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$$

$$= \begin{cases} E_{\alpha \min} = E_\alpha(k_x = k_y = k_z = 0) & = E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} - 6J \\ E_{\alpha \max} = E_\alpha(k_x = k_y = k_z = \pm \frac{\pi}{a}) & = E_\alpha^{\text{at}} - J_{ss} + 6J \end{cases} \Rightarrow \Delta E = E_{\alpha \max} - E_{\alpha \min} = 12J$$

二维

$$\Delta E = 8J$$

一维

$$\Delta E = 4J$$

孤立原子的能级与晶体中的电子能带相对应，决定能带宽度的因素

- 交叠积分越大，能带越宽
- 最近邻格点的数目，即配位数越大，能带越宽
- p 态电子，d 态电子：此时孤立原子态是简并的，能带可能与孤立原子某个能级对应，也可能与杂化轨道能级对应；内层电子轨道波函数与其他原子交叠较少，形成的能带较窄，外层的电子轨道波函数与其他原子交叠较多，形成的能带较宽，可能出现能带交叠
- 复式格子：紧束缚波函数需要先对孤立原子的某能级的所有简并态求和，再对晶体所有原子求和

**Wannier 函数** Bloch 波函数是  $\vec{k}$  空间的周期函数，按正格矢展开，展开系数为 Wannier 函数

$$\psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_m} a_n(\vec{R}_m, \vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

$$a_n(\vec{R}_m, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in \text{布里渊区}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \psi(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k} \in \text{布里渊区}} \psi(\vec{r} - \vec{R}_m, \vec{k}) = a(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

### 3.2.5 费米面及其研究方法

**费米面** 费米面是等能面；改变电子浓度，费米能变化，费米面的形状和大小也会发生变化。现在仍然不考虑化学势随温度的变化，电子在  $\vec{k}$  空间中从基态开始向外按部就班排布。

**自由电子费米面** 二维晶格， $N$  个原胞，每个原胞  $\eta$  个电子，总电子数

$$\eta N = 2 \times \frac{\pi k_F^2}{(2\pi)^2/S} \Rightarrow k_F = \left( \eta \times 2\pi \frac{N}{S} \right)^{1/2} \equiv (\eta \times 2\pi n)^{1/2}$$

正方晶格，晶格常数  $a$

$$k_F = \left( \eta \times 2\pi \frac{N}{S} \right)^{1/2} \xrightarrow{N=S/a^2} \left( \frac{\eta \times 2\pi}{a^2} \right)^{1/2}$$

三维晶格， $N$  个原胞，每个原胞  $\eta$  个电子，总电子数

$$\eta N = 2 \times \frac{4\pi k_F^3/3}{(2\pi)^3/V} \Rightarrow k_F = \left( \eta \times 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \equiv (\eta \times 3\pi^2 n)^{1/3}$$

简单立方晶格，晶格常数  $a$

$$k_F = \left( \eta \times 3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \xrightarrow{N=V/a^3} \left( \frac{\eta \times 3\pi^2}{a^3} \right)^{1/3}$$

$\eta = 1$ ,  $k_F = \frac{\sqrt{2}\pi}{a} < \frac{b}{2}$ , 费米面（费米圆）完全在第一布里渊区里

$\eta = 2, 3$ ,  $\frac{b}{2} < k_F < \frac{\sqrt{2}b}{2}$ , 费米面（费米圆）没有完全覆盖第一布里渊区，但是已经到达第二布里渊区

$\eta = 4, 5$ ,  $\frac{\sqrt{2}b}{2} < k_F < b$ , 费米面（费米圆）完全覆盖第一布里渊区，没有完全覆盖第二布里渊区，到达第三和第四布里渊区

构造自由电子费米面的步骤见课件

## 近自由电子费米面 构造近自由电子费米面的步骤

1. 构造自由电子费米面
2. 修正：费米面与布里渊区边界正交，尖角钝化

## 费米面研究方法 实验方法 玩的都是磁场

- 回旋共振
- De Hass - Van Alphen 效应：低温强磁场，金属磁化率随磁场倒数做周期性振荡
- Shubnikov - De Hass 效应：低温强磁场，金属电导率随磁场倒数做周期性振荡
- 磁致电阻

## 磁场、近自由电子、半经典理论

$$R = \frac{mv}{eB}, \omega = \frac{eB}{m}, E = \frac{1}{2}mv^2$$

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \Rightarrow k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m \times \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega}, \Phi = \pi R^2 B = \left(n + \frac{1}{2}\right)\phi_0, \phi_0 = \frac{h}{e}$$

$$S = \pi k^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{2\pi e}{\hbar}B \Rightarrow \Delta S = \frac{2\pi e}{\hbar}B \Rightarrow \text{轨道简并度 } D = \frac{\Delta S}{(2\pi/L)^2} = \frac{L^2 B}{\phi_0}, \text{ 未考虑自旋}$$

## 磁场、近自由电子、量子理论

$$\vec{B} = (B, 0, 0) \Rightarrow \vec{A} = (-By, 0, 0) \Rightarrow H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m} = \frac{1}{2m}[(p_x - eBy)^2 + p_y^2 + p_z^2]$$

$$[H, p_x] = [H, p_z] = 0 \Rightarrow \psi = e^{i(k_x x + k_z z)}\varphi(y)$$

带回 Schrödinger 方程，得到 Landau 能级

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \omega_c = \frac{eB}{m}$$

电子的能量由连续的能谱变成一维的磁子能带，轨道简并度 简并度与能级无关

$$D = \frac{L_x L_y B}{\phi_0}, \text{ 未考虑自旋}$$

## De Hass - Van Alphen 效应

$$N(E, k_z)dk_z = 2D\frac{L_z}{2\pi}dk_z = \frac{eB}{\pi\hbar}L_x L_y L_z dk_z$$

$$\begin{aligned} n(E, k_z)dE &= \frac{\omega}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{m}{2}\right)^{3/2} \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2} dE \\ \Rightarrow n(E) &= \sum_{n \text{ 位于 } E \text{ 以下的所有能带}} \frac{\omega}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{m}{2}\right)^{3/2} \left[E - \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2} \end{aligned}$$

态密度峰值位置

$$\begin{aligned} E &= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c \\ \Delta\left(\frac{1}{B}\right) &= \frac{e\hbar}{mE_F} \frac{S_F = \pi k_F^2}{E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m} \frac{2\pi e}{\hbar S_F} \end{aligned}$$



**磁击穿** 磁场从弱磁场开始增强，电子可以在不同能带的轨道间跃迁（磁击穿）；对于强磁场，晶体内部周期性势场相对磁场是微扰，晶体能带转变为近自由电子朗道能级。

金属态的费米面是二维曲面，石墨烯的费米面收缩为零维节点，拓扑半金属态的费米面收缩为一维节线或零维节点，绝缘态无费米面但有化学势

金属 - 半导体异质结：肖特基势垒，肖特基二极管

### 3.3 Semiconductor

#### 3.3.1 导体、半导体、绝缘体

一些概念：绝缘体、金属、半金属（half-metal）、本征半导体、满带、半满带、空带、禁带、带隙、价带、导带

- semi-metal：零能隙半导体、Dirac 半金属
- half-metal：能带之前存在交叠

四种能带比较：

- 导体能带
  - 导带部分填充：每个原胞一个原子，每个原子一个价电子，最高带半满，导电
  - 价带导带交叠：每个原胞有偶数个价电子，最高带全满，价带导带交叠允许电子转移，电子空穴同时导电；若能带交叠程度较小则导电性差
- 绝缘体能带：导带与价带间的禁带很宽，一般温度下难以激发
- 半导体能带：导带与价带间的禁带较窄

设晶体有  $N$  个原胞，则一个能带含有  $2N$  个电子轨道，填满一个能带需要  $2N$  个电子；仅凭这一点，一个原胞内有奇数个电子则是导体，一个原胞内有偶数个电子则是绝缘体

#### 3.3.2 电子的准经典运动

准经典近似： $\Delta k$  远小于布里渊区尺寸，电子波包实空间尺寸远大于晶体的原胞

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E, v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} = \frac{d\omega}{dk}$$

电子有效质量

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow m^* = \frac{\hbar^2}{d^2 E(k)/dk^2}, \left( \frac{1}{m^*} \right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

- 电子的加速度一般与外场力方向不一致：废话，因为电子不只受到外场力
- 有效质量与电子的状态有关，而且可以是正值，也可以是负值：废话，有效质量说的就是电子位置的周期性场的情况
- 晶格对电子的作用越弱，有效质量与真实质量的差别就越小：废话，没有晶格的时候有效质量就是真实质量

Bloch 振荡

$$\hbar \frac{dk}{dt} = eE \Rightarrow \Delta k = \frac{eE}{\hbar} \Delta t \Rightarrow T = \frac{2\pi/a}{eE/\hbar} = \frac{h}{eEa}$$

- 恒定电场下，电子在波矢空间匀速运动，电子始终保持在同一个能带内
- 若电场足够强，电子会在能带间隧穿「Zener 效应」
- 受声子、杂质、缺陷等影响，电子平均自由程较小，实际晶体中很难观测到电子布洛赫振荡
- 半满带，外电场改变电子的对称分布，导电

### 3.3.3 半导体电子论

一些概念：直接带隙、间接带隙、本征/纯净半导体、n 型/电子型半导体、p 型/空穴型半导体

能量零点选在价带顶

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}, E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}$$

空穴

- 几乎满带上的空轨道（能态）
- 一个空穴在外电场或外磁场中的行为犹如它带有正电荷 e
- 重空穴（仍比电子真实质量轻）、轻空穴、自旋劈裂带

半导体中电子在磁场中的运动  $\vec{B}$  沿 z 方向

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} \Rightarrow \omega = \frac{eB}{m^*}, R = \frac{mv}{eB}$$

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}, \omega = \frac{eB}{m^*}$$

### 3.3.4 掺杂

一些概念：半导体中的杂质和缺陷、施主杂质、施主杂质能级、受主杂质、受主杂质能级

载流子浓度 导带电子浓度

$$n = \int_{E_c}^{\infty} 4\pi \frac{(2m_e)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2} \times \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} dE \approx C_- e^{-(E_c-\mu)/kT}, C_- = 2 \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

价带空穴浓度

$$p \approx C_+ e^{-(\mu-E_v)/kT}, C_+ = 2 \left( \frac{m_h kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow np \approx C_- C_+ e^{-E_g/kT}$$

本征半导体  $n = p$ , 则  $m_e = m_h \Rightarrow C_- = C_+, \mu = E_g/2$

pn 结

## 3.4 半导体异质结