

第六章 固体材料的晶格 振动与电子运动

第一节 晶格振动与热性质

一、晶格的振动

在第一章中，我们把组成晶体的原子看作是处在自己的平衡位置上，以使整个晶体的势能最低。实际上，晶体内的原子并不是在各自的平衡位置上固定不动的，而是围绕其平衡位置作振动。由于晶体内原子间存在着相互作用力，各个原子的振动也并非孤立的，而是相互联系着的，因此在晶体中形成了各种模式的波。只当振动甚为微弱时，原子间非谐的相互作用才可以忽略，即在简谐近似下，这些模式才是相互独立的。由于晶格的周期性条件，模式所取的能量值不是连续的而是分立的。对于这些独立而又分立的振动模式，可用一系列独立的简谐振子来描述。和光子的情形相似，这些谐振子的能量量子 $\hbar\omega$ 称为声子，其中 ω 是振动模式的角频率。这样晶格振动的总体就可看作是声子的系统。若原子间非谐的相互作用可看作为微扰项，则声子间发生能量交换，并且在相互作用过程中，某种频率的声子产生，另外频率的声子则湮灭了。

晶格振动对晶体的许多性质有重要的影响。例如固体的比热、热膨胀、热导等直接与晶格振动有关，这些都可以用声子的概念来描述。又如晶格振动破坏了晶格的周期性，使电子在晶格中的运动受到散射而电阻增加，这可看作是电子受到声子的碰撞。另外，晶体中的光学性质也与晶格振动有密切关系，这在很大程度上可看作是光子与声子的相互作用乃至强烈的耦合。

(一) 一维原子链的振动

晶格振动是个很复杂的问题，在此先考虑一维单原子晶格的振动。考虑如图 6-1 所示的一维单原子链，每个原子都具有相同的质量 m ，平衡时原子间距（晶格常数）为 a 。由于热运动各原子离开了它的平衡位置，用 x_n 代表第 n 个原子离开平衡位置的位移，第 n 个原子和

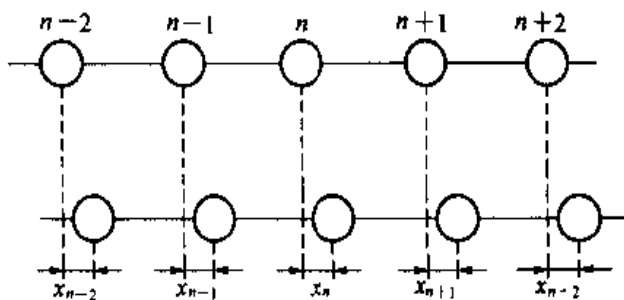


图 6-1 一维原子链的振动

第 $n+1$ 个原子间的相对位移是 $x_{n+1} - x_n$ 。下面先求由于原子间的相互作用，原子所受到的恢复力与相对位移的关系。

设在平衡位置时，两个原子间的相互作用势能是 $U(a)$ ，令 $\delta = x_{n+1} - x_n$ ，则产生相对位移后，相互作用势能变成 $U(a + \delta)$ 。将 $U(a + \delta)$ 在平衡位置附近用泰勒级数展开，得到

$$U(a + \delta) = U(a) + \left(\frac{dU}{dr} \right)_a \delta + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_a \delta^2 + \dots \quad (6-1)$$

其中首项为常数，次项为零（因为在平衡时势能取极小值）。当 δ 很小，即振动很微弱时，势能展开式中可只保留到 δ^2 项，则恢复力为

$$-\frac{dU}{d\delta} = - \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_a \delta = -\beta\delta \quad (6-2)$$

这叫做简谐近似。上式中的 β 称为恢复力常数，在简谐近似下，认为当原子离开其平衡位置发生位移时它受到的相邻原子作用力（恢复力）与该原子的位移成正比。如果只考虑相邻原子的互作用，则第 n 个原子所受到的总作用力是

$$\beta(x_{n+1} - x_n) - \beta(x_n - x_{n-1}) = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n)$$

第 n 个原子的运动方程可写成

$$m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = \beta(x_{n+1} + x_{n-1} - 2x_n) \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (6-3)$$

对于每一个原子，都有一个类似式（6-3）的运动方程，因此方程的数目和原子数相同。设方程组（6-3）的解是一振幅为 A ，角频率为 ω 的简谐振动

$$x_n = A \cdot e^{i(qna - \omega t)} \quad (6-4)$$

其中 qna 表示第 n 个原子振动的位相因子。如果第 n' 个和第 n 个原子的位相因子之差 $(qn'a - qna)$ 为 $2\pi/q$ 的整数倍，即 $n'a - na = 2\pi s/q$ (s 为整数) 时

$$x_{n'} = A \cdot e^{i(qn'a - \omega t)} = A \cdot e^{i(qna - \omega t)} = x_n$$

换言之，当第 n' 个原子和第 n 个原子的距离 $(n'a - na)$ 为 $2\pi/q$ 的整数倍时，原子因振动而产生的位移相等。由此可见晶格中各个原子间的振动相互间都存在着固定的位相关系，也即在晶格中存在着角频率为 ω 的平面波，这种波称为格波。因为这里所讨论的是简谐近似，这时的格波显然是简谐平面波，如图 6-2

所示。格波的波长 $\lambda = 2\pi/q$ 。若令 n 代表沿格波传播方向的单位矢量，则 $q = n \frac{2\pi}{\lambda}$ ，这就是格波的波矢。波速（相速） $v_p = \omega/q$ 。将式（6-4）代入到运动方程组式（6-3）中，可得

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m} [1 - \cos(qa)] \quad (6-5)$$

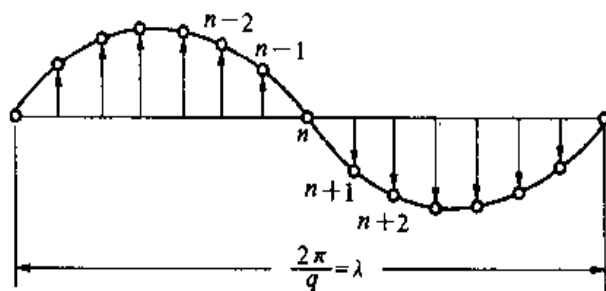


图 6-2 格波（纵坐标表示振动位移）

亦即

$$\omega = 2 \left(\frac{\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left| \sin \left(\frac{qa}{2} \right) \right| \quad (6-6)$$

由此看出, 格波的波速 v_p 一般是波长 λ 的函数。式 (6-5) 或式 (6-6) 代表一维格子中格波的色散关系。图 6-3 为式 (6-6) 所表示的 ω 与 q 的关系, 即是一维单原子格子的振动频谱, 其中取 qa 介于 $(-\pi, \pi)$ 之间, 也即 q 的取值范围是 $(-\pi/a, \pi/a)$, 其中 a 为这种格子的晶格常数。

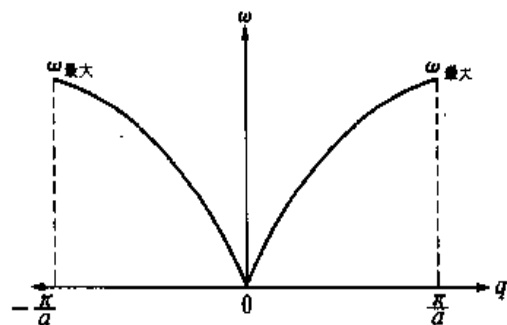


图 6-3 ω 与 q 的关系

当 q 很小至趋于 0 时, 也即波长很长时, $\sin(qa/2) \approx qa/2$, 这时波速 $v_p = a(\beta/m)^{1/2}$, 是常数。当 $\sin(qa/2) = \pm 1$ 时, ω 有最大值, $\omega_{\text{最大}} = 2(\beta/m)^{1/2}$, 如图 6-3 所示。

通过式 (6-5) 和式 (6-6) 就可以求出特定边界条件, 也即具有特定原子数的一维单原子晶格的振动频率。如原子质量为 $m = 8.35 \times 10^{-24} \text{ g}$ 的单原子晶格, 若恢复力常数 $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$, 则其振动频率求解如下:

首先利用周期性边界条件 $x_1 = x_{N+1}$, 并设 $N=5$, 据式 (6-4) 得到

$$A \cdot e^{i(qa-\omega t)} = A \cdot e^{i[q(5+1)a-\omega t]} = A \cdot e^{i(qa-\omega t)} \cdot e^{i(q5a)}$$

满足上式的条件是

$$e^{i(q5a)} = 1$$

即

$$5aq = 2\pi s$$

其中 s 为整数。注意格波波矢的取值范围为: $-\pi/a < q \leq \pi/a$, 于是有

$$-\frac{5}{2} < s \leq \frac{5}{2}$$

即 s 只能取 $-2, -1, 0, 1, 2$ 等 5 个值, 波矢 q 也只能取相应的 5 个值: $-\frac{4\pi}{5a}, -\frac{2\pi}{5a}, 0, \frac{2\pi}{5a}, \frac{4\pi}{5a}$ 。将 β, m 及各个 q 值代入式 (6-5) 或式 (6-6), 得到对应的各个角频率如下 (rad/s)

$$8.06 \times 10^{13}; \quad 4.99 \times 10^{13}; \quad 0; \quad 4.99 \times 10^{13}; \quad 8.06 \times 10^{13}$$

对于由两个不同原子组成的一维双原子链, 设相邻同种原子间的距离为 $2a$ ($2a$ 是这种复式格子的晶格常数), 如图 6-4 所示, 质量为 m 的原子位于 $\cdots 2n-1, 2n+1, 2n+3 \cdots$ 各点; 质量为 M 的原子位于 $\cdots 2n-2, 2n, 2n+2 \cdots$ 各点。类似于方程 (6-3) 得到

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} &= \beta(x_{2n+2} + x_{2n} - 2x_{2n+1}) \\ M \frac{d^2 x_{2n+2}}{dt^2} &= \beta(x_{2n+3} + x_{2n+1} - 2x_{2n+2}) \end{aligned} \right\} \quad (6-7)$$

这里设 $M > m$ 。与方程 (6-3) 类似, 方程组 (6-7) 的解也可以是角频率为 ω 的简谐振动

$$\left. \begin{aligned} x_{2n+1} &= A \cdot e^{i[q(2n+1)a - \omega t]} \\ x_{2n+2} &= A \cdot e^{i[q(2n+2)a - \omega t]} \end{aligned} \right\} \quad (6-8)$$

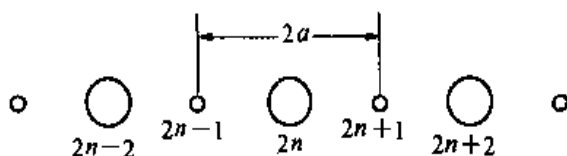


图 6-4 一维双原子复式格子

由于这里包含有两种不同原子, 它们的振动一般来说也是不同的。

将式 (6-8) 代入式 (6-7), 得

$$\left. \begin{aligned} -m\omega^2 A &= \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})B - 2\beta A \\ -M\omega^2 B &= \beta(e^{iqa} + e^{-iqa})A - 2\beta B \end{aligned} \right\} \quad (6-9)$$

上式又可改写为

$$\left. \begin{aligned} (2\beta - m\omega^2)A - (2\beta \cos qa)B &= 0 \\ -(2\beta \cos qa)A + (2\beta - M\omega^2)B &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-10)$$

若 A 、 B 有异于零的解, 则其系数行列式必须等于零, 即

$$\begin{vmatrix} 2\beta - m\omega^2 & -2\beta \cos qa \\ -2\beta \cos qa & 2\beta - M\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (6-11)$$

由此可以解得下述两个方程

$$\omega_1^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m + M) - [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \} \quad (6-12)$$

$$\omega_2^2 = \frac{\beta}{mM} \{ (m + M) + [m^2 + M^2 + 2mM \cos(2qa)]^{\frac{1}{2}} \} \quad (6-13)$$

可以看到, ω 与 q 之间存在着两种不同的色散关系, 即对一维复式格子, 可以存在两种独立的格波 (这一点是与前面讨论的一维单原子格子只能存在一种格波不同)。

取 $2qa$ 值介于 $(-\pi, \pi)$ 之间, 即 q 的取值范围为 $(-\pi/2a, \pi/2a)$, 其中 $2a$ 是这一复式格子的晶格常数。根据式 (6-12) 和式 (6-13), 有

ω_1 的最大值是

$$(\omega_1)_{\text{最大}} = \left(\frac{\beta}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} [(m + M) - (M - m)]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\beta}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-14)$$

ω_2 的最小值是

$$(\omega_2)_{\text{最小}} = \left(\frac{\beta}{mM} \right)^{\frac{1}{2}} [(m + M) + (M - m)]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\beta}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-15)$$

因为 $M > m$ ，从而 ω_2 的最小值比 ω_1 的最大值的最大值还要大。说明 ω_1 这支格波总比 ω_2 支的频率为低。实际上， ω_2 支的格波可以用光来激发，所以常称为光频支格波，简称光学波；而 ω_1 支则称为声频支格波，简称声学波，可用高频超声波激发。

声学波的频率 ω_1 在 $q = \pm \pi/2a$ 时有最大值为 $\left(\frac{2\beta}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$ ；当 $q \rightarrow 0$ 时 ω_1 有最小值为 0。而光学波的频率 ω_2 可以证明在 $q \rightarrow 0$ 时得最大值 $\left(\frac{2\beta}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}$ ，其中 $\mu = \frac{mM}{m+M}$ 是两种原子的折合质量；在 $q = \pm \pi/2a$ 时则有最小值为 $\left(\frac{2\beta}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$ 。由此可以得到一维双原子复式格子中声学波与光学波的色散曲线，如图 6-5 所示。

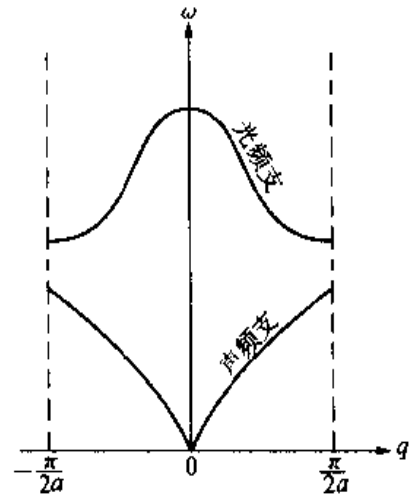


图 6-5 一维双原子复式格子的振动频谱

实际上，对于声学波，相邻原子都是沿着同一方向振动的（图 6-6），其振动位移概况如图 6-8 所示。当波长相当长时，声学波代表原胞质心的振动；而对于光学波，相邻两种不同原子的振动方向是相反的（图 6-7）。对波长很长的光学波（长光学波），原胞的质心保持不动，也即光学波是代表原胞中两个原子的相对振动。光学波的振动位移概况如图 6-9 所示。

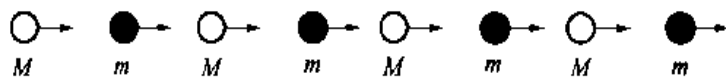


图 6-6 一维复式格子声学波的(离子)振动模式



图 6-7 一维复式格子光学波的(离子)振动模式

上述一维原子链上每个原子的运动，我们已经知道可以用式 (6-3) 和式 (6-7) 解得，但在实际晶体中原子不可能是无限的，也即不可能像上述推导一维原子链那样认为是无限的，实际晶体总有边界，这种边界对内部原子的振动状态总会有影响；在只有近邻作用时，最两端的两个原子只受到一个近邻的作用，因此它们也将有与其他原子形式不同的运动方程。虽然边界只是少数，但由于所有原子的方程都是联立的，具体解方程就变得十分复杂。为此，波恩—卡曼把边界对内部原子的影响考虑成一个周期性的边界条件，也即设想对

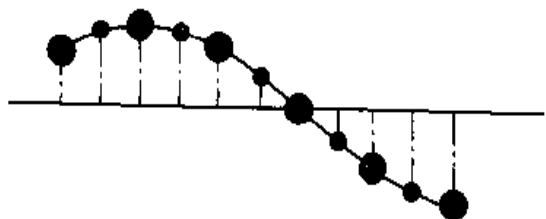


图 6-8 声学波示意图 (纵坐标代表振动位移)

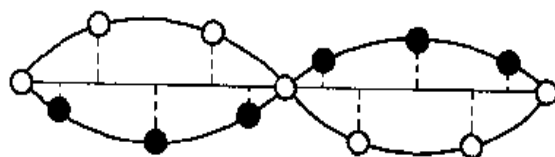


图 6-9 光学波示意图 (纵坐标代表振动位移)

一个由 N 个原胞组成的一维原子链, 其第一个原胞的原子应和第 $N+1$ 个原胞的原子振动情况相同。

对于一维单原子链, 有 $x = x_{N+1}$ 。再根据式 (6-4) 可以求出应满足的条件为

$$e^{iqNa} = 1 \quad (6-16)$$

要式 (6-16) 成立, 必须有

$$qNa = 2\pi l \quad (6-17)$$

其中 l 为整数。该式反映了晶格振动状态的波矢 q 只能取一些分立的值。因为 q 介于 $(-\pi/a, \pi/a)$, 所以 l 介于 $(-N/2, N/2)$ 。也即

$$-\frac{N}{2} < l \leq \frac{N}{2} \quad (6-18)$$

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a} \quad (6-19)$$

由此可知, l 只能取 N 个不同值, 因而 q 也只能取 N 个不同的值。

对于一维复式格子, 每个原胞含有两个不同的原子。根据周期性边界条件 $x_{2n+1} = x_{2(n+N)+1}$, 得到

$$e^{i2qNa} = 1 \quad \text{即} \quad 2qNa = 2\pi l \quad (l \text{ 为整数}) \quad (6-20)$$

关系, 式 (6-18) 同样适用, 而 q 限制在

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a} \quad (6-21)$$

所以, 一维复式格子的 q 也同样只能取 N 个不同的值。波矢 q 的数目亦即振动状态的数目, 等于原胞的数目。在波矢空间, 一维双原子复式格子的每一个可能的 q 所占据的线度为 π/Na 。这里对应于每个 q 值有两个不同的 ω , 一个是光学波角频率, 另一个是声学波角频率。因此对于一维双原子的复式格子, 角频率数为 $2N$, 可见格波数也为 $2N$ 。在一维双原子的复式格子中, 每个原胞有两个原子, 晶体的自由度是 $2N$, 这与晶格振动的频率数目正好相等。这些关系在三维晶格振动中也是适用的。

(二) 三维晶格的振动

双原子链的模型已较全面地表现了晶格振动的基本特征, 在此只简单地以对比双原子链的方法来说明三维晶格的振动。

考虑原胞含有 n 个原子的复式晶格, n 个原子的质量为 m_1, m_2, \dots, m_n 。原胞以 l (l_1, l_2, l_3) 标志, 表明它位于格点

$$\mathbf{R}(l) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (6-22)$$

原胞中各原子的位置用

$$\mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 1 \end{smallmatrix}\right), \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 2 \end{smallmatrix}\right), \dots, \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ n \end{smallmatrix}\right) \quad (6-23)$$

表示, 偏离格点的位移则写成

$$\mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 1 \end{smallmatrix}\right), \mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ 2 \end{smallmatrix}\right), \dots, \mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ n \end{smallmatrix}\right) \quad (6-24)$$

和双原子链的情形一样, 可以写出一个典型原胞中的运动方程

$$m_k u_a\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = \dots \quad (6-25)$$

其中 k 标明原胞中的各原子, 取值 $1, 2, \dots, n$ 。 a 代表原子的三个位移分量, 方程右端是原子位移的线性齐次函数。方程解的形式和一维完全相似, 可以写成

$$\mathbf{u}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) = \mathbf{A}_k e^{i[\boldsymbol{\alpha} - \mathbf{R}\left(\begin{smallmatrix} l \\ k \end{smallmatrix}\right) \cdot \mathbf{q}]} \quad (6-26)$$

指数函数表示各种原子的振动都具有共同的平面波的形式

$$e^{i(\boldsymbol{\alpha} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{x})} \quad (6-27)$$

其中 \mathbf{q} 是平面波的波数矢量 (\mathbf{q} 的方向指波传播方向); $\mathbf{A}_1 (A_{1x}, A_{1y}, A_{1z})$, $\mathbf{A}_2 (A_{2x}, A_{2y}, A_{2z})$, \dots 可以是复数, 表示各原子的位移分量的振幅和位相可以有区别。式 (6-26) 实际上表示了三维晶格格波的一般形式。

同样可以证明, 式 (6-26) 代入式 (6-25) 以后, 得到以 $A_{1x}, A_{1y}, A_{1z}, \dots, A_{nx}, A_{ny}, A_{nz}$ 为未知数的 $3n$ 个线性齐次联立方程

$$m_k \omega^2 A_{k\alpha} = \sum_{k'\beta} C_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} \mathbf{q} \\ k, k' \end{smallmatrix} \right) A_{k'\beta} \quad (6-28)$$

它的有解条件是 ω^2 的一个 $3n$ 次方程式, 从而给出了 $3n$ 个解 ω_j ($j=1, 2, \dots, 3n$)。具体分析证明, 当 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ 时, 有三个解 $\omega_j \propto q$, 而且对这三个解 A_1, A_2, \dots, A_n 趋于相同, 也就是说在长波极限整个原胞一齐移动。另外 $(3n-3)$ 个解的长波极限描述 n 个格子之间的相对振动, 并具有有限的振动频率。所以在三维晶格中, 对一定的波矢 \mathbf{q} , 有 3 支声学波, $(3n-3)$ 支光学波。声学波描述不同原胞之间的相对运动, 而光学波则描述同一原胞内各原子之间的相对运动。和前面一维情况所得的结果相同, 格波波矢 \mathbf{q} 的数目等于原胞数; 而独立振动频率数等于系统的自由度数。

(三) 晶格振动的长波分析

晶格振动反映了格点上原子的位移, 前面我们讨论这种振动时没有讨论原子的位移方

向, 实际上, 这种位移可以考虑有纵向振动和横向振动之分, 分别称为纵波和横波。图 6-8、图 6-9 所示的声学波和光学波如果考虑成晶体中实际原子振动时的移动位置, 则它们分别代表的都是横波的形式, 它们的振动频率分别以 ω_{TA} 和 ω_{TO} 表示, 而声学波和光学波的纵波振动形式则如图 6-6 和图 6-7 所示, 光学纵波和声学纵波的振动频率则分别以 ω_{LA} 和 ω_{LO} 表示。

晶格振动是晶体中诸原子(离子)集体地在作振动, 其结果表现为晶格中的格波。一般而言, 格波不一定是简谐的, 但可以展成为简谐平面波的线性迭加。当振动微弱时, 即相当于简谐近似的情况, 格波直接就是简谐波。这时, 格波之间的相互作用可以忽略, 从而可以认为它们的存在是相互独立的, 称为独立的模式。每一独立的模式对应一个振动态(q)。晶格的周期性又给予了格波以一定的边界条件(波恩—卡曼条件), 使得独立的模式亦即独立的振动态是分立的。因此, 我们可以用独立简谐振子的振动来表述格波的独立模式, 这就是声子概念的由来。声子就是晶格振动中的简谐振子的能量量子。晶格振动的总能量可以表述为独立简谐振子能量之和。

晶格的振动, 特别是 $q \rightarrow 0$ 的长波在许多实际问题中具有特别重要的作用, 例如若晶体由正负两种离子组成, 那么波长很长的光学波会使晶格中出现宏观的极化。实际上, 光学波和声学波的命名也主要是由于它们在长波极限的性质。

就声学波而言, 在长波极限的情形下, 根据式(6-12), 其角频率 ω_1 和波矢 q 的关系可以简化成

$$\omega_1 \approx \left(\frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} qa \quad (6-29)$$

而长声学波的波速 v_p 可表示为

$$v_p = \frac{\omega_1}{q} = \left(\frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} a \quad (6-30)$$

这和弹性波的相速度 $v_{\#}$ 是完全一样的。弹性波的相速度可表示如下

$$v_{\#} = \left(\frac{\text{弹性模量}}{\text{线密度}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left[\beta a / \left(\frac{m+M}{2a} \right) \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{2\beta}{m+M} \right)^{\frac{1}{2}} a \quad (6-31)$$

可见, 长声学波和弹性波完全一样。所以对长声学波, 晶格可以看作是连续介质。在三维晶体中, 三支声学波实际上与弹性波相合。

对光学波而言, 我们已经知道相邻的两种原子的振动方向相反(对于离子也一样)。当波长比原胞的尺度大得多时, 也即在长波近似情况下, 相邻的同一种离子的位移将趋于相同; 这样, 在半波长的范围内正离子向同一侧位移而负离子向另一侧位移使晶体出现宏观的极化, 所以长光学波又称为极化波。在光学波中, 位移与波矢相垂直的部分构成横波, 位移与波矢平行的部分构成纵波。极化所引起的宏观场是个纵向场, 它趋于减小纵向位移, 从而增加了纵向振动的恢复力, 因此提高了光学波的纵向频率 ω_{LO} 。长光学纵波的频率 ω_{LO} 恒大

于长光学横波的频率 ω_{TO} 。另一方面, 由于长光学波是极化波, 长光学波声子称为极化声子, 但只有长光学纵波伴随有宏观的极化电场, 所以, 极化声子应该主要是指纵光学声子 (LO)。长光学横波则具有电磁性, 因此, 长光学横波声子 (TO) 是电磁声子。长光学横波的电磁性可以和光场发生耦合, 这种电磁振荡耦合场具有很特殊的物理性质。

现在以金刚石为例, 具体讨论一下实际晶体的声学波和光学波的情况。金刚石是复式格子, 每一个原胞中有两个原子, 按照上面的讨论, 有三支声学波和三支光学波。对于某一传播方向, 频率 ω 和波矢 q 的关系曲线如图 6-10 所示。光学波的频率随 q 变化很小, 在实际计算中, 常常将其视为与波矢 q 无关的常数。在三支声学波中, 一支是纵波, 两支是横波。当 q 很小时, ω 与 q 成比例, 这时, 声学波与弹性波一样, 波速为常数, 而且就是弹性波的速度。

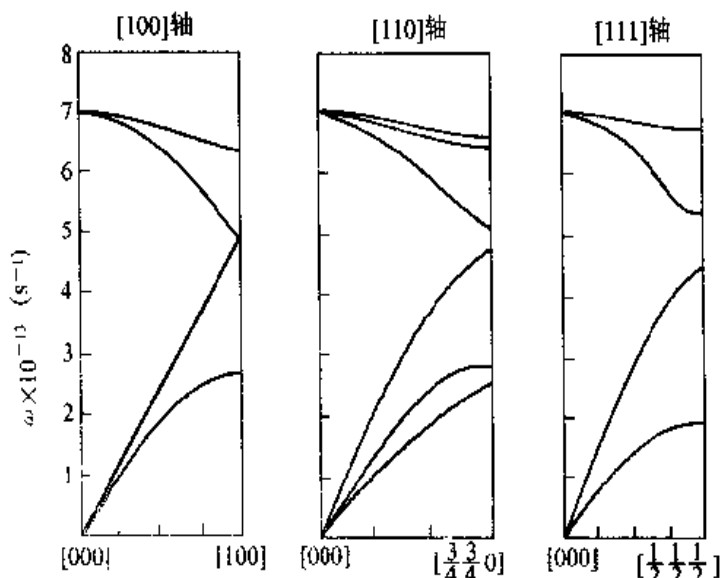


图 6-10 频率 ω 和波矢 q 的关系曲线
沿 $[100]$ 及 $[111]$ 轴两支横波简并
(图中横坐标以 $2\pi/l$ 为单位, 其中 l 代表有关轴向的格点间距)

利用声子的概念, 格波在晶体中传播受到散射的过程可以理解为

声子同晶体中的原子的碰撞; 电子波在晶体中被散射也可看作是由电子和声子的碰撞引起的。实践证明, 这样的概念是正确的, 而且这样的理解对于处理问题带来了很大的方便。光在晶体中的散射很大程度上也可看作是由于光子与声子的相互作用乃至强烈的耦合。

二、晶格振动与热过程

(一) 爱因斯坦和德拜比热理论

爱因斯坦理论和德拜理论在这里是针对体系热振动与比热的关系提出来的一种近似。为了了解体系的比热与原子热振动的关系, 我们首先从讨论振动格波的能量开始。

上一节中, 我们提到了晶格振动中的简谐振子的能量量子, 也即声子。从经典力学看, 晶格振动是一个典型的小振动理论问题。如果晶体包含 N 个原子, m_i 和 u_i (u_i, v_i, w_i) 分别表示它们的质量和偏离格点的位移矢量, 我们对 $3N$ 个变量

$$\sqrt{m_1} u_1; \quad \sqrt{m_1} v_1; \quad \sqrt{m_1} w_1; \quad \sqrt{m_2} u_2; \quad \sqrt{m_2} v_2; \quad \sqrt{m_2} w_2; \quad \cdots \quad (6-32)$$

通过一定的正交变换, 可以引入所谓简正坐标

$$Q_1, Q_2, \cdots, Q_{3N} \quad (6-33)$$

用这种坐标表示, 可使动能和势能分别化为一些平方项之和

$$T = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \cdots) \quad (6-34)$$

$$U = \frac{1}{2}(\omega_1^2 Q_1^2 + \omega_2^2 Q_2^2 + \cdots) \quad (6-35)$$

势能的系数为正值，这里写成 $\omega_1^2, \omega_2^2, \cdots$ ，表明原来原子在格点上是一稳定平衡的状态。于是，由动能和势能公式，可以得到晶格的总能量（亦即总哈密顿量）

$$H = \frac{1}{2}(P_1^2 + \omega_1^2 Q_1^2) + \frac{1}{2}(P_2^2 + \omega_2^2 Q_2^2) + \cdots \quad (6-36)$$

其中 $P_j = \dot{Q}_j$ ，表明各简正坐标描述独立的简谐振动； ω_j 是振动的圆频率。根据量子力学的方法，计算这一系列相互独立的简谐振子，各振子的能级具有量子力学中熟知的值

$$\left(n_j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_j \quad (n_j = \text{整数}) \quad (6-37)$$

把晶体看成一个热力学系统，各简正坐标 Q_j ($j=1, 2, \cdots, 3N$) 所代表的振子构成近独立的子系，利用波尔兹曼统计理论，可以直接写出在温度 T 时的统计平均能量

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\sum_{n_j} n_j \hbar\omega_j e^{-n_j \hbar\omega_j / kT}}{\sum_{n_j} e^{-n_j \hbar\omega_j / kT}} \quad (6-38)$$

令 $\alpha = 1/kT$ ，上式可以写成

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \sum_{n_j} e^{-n_j \alpha \hbar\omega_j} \quad (6-39)$$

对数中的连加式是一个几何级数，可以简单求和

$$\sum_{n_j} e^{-n_j \alpha \hbar\omega_j} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha \hbar\omega_j}} \quad (6-40)$$

代入式 (6-39) 得

$$E_j = \frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j / kT} - 1} \quad (6-41)$$

其中前一项为常数，一般称为 0 点能，在考虑热过程时，由于它和温度无关，常可略去；后一项代表平均热能。因此，对于一个系统的平均能量，可以写成

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} E_j = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{1}{2}\hbar\omega_j + \frac{\hbar\omega_j}{e^{\hbar\omega_j / kT} - 1} \right) \quad (6-42)$$

如果频率分布可以用一个积分函数表示，就可以把式中的累加号变为积分。设 $\rho(\omega)d\omega$ 表示角频率在 ω 和 $\omega + d\omega$ 之间的格波数，而且满足

$$\int_0^{\omega_m} \rho(\omega)d\omega = 3N \quad (6-43)$$

其中 ω_m 表示最大的角频率， $\rho(\omega)$ 是每单位频率间隔内的格波数，且设固体包含 N 个原子，平均能量可以写成

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_m} \left(\frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \right) \rho(\omega) d\omega \quad (6-44)$$

在热力学里, 已经知道, 固体的比热表示为

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (6-45)$$

一般情况下, 固体的内能应该包括晶格振动能量和电子运动能量, 在不同温度下, 晶格振动能量及电子运动能量的变化都对比热有贡献。当温度不太低时, 电子对比热的贡献远比晶格的贡献小, 因而一般可以略去。这时只需考虑式 (6-44) 给出的晶格振动能量, 所以比热 C_V 可以写成

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\omega_m} k \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \rho(\omega) d\omega \quad (6-46)$$

分析式 (6-46), 发现求比热的关键是如何求角频率的分布函数 $\rho(\omega)$ 。对于具体的晶体, $\rho(\omega)$ 的计算非常复杂。爱因斯坦模型和德拜模型对这种利用量子理论求比热的方法进行了简化。前者设晶体中所有的原子都以相同的频率振动, 而后者则以连续介质的弹性波来代表格波。

对于 N 个振子都以相同的频率振动的三维晶体, 晶体的平均能量为

$$\bar{E} = 3N \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} \quad (6-47)$$

而比热为

$$C_V = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \quad (6-48)$$

或

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E / T}}{(e^{\theta_E / T} - 1)^2} \quad (6-49)$$

式 (6-49) 中 $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$, θ_E 称为爱因斯坦温度。对于大多数固体, θ_E 在 100~300K 的范围内, 但也有高于或低于这个范围的。图 6-11 给出了金刚石的实验数据和爱因斯坦理论曲线的比较。

实际上, 式 (6-49) 在高温时满足熟知的杜隆—珀替定律, 与实验符合得很好, 有关系式

$$C_V = 3Nk \quad (6-50)$$

在低温时, 实验指出绝缘体的比热按 T^3 趋近于零; 导体的比热则按 T 趋近于零。

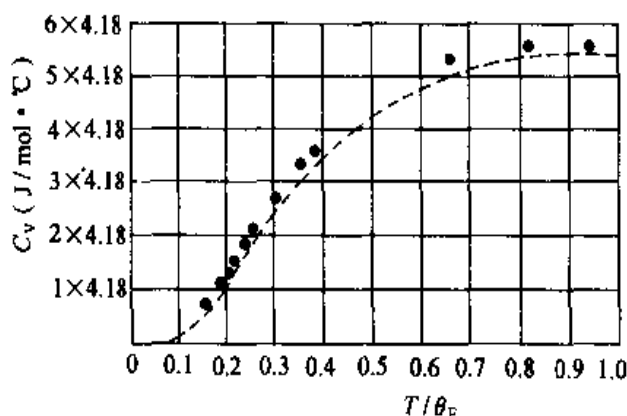


图 6-11 金刚石比热的实验值和爱因斯坦模型计算值的比较 (用 $\theta_E = 1320\text{K}$)

但当温度非常低时, 式 (6-49) 则变为

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{\theta_E/T} \quad (6-51)$$

式 (6-51) 得到的 C_V 值则比 T^3 更快地趋近于零, 和实验结果有很大差别。爱因斯坦把每个原子当作一个三维的独立简谐振子, 绕平衡点振动。但是, 如同上面看到的, 每个原子和它的邻近原子之间实际上是存在着联系的, 尤其是在低温下, 这种联系表现得更为显著。晶体内部原子是以格波的形式运动。这样看来, 爱因斯坦模型实质上是忽略了各格波的频率差别, 以为所有格波的频率同为 ω , 这个假设是过于简化了。特别对于那些长声学波, 其振动频率相当低, 即使在温度 $T \ll \theta_E$ 的情况下, 仍然有相当多的低频振动会被激发, 亦即比热不会像式 (6-51) 表示的那样较快地按照指数规律下降而趋近于零, 而只能缓慢地趋近于零。因而, 爱因斯坦模型常常用于描述声子谱的一部分, 特别是对光学声子的贡献。

根据爱因斯坦理论的分析, 可知在低温下只有频率较低的格波对比热才有重要贡献; 另一方面, 对于长声学波, 晶格又可以视为连续介质, 长声学波具有弹性波的性质。而德拜的比热模型正是把晶格看作是各向同性的连续介质, 把格波看作是弹性波进行处理的, 同时还假定纵的和横的弹性波的波速相等, 都是 v_p , 可以求出角频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的格波数, 并考虑到三种弹性波后有

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \omega^2 d\omega \quad (6-52)$$

式 (6-52) 中的 V 为晶体的体积。将式 (6-52) 代入式 (6-46) 可得

$$C_V = \frac{3}{2\pi^2} \frac{V}{v_p^3} \int_0^{\omega_m} k \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \omega^2 d\omega \quad (6-53)$$

由式 (6-43) 和式 (6-52) 可以得到

$$\omega_m = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p \quad (6-54)$$

令 $\frac{\hbar\omega}{kT} = x$ 和 $x_m = \frac{\hbar\omega_m}{kT} = \frac{\theta_D}{T}$, 据式 (6-53) 可以求出

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6-55)$$

上式在高温时, 即当 $T \gg \theta_D$ 时, 比热趋于经典极限。在极低温度下, 有

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (6-56)$$

可见比热和温度 T^3 成比例, 叫做德拜定律。温度越低, 德拜近似越好。因为在非常低的温度下, 只有长波的激发是主要的, 对于长波, 晶格是可以看作连续介质的。铝和铜的理论曲线和实验数据比较如图 6-12 所示。

作为一个实例, 若已知金刚石的弹性模量为 10^{12} N/m^2 , 密度为 3.5 g/cm^3 , 则可以计算

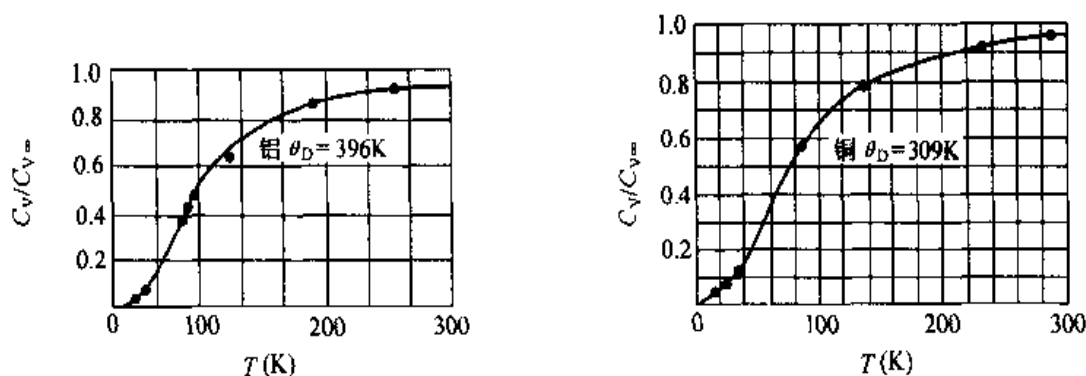


图 6-12 铝和铜比热的实验数据和德拜模型计算曲线的比较

金刚石的德拜温度 θ_D 如下:

按照德拜模型, 频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 之间的振动方式为式 (6-52) 所示。引入德拜温度 $\theta_D = \frac{\hbar\omega_m}{k}$, 并结合式 (6-54), 可以得到

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_p$$

在长波极限下, 波速 v_p 等于弹性波速度, 有

$$v_p = \sqrt{\frac{E}{d}}$$

其中, E 为弹性模量, d 为晶体密度。由于 $N/V = d/m$, 于是

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(6\pi^2 \frac{d}{m} \right)^{\frac{1}{3}} \sqrt{\frac{E}{d}}$$

其中 m 为碳原子的质量。代入下列数据: $\hbar = 1.05 \times 10^{-24} \text{ J/s}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $E = 1 \times 10^{12} \text{ N/m}^2$, $d = 3.5 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $m = 12 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 便可求得德拜温度 $\theta_D \approx 2700 \text{ K}$ 。

(二) 晶格的热膨胀

在简谐近似下, 晶格的原子振动可以描述成为一系列线性独立的谐振子。由于振动是线性独立的, 相应的振子之间不发生作用, 因而不能交换能量。这样, 在晶体中某种声子一旦被激发出来, 它的数目就一直保持不变, 它既不能把能量传递给其他频率的声子, 也不能使自己处于热平衡分布。

实际情况当然不是这样。原子间的相互作用力(恢复力)并非严格地与原子的位移成正比。当考虑到原子的相互作用势能表, 式 (6-1) 中 δ 的三次项和高次项, 则晶格的原子振动就不能描述成为一系列严格线性独立的谐振子。如果原子的位移还相当小, 式 (6-1) 中 δ 高次项与 δ^2 比较起来为一小量, 则可把这些 δ 高次项看成微扰项。由于微扰项的存在, 这些谐振子就不再是相互独立的, 而相互间要发生作用, 即声子与声子间将相互交换能量。这样, 如果开始时只存在某种频率的声子, 由于声子间的互作用, 这种频率的声子转换成另

一种频率的声子，即一种频率的声子要湮灭，而另一种频率的声子会产生。这样，经过一定的弛豫时间后，各种声子的分布就能达到热平衡，所以这些 δ 高次项亦即非简谐项，是使晶格振动达到热平衡的最主要原因。

两个声子通过非简谐项的作用，而产生第三个声子，这可看成是两个声子相互碰撞，最后变成第三个声子。亦即一个声子的存在将在晶体中引起周期性的弹性应变，由于非简谐项的影响，晶体的弹性模量不是常数，而受到弹性应变的调制，由于弹性模量的变化，将使第二个声子受到散射而产生第三个声子。声子间的相互作用，还必须遵守能量守恒定律和动量守恒定律。

如果晶体中的振动是严格的简谐振动，晶体将不会因受热而膨胀。如一维晶格双原子分子的情况如图 6-13 所示。假定左边的原子固定不动，而右边的原子可以自由地振动。如果势能曲线对原子的平衡位置对称，则当原子振动后，其平均位置将和振幅的大小无关；如果这种振动就是热振动，则两原子间的距离将和温度无关。实际上，两原子之间的相互作用势能曲线并不是严格的抛物线，而是不对称的复杂函数，如图 6-13 中的实曲线所示。平衡位置的左边较陡，右边较平滑，因此当原子振动后，随着振幅（或总能量）的增加，平均位置将向右边移动。例如，当振动的总能量为某一个 E_i 时，平均位置移至 p_i 。与各个能量相应的平均位置如图 6-13 中的 AB 曲线所示。物体的热膨胀就是由于势能曲线的这种不对称性所导致。

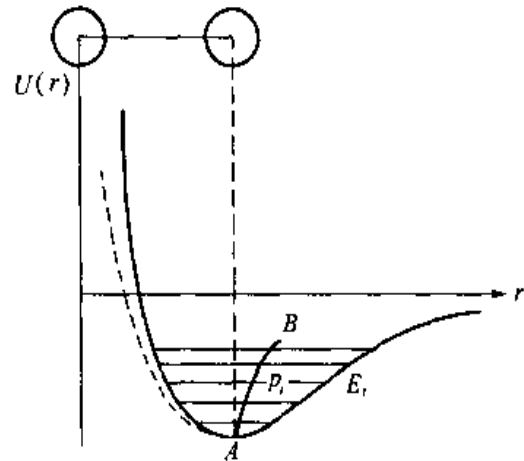


图 6-13 原子间相互作用势能曲线

平均位置向右边移动的距离可讨论如下。设 r_0 是原子的平衡位置， δ 是离开平衡位置的位移。把原子在 $r_0 + \delta$ 点的势能 $U(r_0 + \delta)$ 对平衡位置 r_0 按式 (6-1) 展开，其中第一项为常数，第二项为零。如果取 $U(r_0) = 0$ ，并且忽略 δ^3 以上各项，可以得到

$$U(r_0 + \delta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 \quad (6-57)$$

按波耳兹曼统计，平均位移 $\bar{\delta}$ 是

$$\bar{\delta} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-U/kT} d\delta}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} d\delta} \quad (6-58)$$

如果在势能的展开式中只保留 δ^2 项，即假定力是准弹性的，振动是简谐振动，则 $\bar{\delta} = 0$ ，即原子的平均位置和平衡位置相同，没有热膨胀现象发生。如果计入非对称项，则 $\bar{\delta} \neq 0$ ，设

δ 很小, 则式 (6-58) 的分子可证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta e^{-U/kT} d\delta = \frac{g}{kT} \left(\frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} \right) \left(\frac{kT}{f} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (6-59)$$

同时, 式 (6-58) 式的分母可证明为

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-U/kT} d\delta = \left(\frac{\pi kT}{f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-60)$$

所以有

$$\bar{\delta} = \frac{3}{4} \frac{g}{f^2} kT \quad (6-61)$$

上述各式中

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0}; \quad g = -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} \quad (6-62)$$

由此可以得到线性膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{\delta}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{kg}{f^2 r_0} \quad (6-63)$$

这是一个与温度无关的常数。显然, 如果计入展开式中的更高次项, 线性膨胀系数将和温度有关。

当两原子间的相互作用能关系式确定后, 即可直接求出线性膨胀系数 α 。例如, 设一维原子链中, 两原子间的相互作用能由下式表示

$$u(x) = u_0 \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$$

其中 x 为相邻原子间距。考虑在 x_0 处有平衡条件 $du(x)/dx = 0$, 再利用式 (6-62), 可以得到

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right)_{r_0} = \frac{36}{\sigma^2} u_0; \quad g = -\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 U}{\partial r^3} \right)_{r_0} = \frac{252}{\sigma^3} u_0$$

将上式代入式 (6-63), 有

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{k \cdot g}{f^2 \cdot x_0} = \frac{7}{48} \frac{k}{u_0}$$

(三) 晶格的热传导

如果晶体内存在温度梯度 $\frac{dT}{dx}$, 则在晶体内将有能流密度 Q (单位时间内通过单位面积的热能) 流过

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (6-64)$$

其中 κ 是晶体的热导系数。

如果不考虑电子对热传导的贡献, 则晶体中的热传导主要依靠声子来完成。设晶体的单

位体积热容量为 C ，晶体的一端温度为 T_1 ，另一端温度为 T_2 。温度高的那一端，晶体的晶格振动将具有较多的振动模式和较大的振动幅度，亦即较多的声子被激发，具有较多的声子数。当这些格波传至晶体的另一端，使那里的晶格振动趋于具有同样多的振动模式和幅度，这样就把热量从晶体一端传到另一端。如果晶格振动间亦即声子间不存在相互作用，则热导系数 κ 将为无穷大，即在晶体间不能存在温度梯度。实际上，声子间存在相互作用，当它们从一端移向另一端时，相互间会发生碰撞，也会与晶体中的缺陷发生碰撞，因此声子在晶体中移动时，有一个自由路程 l ，这是在两次碰撞之间声子所走过的路程。假设晶体内存在温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ ，则在晶体中距离相差 l 的两个区域间的温度差 ΔT 可写成

$$\Delta T = - \frac{dT}{dx} l \quad (6-65)$$

声子移动 l 后，把热量 $C\Delta T$ 从距离 l 的一端携带到另一端。若声子在晶体中沿 x 方向的移动速率为 v_x ，则单位时间内通过单位面积的热量，即热能流密度 Q 可表示成

$$Q = C\Delta T v_x \quad (6-66)$$

将式 (6-65) 代入式 (6-66)，则

$$Q = - C v_x \frac{dT}{dx} l \quad (6-67)$$

而自由路程 l 可表示成

$$l = \tau v_x \quad (6-68)$$

其中 τ 代表声子两次碰撞间相隔的时间，把上式代入式 (6-67) 得

$$Q = - C v_x^2 \tau \frac{dT}{dx} \quad (6-69)$$

这里 v_x^2 应是对所有声子的平均值，由能量均分定理可知

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (6-70)$$

因此式 (6-69) 可表示成

$$Q = - \frac{1}{3} C \overline{v} l \frac{dT}{dx} \quad (6-71)$$

其中 \overline{v} 代表声子的平均速率， l 代表声子的平均自由程。将式 (6-71) 与式 (6-64) 相比较，热导系数 κ 可写成

$$\kappa = - \frac{1}{3} C \overline{v} l \quad (6-72)$$

这和气体的热导系数形式上是一样的。

式 (6-72) 中，声子的平均自由程 l 在高温下主要由它们的碰撞过程决定。计入原子间相互作用的非简谐项，可以从理论上导出在高温下 $l \propto T^{-1}$ ，而在低温下 $l \propto e^{B/T}$ 。因此从式 (6-72) 可以看到，当 $T \rightarrow 0$ K 时，热导系数 κ 将趋向无穷大。从物理意义上讲，这是

可以理解的, 因为当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时, 声子数将变得非常少, 声子间相互碰撞的几率当然也变得非常小, 即 l 变得非常大, 因而热导系数趋向于无穷大。但是, 实际上当 $T \rightarrow 0 \text{ K}$ 时, 热导系数并不会趋向无穷大, 因为还必须考虑晶体内的杂质、缺陷对声子的散射作用, 所以并不会变得非常大; 对于非常完整的晶体如果不存在任何杂质和缺陷, 那么声子的平均自由程 l 将由晶体的几何线度所决定, 在这种情形下, 式 (6-72) 变成

$$\kappa = -\frac{1}{3} C \bar{v} L \quad (6-73)$$

此处 L 是晶体的线度尺寸, 是一个常数, 因此这时 κ 与温度的关系主要决定于热容量 C 对温度的关系, 在前一节中已经知道在低温下, $C \propto T^3$, 所以在低温下, 晶体的热导将按 T^3 变化。

第二节 晶体中的电子运动与能带理论

一、一维周期场中的电子运动与能带

通过最简单的一维模型的讨论, 可以使我们了解, 在周期场中运动的电子的波函数以及能级分布的一些最基本的特点。

在量子力学中我们已经知道, 自由电子的运动方程可以用薛定谔方程来表示, 对于一维的情况, 有

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = E \varphi(x)$$

其中 $V(x)$ 为晶格势场, m 是电子的质量, $\varphi(x)$ 为波函数。如图 6-14 所示, 上部表示一个孤立原子的势场, 下部表示原子等距排列成为一维晶格后各原子势场 (虚线) 叠加形成的势场 (实线)。晶格势场的特点是它的周期性

$$V(x + na) = V(x) \quad (6-74)$$

图中 E_0 表示在孤立原子中的束缚能级。根据量子力学隧道效应, 形成晶格后, 电子将能穿透到其他原子而不再束缚于一个原子。图中能量 E 超过势垒, 可见, 电子可以相当自由地在整个固体内运动。在这种情形下, 作为零级近似, 可以用场的平均值 \bar{V} 代替 $V(x)$ 。 $[V(x) - \bar{V}]$ 代表场在平均场上的周期起伏, 可以作为微扰来处理。

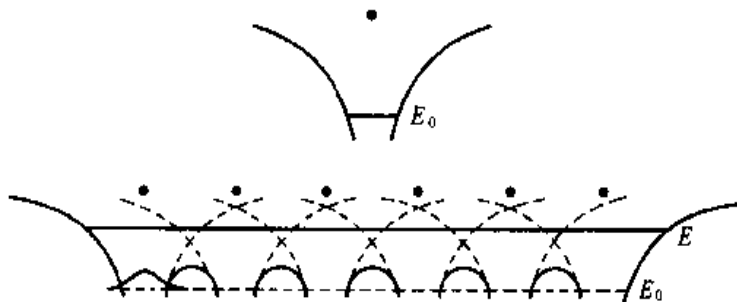


图 6-14 一维周期场

零级近似的波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}(x) \right] \varphi^0(x) = E^0 \varphi^0(x) \quad (6-75)$$

它的解是熟知的，便是恒定场 \bar{V} 自由粒子的解

$$\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}; \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6-76)$$

它表示波矢为 k 的德布罗意波， $\hbar k$ 为相应的电子动量。

上式在归一化因子中引入晶格长度

$$L = Na \quad (6-77)$$

N 为原胞的数目， a 是晶格常数（原子间距）。如果是无穷晶格，任何波矢都是可以的。但是对子有限长度的晶格，必须考虑边界条件。可以和讨论晶格振动时一样，引入波恩—卡曼条件得到 $kNa = 2\pi l$ (l 为整数)。即 k 只能取下列值

$$k = \frac{2\pi l}{Na} \quad (6-78)$$

可以证明，波函数满足正交归一化条件

$$\int_0^L \varphi_k^{0*} \varphi_k^0 dx = \delta_{kk'} \quad (6-79)$$

其中 φ_k^{0*} 是 φ_k^0 的共轭复数。

考虑到周期势场中微扰项的存在，可将 $V(x)$ 用傅立叶级数展开为

$$V(x) = \bar{V} + \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi n x}{a}} \quad (6-80)$$

其中右边第二项代表势能偏离平均值的部分，它随 x 的坐标变化而周期变化，变化周期为 a 。这一项比 \bar{V} 小，可以当作微扰项。这时，其一级微扰能量为

$$E_k^{(1)} = \int_0^L \varphi_k^{0*}(x) \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi n x}{a}} \varphi_k^0(x) dx = 0 \quad (6-81)$$

二级微扰能量为

$$E_k^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{2m |V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (6-82)$$

根据 $E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$ ，计入微扰后，电子波函数可写成

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u(x) \quad (6-83)$$

其中

$$u(x) = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2m V_n^* e^{-i \frac{2\pi n x}{a}}}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2} \quad (6-84)$$

式 (6-76) 的结果实际上是在式 (6-82) 小到可以忽略时的情况。当 $k = \pi n/a$ 时，式

(6-82)趋于无穷大,实际上在波矢接近该值时,式(6-82)的值已经变得非常大了,显然这种计算方法就不适用了。

考虑周期函数 $u(x)$,这种波函数由两部分迭加而成,第一部分是波矢为 k 的前进平面波,第二部分是该平面波受周期势场作用而产生的散射波。一般情况下,各原子所产生的散射波的位相之间没有什么关系,彼此互相抵消,周期势场对平面波影响不大,散射波中各成分的振幅较小。而在波矢接近 $\pi n/a$ 值时,实际是由于两个相邻原子的反射波相位相同,使前进平面波受到很大干涉,因而,这时需要用简并微扰处理。零级近似波函数应该是前进平面波 $\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx}$ 和反射波 $\varphi_{k'}^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x}$ 两者的线性组合

$$\Psi^0 = A\varphi_k^0 + B\varphi_{k'}^0 = A \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} + B \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ik'x} \quad (6-85)$$

可以解出

$$E = T_n(1 + \delta^2) \pm \sqrt{|V_n|^2 + 4T_n^2\delta^2} \quad (6-86)$$

其中 $T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ 。 δ 为一个小量,表示偏离 $k = n\pi/a$ 的程度,即考虑下述情况

$$k = \frac{n\pi}{a}(1 + \delta) \quad \text{及} \quad k' = -\frac{n\pi}{a}(1 - \delta)$$

将式(6-86)的根式用二项式定理展开并保留到 δ^2 项,得

$$\left. \begin{aligned} E_+ &= T_n + |V_n| + T_n \left(1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \delta^2 \\ E_- &= T_n - |V_n| - T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \delta^2 \end{aligned} \right\} \quad (6-87)$$

式中假定 $T_n\delta \ll |V_n| < T_n$ 。分析该式可见,若 δ 为零时,原来能量都等于 T_n 的两个状态,

$k = \frac{n\pi}{a}$ 及 $k' = -\frac{n\pi}{a}$,由于波的相互作用很强,变成两个能量不同的状态,其能量宽度为

$$E_g = 2|V_n| \quad (6-88)$$

电子的能量是不能处在这个能量范围内的。所以,这个能量范围被称为禁带。在离 k 和 k' 较远的波矢,电子能量与自由电子的能量相似,满足式(6-76)。图6-15为近自由电子模型的能量-波矢关系图,其中给出了不同 n 取值时的禁带 $E_g = 2|V_n|$ 的情况。对应于自由电子近似,即零级近似的情况,有相应的能量-波矢关系如图6-16所示。图6-15表示的是按 $2\pi/a$ 为周期在 k 空间拓展后 $E(k)$ 的完整图象,对应图6-16的自由电子模型,在图6-15中的相应能量波矢曲线是图中中间部分用粗线表示的那些。在图6-15中,实线代表的 $E-k$ 关系分成许多区域,波矢介于 $-\pi/a$ 到 π/a 之间的区域称为第一个布里渊区;波矢介于 $-2\pi/a$ 到 $-\pi/a$,以及 π/a 到 $2\pi/a$ 之间的区域称为第二个布里渊区,其余类推。对于任何能带均可在 $-\pi/a$ 到 π/a 的波矢范围内表达。这个区间称为简约布里渊区。在简约布里渊区内

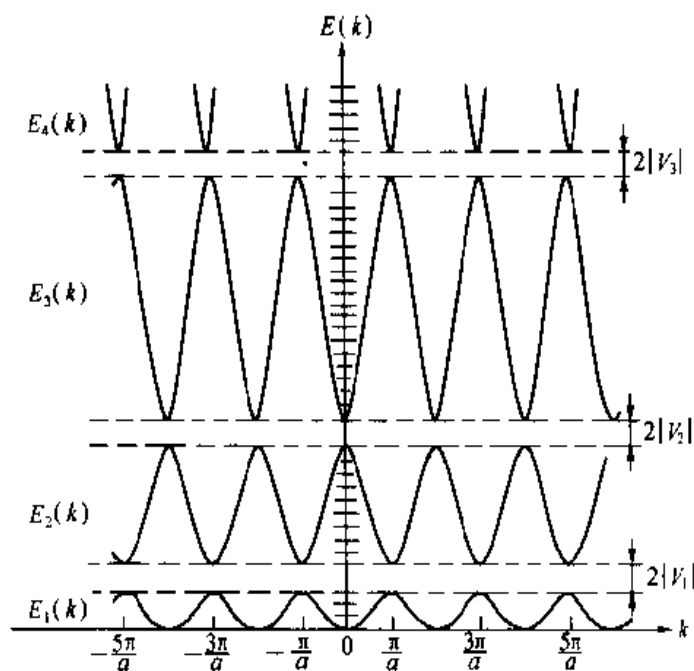


图 6-15 近自由电子模型的能量-波矢关系

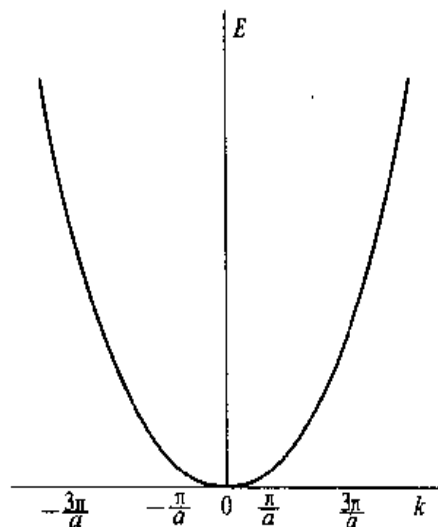


图 6-16 自由电子模型的能量-波矢关系

$E-k$ 关系是多值函数, 记为 $E_s(k)$, 其中 s 是能带的编号。在 k 空间每个波矢占有的线度是 $2\pi/Na$ 。这里 N 是晶体的原胞数, 而简约布里渊区在 k 空间的线度为 $2\pi/a$, 因而简约布里渊区中含有 $(2\pi/a) / \frac{2\pi}{Na} = N$ 个简约波矢。每个能带有 N 个简约波矢标志的能态, 计入自旋后, 每个能带可容纳 $2N$ 个电子。例如每个原胞只有一个价电子的情形, 能带中只有一半的能态被电子占据, 另一半状态是空的。

二、三维周期场中的电子运动与能带

三维情况下, 与上节所述完全相似, 波动方程可以写成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right] \varphi = E\varphi \quad (6-89)$$

其中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $V(\mathbf{x})$ 是具有晶格周期性的势场, 并且有

$$V(\mathbf{x} + \mathbf{R}_m) = V(\mathbf{x}) \quad (6-90)$$

式中 \mathbf{R}_m 表示布拉菲格子的格矢量, 有

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \quad (6-91)$$

作为零级近似, 与一维情况相似, 波函数可以取为波矢为 k 的德布罗意波

$$\varphi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \quad (6-92)$$

其中设晶体的体积为 V 。

设晶体是规则的平行六面体，它的棱沿着 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 三个基矢方向，边长分别为 $N_1\mathbf{a}_1, N_2\mathbf{a}_2, N_3\mathbf{a}_3$ 。显然，晶体共含 $N = N_1N_2N_3$ 个原胞，其体积为

$$V = Nv_0 = N_1N_2N_3v_0 \quad (6-93)$$

v_0 表示原胞体积。解三维波函数时，一般采用的边界条件，是一维波恩—卡曼条件的推广，即

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\mathbf{x} + N_1\mathbf{a}_1) &= \varphi(\mathbf{x}) \\ \varphi(\mathbf{x} + N_2\mathbf{a}_2) &= \varphi(\mathbf{x}) \\ \varphi(\mathbf{x} + N_3\mathbf{a}_3) &= \varphi(\mathbf{x}) \end{aligned} \right\} \quad (6-94)$$

亦即波函数在相对的两个边界面对应点上相等。在用于波函数式 (6-92) 时要求

$$\begin{cases} N_1\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi l_1 \\ N_2\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi l_2 \\ N_3\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3 = 2\pi l_3 \end{cases} \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数}) \quad (6-95)$$

定义基矢为 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 的矢量所处的空间为坐标空间，也称之为正格子，那么它还存在着相应的倒格矢，倒格矢所在的空间有时称之为状态空间。对应该倒格矢的基矢为

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_0} \\ \mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_0} \\ \mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_0} \end{aligned} \quad (6-96)$$

它们满足关系式

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \begin{cases} = 2\pi & (i = j) \\ = 0 & (i \neq j) \end{cases} \quad (6-97)$$

在倒格子空间中，并考虑周期性边界条件，波矢 \mathbf{k} 可以写成

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1}\mathbf{a}_1 + \frac{l_2}{N_2}\mathbf{a}_2 + \frac{l_3}{N_3}\mathbf{a}_3 \quad (6-98)$$

可以确定 l 的范围为 $-\frac{N_j}{2} < l_j \leq \frac{N_j}{2}$ ；波矢 \mathbf{k} 相应的范围是 $-\frac{\mathbf{b}_j}{2} < \mathbf{k} \leq \frac{\mathbf{b}_j}{2}$ ，其中 $j = 1, 2, 3$ 。此范围在倒格子空间是倒格基矢的垂直平分面围成的多面体，为简约布里渊区（即第一布里渊区），它的体积是

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} \quad (6-99)$$

可见它等于倒格子原胞的体积，其中含有的波矢的数目正好等于晶体的原胞数目 N ，且波矢 \mathbf{k} 代表的点是均匀分布的，每个代表点所占体积为 $(2\pi)^3/Nv_0$ 。

三维晶体中的体心立方格子，其三个基矢为（注意：这里的 \mathbf{k} 代表 oz 轴的单位矢量）

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{2}(-i + j + k) \\ a_2 &= \frac{a}{2}(i - j + k) \\ a_3 &= \frac{a}{2}(i + j - k) \end{aligned} \right\} \quad (6-100)$$

其倒格矢的基矢为

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(j + k); \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(i + k); \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(i + j) \quad (6-101)$$

倒格矢

$$K_n = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 = \frac{2\pi}{a}[(n_2 + n_3)i + (n_1 + n_3)j + (n_1 + n_2)k]$$

实际上, 体心立方的倒格子是面心立方, 离原点最近的有十二个倒格点, 相应的倒格矢长度为

$$K_{(n_1, n_2, n_3)} = \frac{\sqrt{2}}{a} 2\pi$$

十二个倒格矢的中垂面围成菱形十二面体, 如图 6-17 所示, 其体积正好是倒格子原胞的大小。通常布里渊区中某些对称点和若干对称轴上的点的能量较易计算, 这些点的常用符号如下所示:

符 号	Γ	H	P	N	Δ	Σ	λ
波矢 k	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	$\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$ ($0 < \delta < 1$)	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, \sigma, 0)$ ($0 < \sigma < \frac{1}{2}$)	$\frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$ ($0 < \lambda < \frac{1}{2}$)

对于面心立方格子同样可以推出布里渊区。面心立方格子的基矢是

$$a_1 = \frac{a}{2}(j + k); \quad a_2 = \frac{a}{2}(i + k); \quad a_3 = \frac{a}{2}(i + j) \quad (6-102)$$

它的倒格子基矢是

$$b_1 = \frac{2\pi}{a}(-i + j + k); \quad b_2 = \frac{2\pi}{a}(i - j + k); \quad b_3 = \frac{2\pi}{a}(i + j - k) \quad (6-103)$$

倒格矢

$$\begin{aligned} K_n &= n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \\ &= \frac{2\pi}{a}[(-n_1 + n_2 + n_3)i + (n_1 - n_2 + n_3)j + (n_1 + n_2 - n_3)k] \end{aligned}$$

面心立方的倒格子是体心立方, 离原点最近的倒格点有八个, 相应倒格矢的长度为

$$\mathbf{K}_{(n_1, n_2, n_3)} = \frac{\sqrt{3}}{a} 2\pi$$

它们与原点连线的中垂面围成一个八面体，这个八面体的六个锥顶被第二布里渊区截掉后形成一个十四面体，这就是面心立方格子的第一布里渊区，它的体积正好等于该倒格子原胞的体积。该布里渊区如图 6-18 所示，布里渊区的一些对称点及其常用符号如下所示：

符 号	Γ	X	K	L	Δ	Σ	λ
波矢 k	$\frac{2\pi}{a}(0,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}(1,0,0)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0\right)$	$\frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\frac{2\pi}{a}(\delta, 0, 0)$ ($0 < \delta < 1$)	$\frac{2\pi}{a}(\sigma, \sigma, 0)$ ($0 < \sigma < \frac{3}{4}$)	$\frac{2\pi}{a}(\lambda, \lambda, \lambda)$ ($0 < \lambda < \frac{1}{2}$)

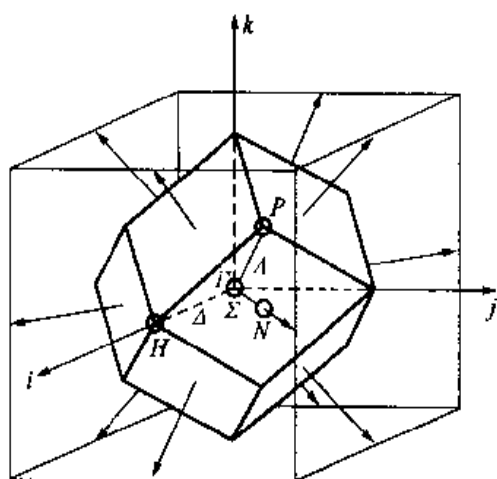


图 6-17 体心立方格子的布里渊区

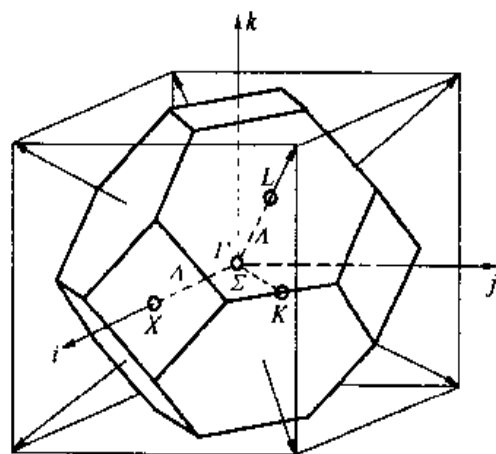


图 6-18 面心立方格子的布里渊区

三维和一维的情况有一个重要的区别，不同能带在能量上不一定分隔开，面可以发生能带之间的交叠。在图 6-19 (a) 中，B 表示第二区能量最低的点，A 是与 B 相邻而在第一区的点，它的能量和 B 点是断开的。图 6-19 (b) 表示从 O 到 A，B 联线上各点的能量，在 A、B 间是断开的。C 点表示第一区能量最高的点，图 6-19 (c) 表示沿 OC 各点的能量，如果像图示的情形，C 点能量高于 B 点，则显然两个带在能量上将发生交叠，如图 6-19 (d) 所示。另一方面，由于三维晶体在各个方向上的能量随该方向波矢的变化规律可以是不一样的，因面对实际晶体而言，真正的禁带出现时也不一定就是某一方向布里渊区边界上能量被分隔开的宽度，实际的禁带宽度可能是几个方向上的禁带宽度共同决定的。如图 6-20 所示是通过正交平面波方法计算的锗和硅的能带结构，分别计算了两个方向 Δ 和 Λ 上的能量变化情况。从图中可以看出锗的禁带宽度是由布里渊区中心点的能量与布里渊区界面的六角形中心点 (L 点) 的能量差决定的；而硅晶体的禁带宽度则是由布里渊区中心点 (Γ 点) 的能量与布里渊区正方形界的中心点 (X 点) 的能量差决定的。

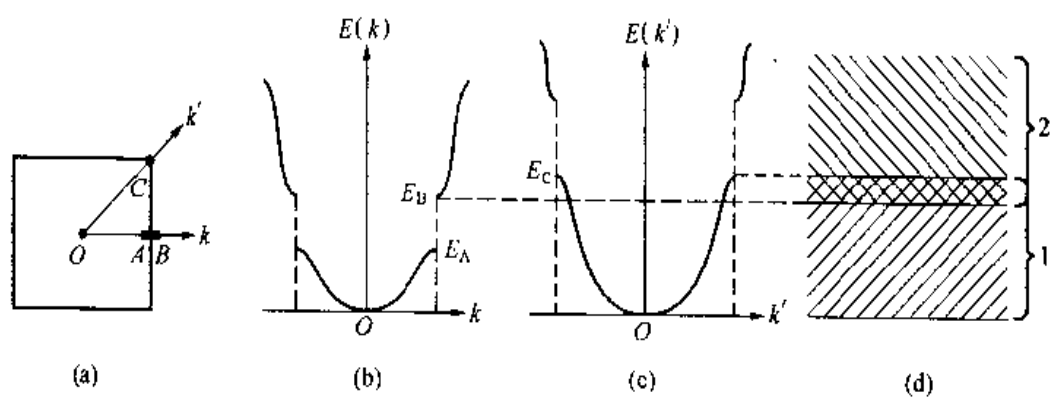


图 6-19 能带间的交叠

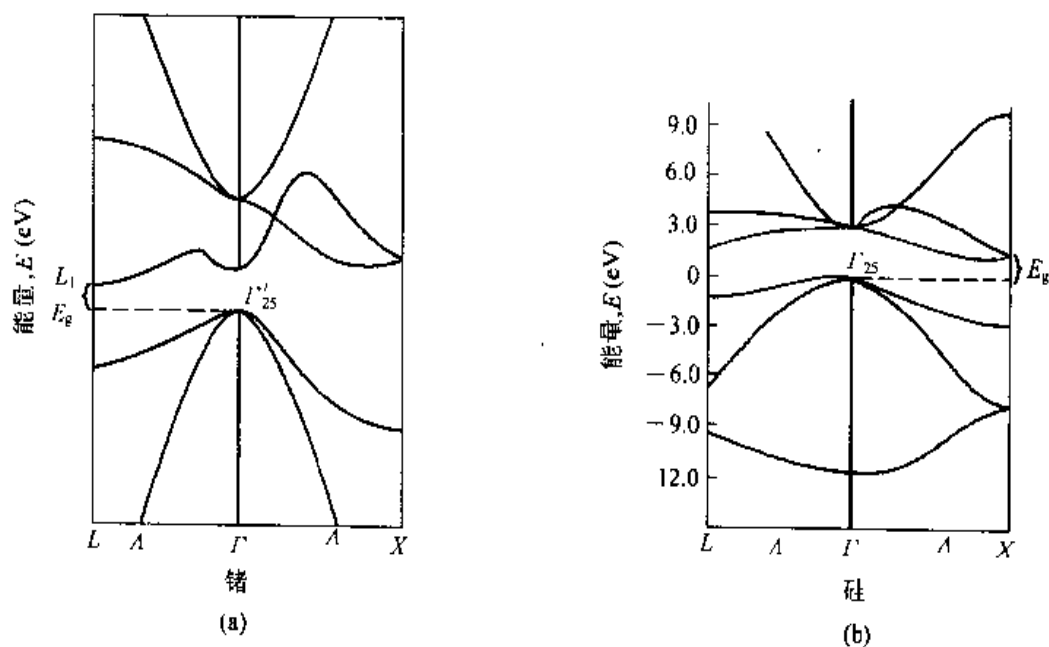


图 6-20 锗和硅的能带

三、电子运动的速度与加速度

在一维运动情况下，晶体电子的运动速度，即其群速度，经量子论的计算为

$$v = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(E/\hbar)}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-104)$$

故在状态为 k 的电子所贡献的电流为

$$i = -ev = -\frac{e}{\hbar} \frac{dE}{dk} \quad (6-105)$$

在三维运动的情况下

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}; \quad v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_y}; \quad v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_z}$$

故有

$$v = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(k) \quad (6-106)$$

$$i = -ev = -\frac{e}{\hbar} \nabla_k E(k) \quad (6-107)$$

对完全自由的电子，在一维运动的情形下，我们有

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \therefore v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \quad (6-108)$$

若 E 与 k_x 的关系如图 6-21 (a) 所示，则 v_x 与 k_x 的关系由图 6-21 (b) 所示，在能带的底部，电子的平均速度为 0，因为这时 $dE/dk = 0$ 。

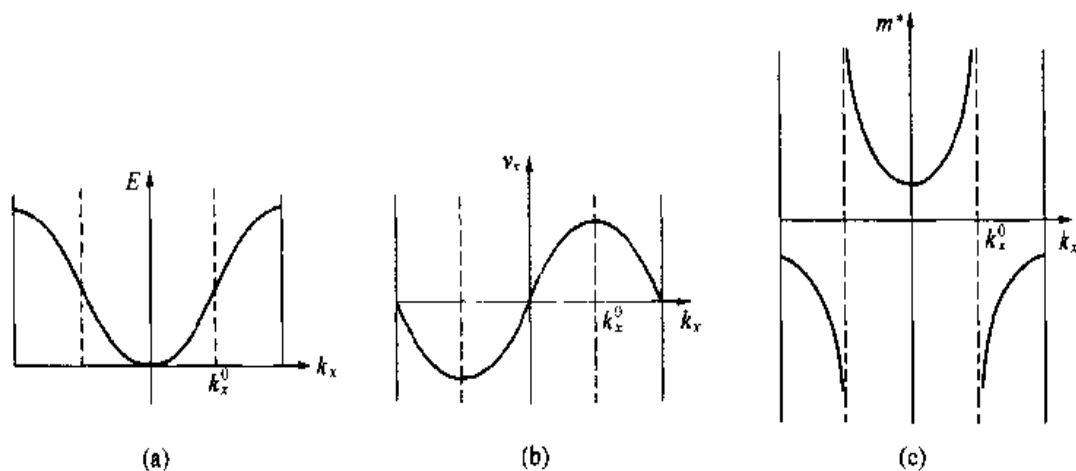


图 6-21 能量、速度、有效质量与 k_x 的关系

在外力 F_x 的作用下，对晶体电子的加速度，按照力学原理，在 dt 时间内电子获得的能量 dE 等于外力所作的功，即

$$dE = F_x v_x dt \quad \text{或} \quad \frac{dE}{dt} = F_x v_x = F_x \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

然而，电子的加速度

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk_x} \left(\frac{dE}{dt} \right) \quad (6-109)$$

将 $\frac{dE}{dt}$ 的表达式代入上式，得

$$\frac{dv_x}{dt} = F_x \frac{d}{dk_x} \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} F_x \quad (6-110)$$

同牛顿定律比较，可以确定电子的有效质量 m^* 满足下述关系式

$$m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \right)^{-1}$$

这由 $E-k$ 函数的二阶导数决定。前面已经讨论过电子波在波矢 $k_0 = \frac{n\pi}{a}$ 时发生布拉格全反射，才导致禁带宽度的出现。在能量较高的能带，可以算出电子的有效质量为正值，而在该能带底部的电子有效质量可以表示为

$$m_{\text{底}}^* = \frac{m}{2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |V_n|} \quad (6-111)$$

能带底部的电子好像是一个具有质量为 $m_{\text{底}}^*$ 的电子。而对于能量较低的那个能带，可以算出电子的有效质量为负值，该能带顶部的电子有效质量可以表示为

$$m_{\text{顶}}^* = \frac{m}{2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - |V_n| - 1} \quad (6-112)$$

这说明在能带顶部，电子的运动好像是具有负质量 $m_{\text{顶}}^*$ 的自由电子，有负有效质量的电子相当于一个带正电荷的质点。图 6-21 (c) 示出了电子有效质量与 k_x 的关系。

晶体中电子的有效质量 m^* 不同于自由电子的质量 m ，这是因为计入了周期场的影响，而这种影响主要通过布拉格反射的形式在电子和晶格之间交换动量。在有效质量 $m^* > 0$ 的情况，电子从外力场 F_x 获得的动量多于电子交给晶格的动量；在有效质量 $m^* < 0$ 的情况，电子从外场中得到的动量比它交给晶格的动量少。

四、电子导电与能带模型

固体能带理论的一个主要贡献是成功地说明为什么有些晶体是导体，有些却是绝缘体或半导体。

可以知道能带中电子的能量 E 是波矢 k_x 的函数，且是偶函数。而速度 v 则是 k_x 的奇函数。在没有外电场时，在一定的温度下，电子占据某个状态的几率只同该状态的能量 E 有关。既然 $E_s(k_x)$ 是 k_x 的偶函数，电子占有 k_x 状态的几率等于它占有 $-k_x$ 状态的几率，因此在这两个状态的电子电流互相抵消，晶体中总的电流为零，如图 6-22 所示。若有外电场存在，充满了电子的能带和不满的能带对电流的贡献有很大差别。在外力 F_x 作用下，电子能量的增加可写成

$$\frac{dE}{dk_x} \Delta k_x = F_x v_x \Delta t \quad (6-113)$$

有

$$\hbar \Delta k_x = F_x \Delta t \quad \text{或} \quad \frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_x \quad (6-114)$$

前已指出，状态在布里渊区内的分布是均匀的。在满带的情况，虽有电场存在，但由于没有其他空能级，所以电子不可能在此能带中有任何转移，在这个意义上可以认为所有的电

子都被束缚着，不能改变它的电子态，不能使电子的运动趋向于一个优势的方向，而产生电流，即电子没有导电的作用。相反，如果一个不满的带，由于电场的作用，电子在布里渊区中的分布不再是对称的。如图 6-23 所示，此时向电场相反方运动的电子比较多，两个相反速度的波矢状态中电子的数量不同，所以总的电流不是零。因此在电场作用之下，如果能带不满，则在晶体中有电流。即在不满的能带中，由于电子的运动，可以产生电流。

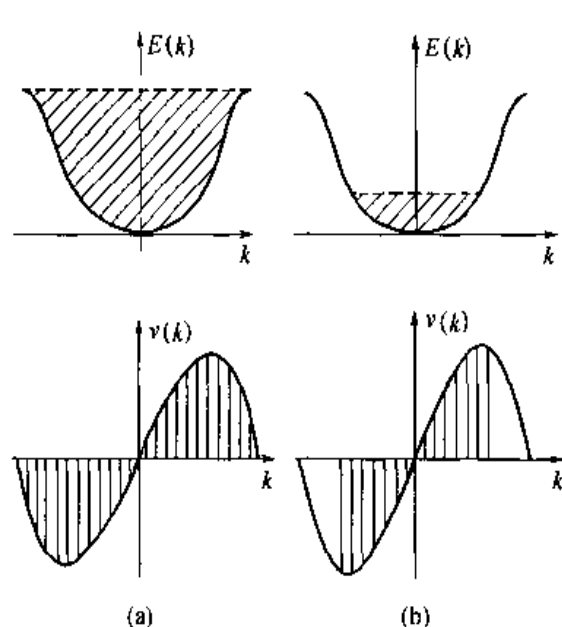


图 6-22 无外场时晶体电子的能量 $E(k)$ 和速度 $v(k)$ 示意图 (划线部分表示被电子填充的状态)
(a) 满带; (b) 不满的带

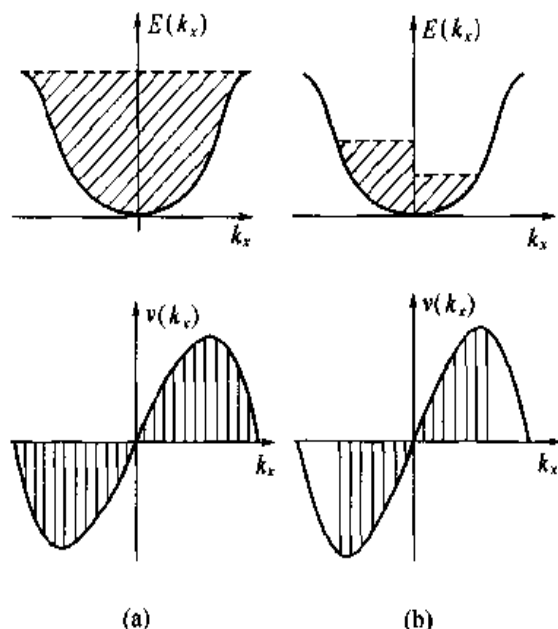


图 6-23 有电场时电子的能量状态和速度的分布
(a) 满带; (b) 不满的带

以上的结果说明，在电场的作用下，一个充满了电子的能带不可能产生电流。如果孤立原子的电子都形成满壳层，当有 N 个原子组成晶体时，能级过渡成能带，能带中的状态是能级中的状态数目的 N 倍。因此，原有的电子恰好充满能带中所有的状态，这些电子并不参与导电，相反的，如果原来孤立原子的壳层并不满，例如金属钠，最外层有一个 $3s$ 电子， $3s$ 能级过渡成能带，能带中有 $2N$ 个状态，可以容纳 $2N$ 个电子。但钠只有 N 个 $3s$ 电子，因此能带是半满的，在电场作用下，可以产生电流。周期表中第一族元素的情况都和钠相似，因此，它们都是善于导电的金属。

对于金属，价电子处在未被充满的带，这种能带称为价带。金属锂、钠、钾就属于这种情况。但是如锌、镉、镁等，虽然具有两个价电子，正好填满一个能带，但这个能带有一部分与紧接在上面的一个能带相交叠，此时下面能带中上部能级的电子，就在上面能带里面，可以很轻易地跳到上面能带中的其他能级上去，因而它们仍是导体。从整个晶体看，某一个方向上周期场产生的一个禁带被另一个方向上的许可能带覆盖，晶体的禁带就消失，如图 6-24 所示。而价电子在不满带或能带的这种交叠，都可以使晶体具有金属的性质。

对于绝缘体，它的价电子正好把价带填满，而更高的许可带与价带之间隔着一个很宽的禁带。除非外电场非常强，上面许可带总是没有电子的，因此在电场作用之下不会有电流。

至于半导体，从能带结构上看，基本上与绝缘体相似，只是禁带较窄。它们的禁带宽度都在 2 eV 以下，因此可以依靠热激发，把满带（价带）的电子激发到本来是空带的许可带（从而成为导带），于是有导电的本领。温度越高，电子越过禁带的机会越多，因而导电性越大。当满带中的电子越过禁带进入上面的空带中去后，在下而的满带中就产生了一个空的位置——“空穴”，使满带中其他较高能级的电子可以跃迁到这个空穴来，因而使满带中的电子也能够参与导电的过程。由于电子在外电场作用下移动，“空穴”沿与电子运动方向相反的方向移动。这种空穴的移动相当于正电荷的移动，称为“空穴”电流。图 6-25 分别给出了绝缘体和半导体的能带模型。

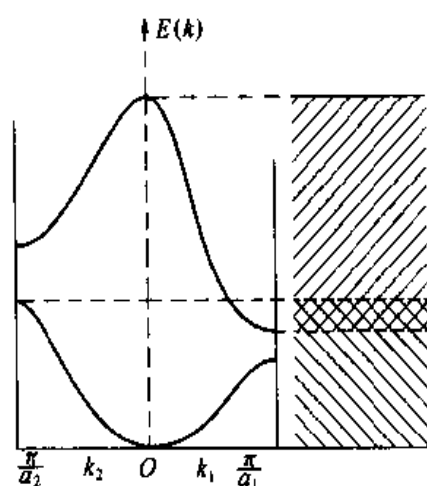


图 6-24 能带交叠

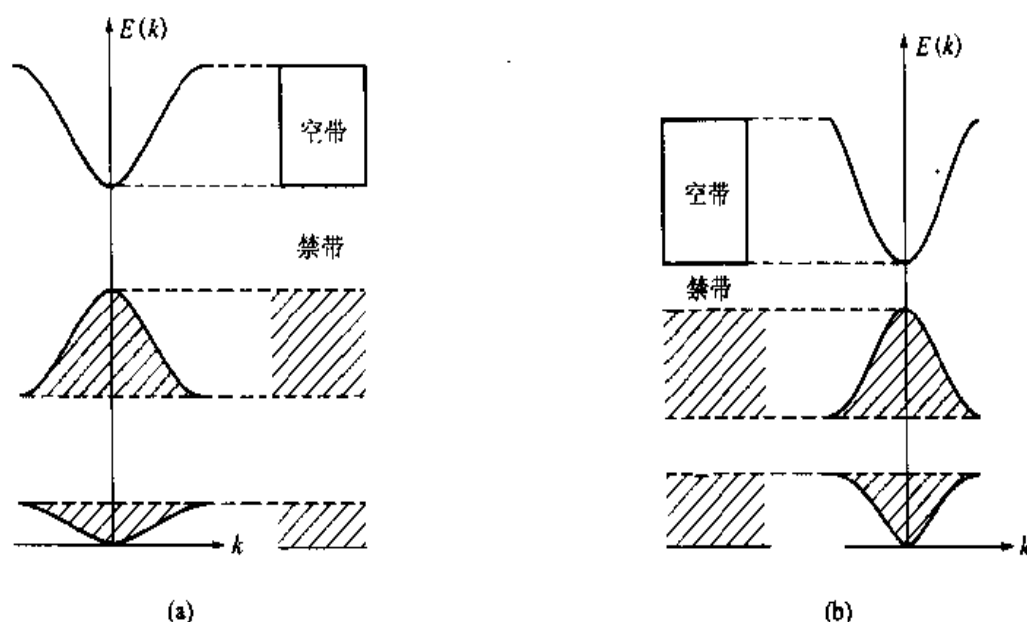


图 6-25

(a) 绝缘体能带模型；(b) 半导体能带模型

习题与解答

1. 设有一维双原子链，链上最近邻原子间的恢复力常数交错地等于 β 和 10β 。若两种原子的质量相等，并且最近邻间距为 $a/2$ ，试求在波矢 $q=0$ 和 $q=\pi/a$ 处的 $\omega(q)$ ，并画出其

色散关系曲线。

2. 对于 NaCl 晶体, 已知其恢复力常数 $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$ 。试求 NaCl 晶体中格波光学支的最高频率和最低频率以及声学支的最高频率。已知 Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 35.5, 每摩尔的原子数为 6.024×10^{23} 。

解答: 光学支, 最大 $\omega \approx 3.6 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$, 最小 $\omega \approx 2.8 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$;

声学支, 最大 $\omega \approx 2.26 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$

3. 对于 NaCl 晶体, 测知其密度 $\rho = 2.18 \text{ g/cm}^3$, 正负离子的平衡距离 $a = 2.81 \times 10^{-10} \text{ m}$, 格波光学支的最高频率为 $3.6 \times 10^{13} \text{ (rad/s)}$, 试以一维双原子晶链模型计算: (1) NaCl 的恢复力常数 β ; (2) 长声学波的波速; (3) NaCl 的弹性模量。已知 Na 和 Cl 的原子量分别为 23 和 35.5, 每摩尔的原子数为 6.024×10^{23} , 且由弹性波理论得到波速

$$v = \left(\frac{\text{弹性模量}}{\text{介质密度}} \right)^{\frac{1}{2}} = [E/\rho]^{\frac{1}{2}}。$$

解答: (1) $\beta = 1.5 \times 10^4 \text{ dyn/cm}$; (2) $v \approx 4.94 \times 10^5 \text{ cm/s}$; (3) $E = 5.2 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$

4. 设一维晶链由二价正离子组成, 晶键靠离子之间的相互斥力而达到平衡, 其根据库仑定律, 两离子间相互斥力为 $f = k \frac{4e^2}{r^2}$, 离子的质量为 $1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$, 平衡时的离子间距为 $5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。试求纵向格波的最高频率 ω_{\max} 以及最大波速 v_{\max} 。

解答: $\omega_{\max} = 1.8 \times 10^{14} \text{ (rad/s)}$, $v_{\max} = 4.5 \times 10^4 \text{ (m/s)}$

5. 设一维双原子链中, 原子间的平衡距离 $a = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, 光学支和声学支格波的最高频率分别为 $4.0 \times 10^{13} \text{ rad/s}$ 和 $3.0 \times 10^{13} \text{ rad/s}$, 试求长声学波在晶链中的传播速度 v_p 。

解答: $v_p = 5.95 \times 10^3 \text{ (m/s)}$

6. 金刚石的爱因斯坦温度 $\theta_E = 1320 \text{ K}$, 德拜温度 $\theta_D = 1860 \text{ K}$ 。试分别用爱因斯坦比热公式计算在温度 $T = 2000 \text{ K}$ 和 $T = 0.2 \text{ K}$ 时金刚石的摩尔比热数值以及用德拜比热公式计算在温度 $T = 0.2 \text{ K}$ 时金刚石的摩尔比热数值。

解答: 爱因斯坦比热值, $T = 2000 \text{ K}$ 时 $C_V = 24 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $T = 0.2 \text{ K}$ 时 $C_V \approx 0$;

德拜比热值, $T = 0.2 \text{ K}$ 时 $C_V = 23.8 \times 10^{-10} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

7. 设某离子晶体中离子间的相互作用能 $U(r) = -\frac{e^2}{r} + \frac{B}{r^9}$, 式中 B 为待定常数, r 为近邻离子间距。求该离子晶体的线胀系数 α 。已知近邻离子的平衡间距为 $3 \times 10^{-10} \text{ m}$, $e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ CGSE}$, $k = 1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。

解答: $\alpha \approx 1.5 \times 10^{-5}$

8. 对于简单立方结构, 已知原胞的基矢为 $a_1 = ai$, $a_2 = aj$, $a_3 = ak$ 。绘出它的第一布里渊区, 计算出该布里渊区的体积, 并计算波矢 k 处在离最近布里渊区边界的一半处相应自由电子的能量。

解答：原胞体积 $v_0 = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = a^3$ ，倒格矢： $\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{i}$ ， $\mathbf{b}_2 =$

$2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{j}$ ， $\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{v_0} = \frac{2\pi}{a} \mathbf{k}$ ，可见也为简立方格子，晶格常数为 $\frac{2\pi}{a}$ ；

第一布里渊区体积 $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{v_0} = \frac{(2\pi)^3}{a^3}$ ； $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2}$
 $= \frac{h^2}{32ma^2}$ 。