

# 课程信息

- 第四次作业:

1. 阅读黄昆《固体物理》第四章4-3至4-7小结，并总结其主要知识结构或知识点（不超过半页A4纸）
2. 推导三维、二维、一维下自由电子气的能态密度与能量关系式；
3. 书后习题4.2，4.8（其中4.8只需完成前两小题）

## § 4.5 紧束缚方法

### 1. 模型与微扰计算

#### 紧束缚近似方法的思想

- 电子在一个原子(格点)附近时，主要受到该原子势场的作用，而将其它原子势场的作用看作是微扰
- 将晶体中电子的波函数近似看成原子轨道波函数的线性组合，得到原子能级和晶体中电子能带之间的关系
- *LCAO*理论 — **Linear Combination of Atomic Orbitals**
- 原子轨道线性组合法

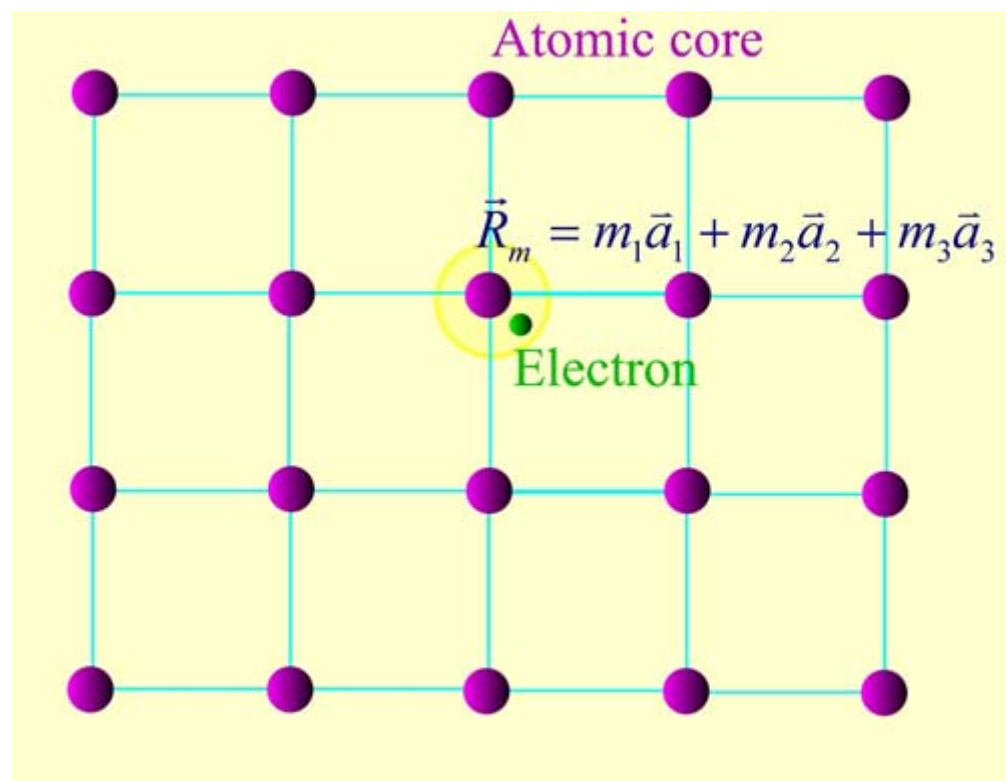
—— 电子在第 $\mathbf{m}$ 个原子附近运动，其它原子的作用是微扰

—— 简单晶格原胞只有一个原子

电子在格矢  $\vec{R}_m = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$  处原子附近运动

✉ 电子的束缚态波函数

$$\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$



✉ 电子的束缚态波函数  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r} - \vec{R}_m)\right]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$V(\vec{r} - \vec{R}_m)$  ——  $\vec{R}_m$  格点的原子在  $\vec{r}$  处的势场

$\varepsilon_i$  —— 电子第  $i$  个束缚态的能级

$\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  —— 电子第  $i$  个束缚态的波函数

☒ 晶体中电子的波函数  $\psi(\vec{r})$  满足的薛定谔方程

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

$U(\vec{r})$  —— 晶体的周期性势场——所有原子的势场之和

——对方程进行变换

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

$U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)$  —— 微扰作用

✉ 微扰以后电子的运动状态

原子轨道线性组合 (LCAO)

—— 晶体中有 $N$ 个原子，有 $N$ 个格点，环绕不同格点，有 $N$ 个类似的波函数，它们具有相同的能量本征值 $\epsilon_i$

—— 微扰以后晶体中电子的波函数用 $N$ 个原子轨道简并波函数的线性组合构成

晶体中电子的波函数  $\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

电子的薛定谔方程  $[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$

电子的波函数  $\psi(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$  

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

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)]\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 当原子间距比原子半径大时，不同格点的  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$   
重叠很小 近似有

$$\int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_n) d\vec{r} = \delta_{nm} \text{ —— 正交关系}$$

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) = E \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

以  $\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$  左乘上面方程 积分得到

$$\sum_m a_m \{ \varepsilon_i \delta_{nm} + \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} \} = E a_n$$

化简后得到

$$\sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

$$\phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

——  $N$ 种可能选取，方程是 $N$ 个联立方程中的一个方程



$$\sum_m a_m \int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}_n) [U(\vec{r}) - V(\vec{r} - \vec{R}_m)] \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) d\vec{r} = (E - \varepsilon_i) a_n$$

变量替换  $\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m$

势场具有周期性  $U(\vec{\xi} + \vec{R}_m) = U(\vec{\xi})$

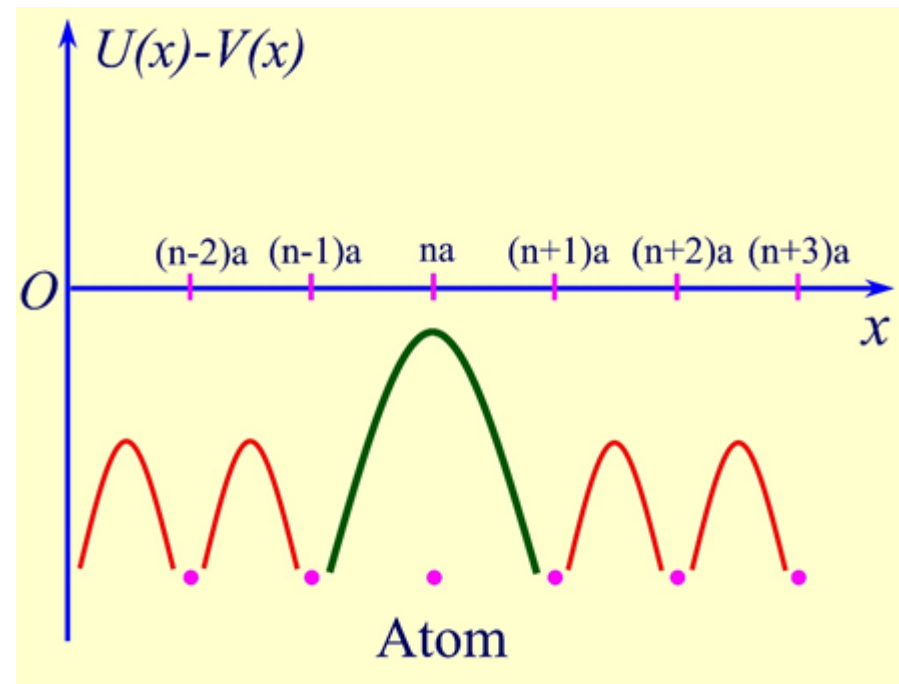
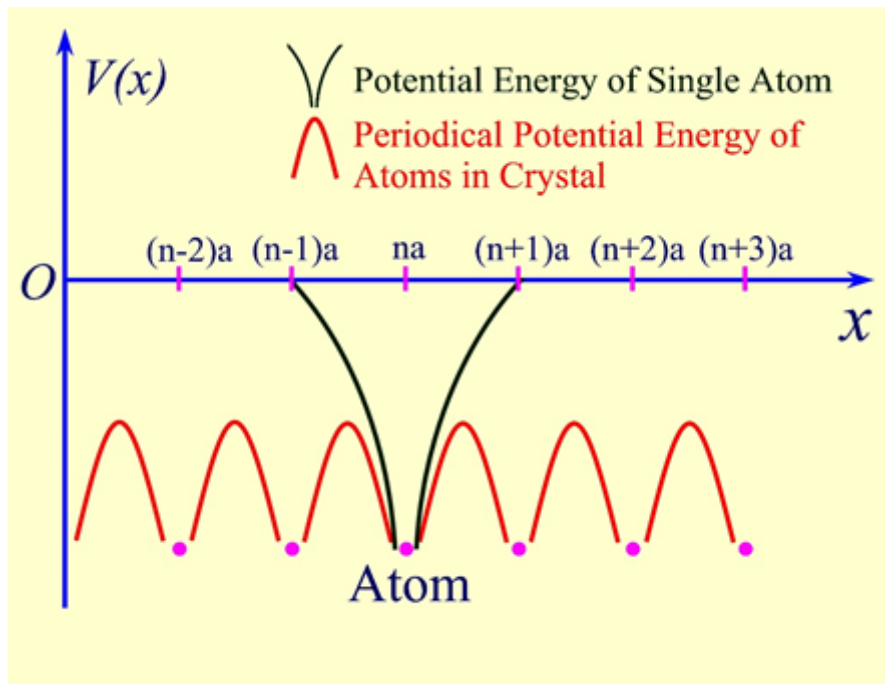
引入函数  $J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$  —— 表示方程中的积分项

$$\int \phi_i^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

—— 积分只取决与相对位置  $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$

$$\int \phi_i^* [\vec{\xi} - (\vec{R}_n - \vec{R}_m)] [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = -J(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$$

$U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})$  —— 周期性势场减去原子的势场，仍为负值



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

—— 关于  $\mathbf{a}_m$  为未知数的  $N$  个齐次线性方程组

——  $\mathbf{a}_m$  只由  $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$  来决定

方程的解

$$a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

$$a_n = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n}$$

$\vec{k}$  —— 任意常数矢量

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)}$$

$$E - \varepsilon_i = -\sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s} \quad \vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$$

对于确定的  $\vec{k}$

波函数 
$$\psi_k(\vec{r}) = \sum_m a_m \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

晶体中电子的波函数 
$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

能量本征值 
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

✉ 晶体中电子的波函数具有布洛赫函数形式

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

改写为

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{N} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left[ \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right]$$

$$\left[ \sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_m)} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \right] \quad \text{—— 晶格周期性函数}$$

$\vec{k}$  — 简约波矢，取值限制在简约布里渊区

周期性边界条件

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

$\vec{k}$  的取值有 $N$ 个，每一个  $\vec{k}$  值对应波函数

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

晶体中电子波函数  $\psi_k(\vec{r})$

—— 两者存在么正变换

原子束缚态波函数  $\phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m)$

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m) \text{ —— } N \text{ 个波函数表示为}$$

$$\begin{pmatrix} \psi_{k_1} \\ \psi_{k_2} \\ \vdots \\ \psi_{k_N} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{pmatrix} e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_N} \\ e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{R}_N} \\ \vdots & \vdots \\ e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_1}, & e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_2} \dots e^{i\vec{k}_N \cdot \vec{R}_N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_2) \\ \vdots \\ \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_N) \end{pmatrix}$$

$$\text{能量本征值 } E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

—— 对于原子的一个束缚态能级， $\mathbf{k}$ 有 $N$ 个取值

—— 原子结合成固体后，电子具有的能量形成一系列能带

能量本征值  $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$

☒ 简化处理

$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$\vec{\xi} = \vec{r} - \vec{R}_m \qquad \vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m$$

$$\phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) \text{ and } \phi_i(\vec{\xi})$$

—— 表示相距为  $(\vec{R}_n - \vec{R}_m)$  两个格点的波函数

—— 当两个函数有一定重合时，积分不为零



$$-J(\vec{R}_s) = \int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

—— 最完全的重叠  $\vec{R}_s = \vec{R}_n - \vec{R}_m = 0$

$$J_0 = - \int \phi_i^*(\vec{\xi}) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi}$$

$$J_0 = - \int |\phi_i(\vec{\xi})|^2 [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] d\vec{\xi}$$

其次考虑近邻格点的格矢  $\vec{R}_s$

能量本征值  $E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\vec{R}_s = \text{Nearest}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$

例题 计算简单立方晶格中由原子s态形成的能带

☒ s态的波函数是球对称的，在各个方向重叠积分相同

$$\text{能量本征值 } E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = \text{Nearest}} J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

$J(\vec{R}_s)$  具有相同的值 表示为  $J_1 = J(\vec{R}_s)$

s态波函数为偶宇称  $\phi_s(-\vec{r}) = \phi_s(\vec{r})$

$$J_1 = J(\vec{R}_s) = -\int \phi_i^*(\vec{\xi} - \vec{R}_s) [U(\vec{\xi}) - V(\vec{\xi})] \phi_i(\vec{\xi}) d\vec{\xi} > 0$$

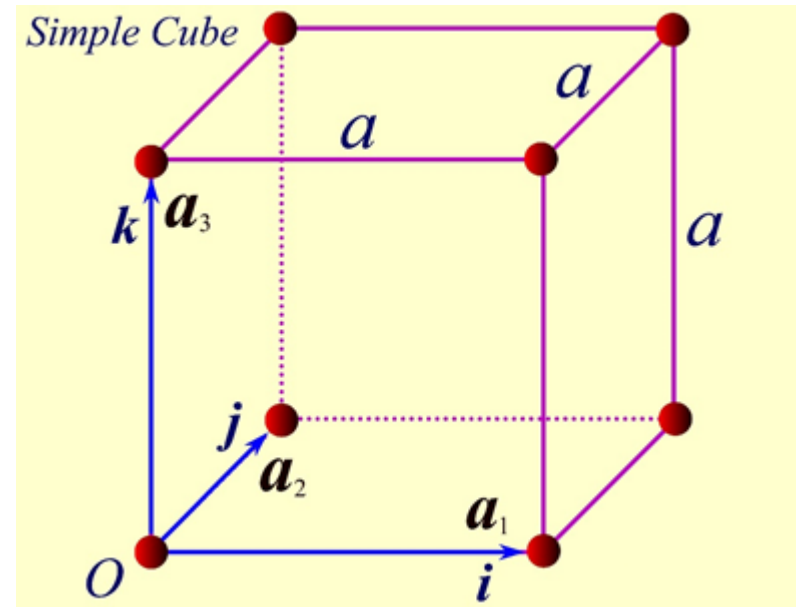
$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = \text{Nearest}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

—— 简立方六个近邻格点

$$\vec{R}_1 = a\vec{i}, \quad \vec{R}_2 = -a\vec{i}, \quad \vec{R}_3 = a\vec{j}$$

$$\vec{R}_4 = -a\vec{j}, \quad \vec{R}_5 = a\vec{k}, \quad \vec{R}_6 = -a\vec{k}$$

$$\vec{k} = k_x\vec{i} + k_y\vec{j} + k_z\vec{k}$$



代入

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 \sum_{R_s = \text{Nearest}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - J_1 (e^{-ik_x a} + e^{ik_x a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_z a} + e^{ik_z a})$$

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

—— 第一布里渊区几个点的能量

$$E(\vec{k}) = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\Gamma: \vec{k} = (0, 0, 0)$$

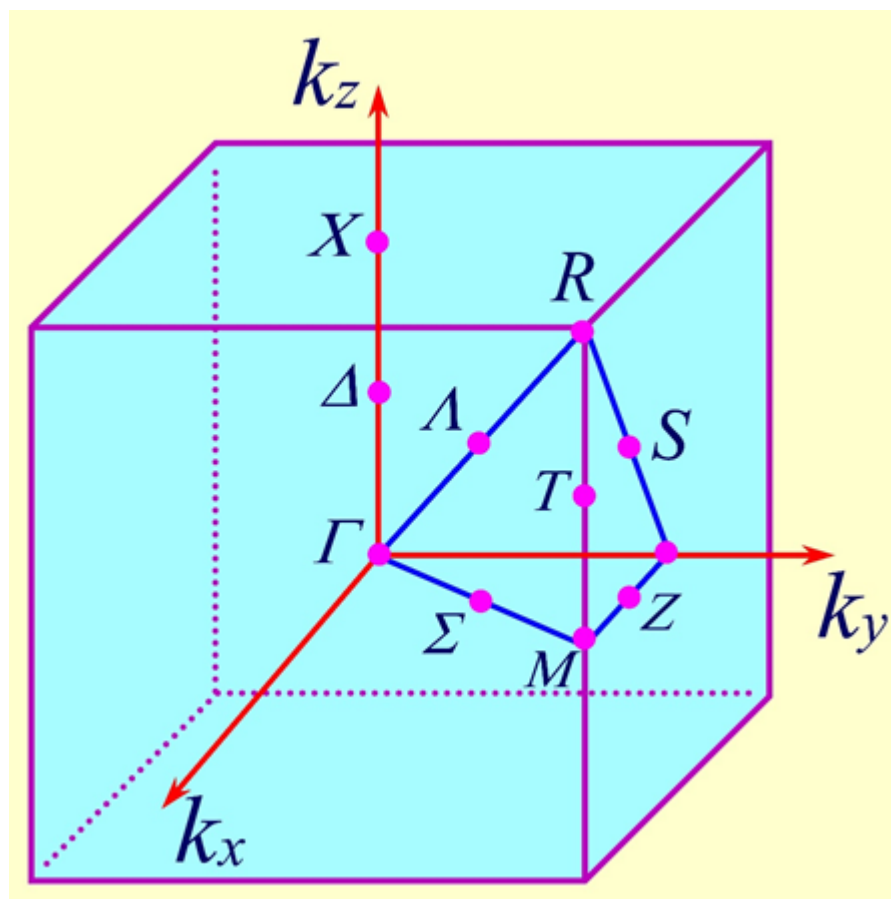
$$E^\Gamma = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1$$

$$X: \vec{k} = (0, 0, \frac{\pi}{a})$$

$$E^X = \varepsilon_i - J_0 - 2J_1$$

$$R: \vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$$

$$E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1$$

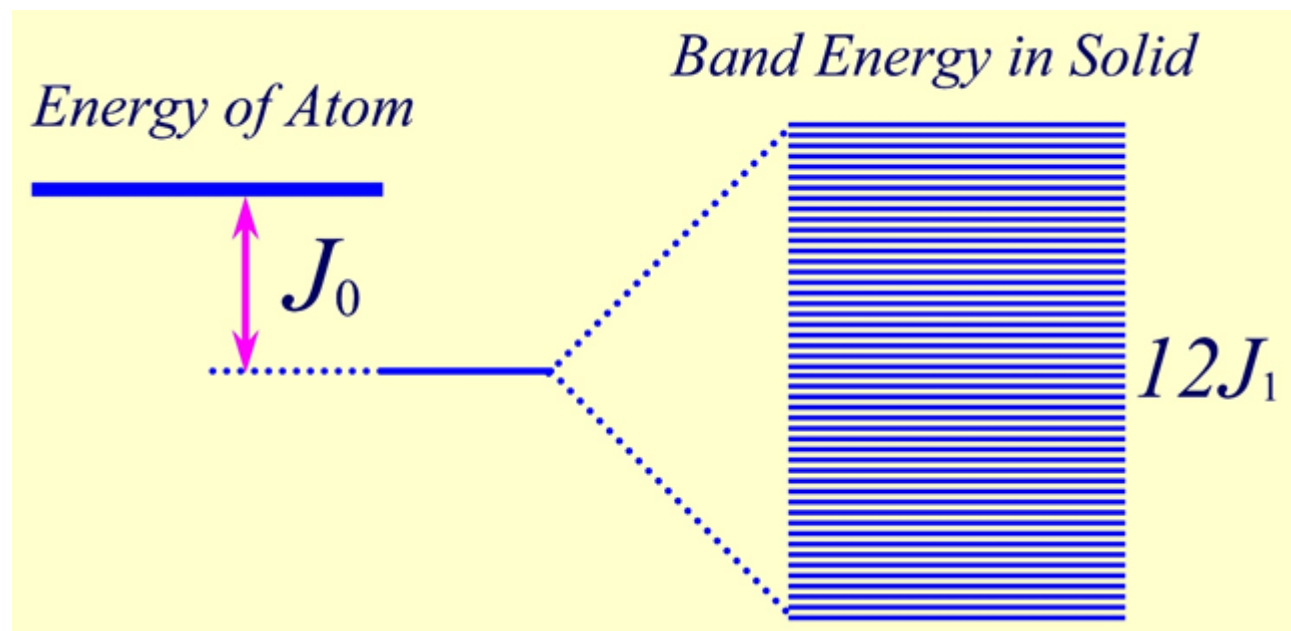


$\Gamma$ 点和  $R$  点分别对应能带底和能带顶

$$\Gamma: E^{\Gamma} = \varepsilon_i - J_0 - 6J_1 \quad J_1 > 0$$

$$R: E^R = \varepsilon_i - J_0 + 6J_1 \quad J_1 = J(\vec{R}_s)$$

—— 带宽取决于  $J_1$ ，大小取决于近邻原子波函数之间的相互重叠，重叠越多，形成能带越宽

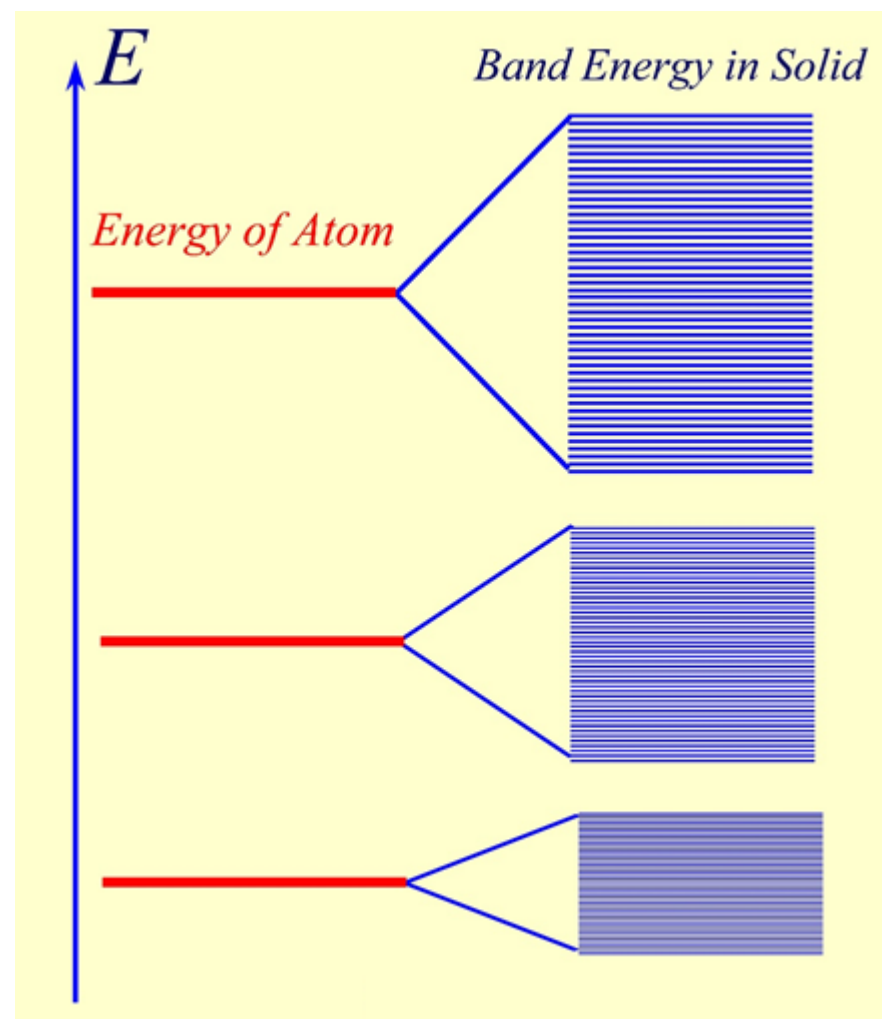


## 2. 原子能级与能带的对应

—— 一个原子能级 $\epsilon_i$ 对应一个能带，不同的原子能级对应不同的能带。当原子形成固体后，形成了一系列能带

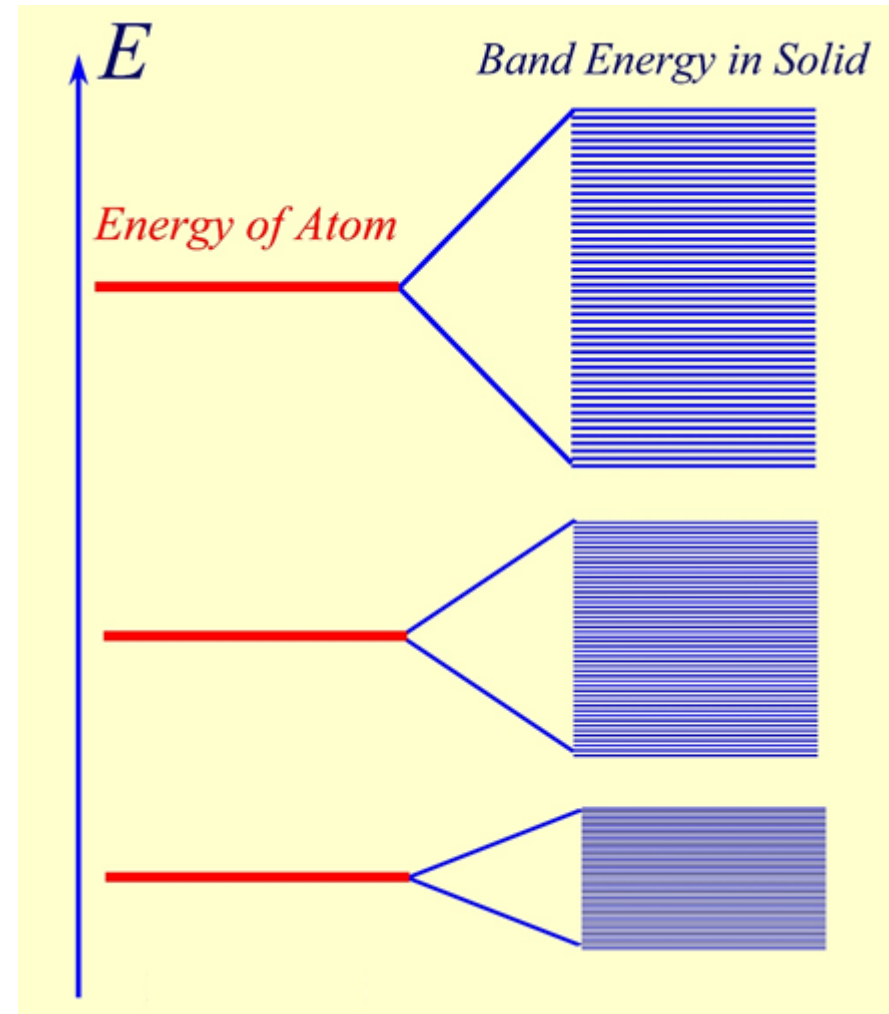
—— 能量较低的能级对应的能带较窄

—— 能量较高的能级对应的能带较宽



—— 简单情况下，原子能级和能带之间有简单的对应关系，如ns带、np带、nd带等等

—— 由于p态是三重简并的，对应的能带发生相互交叠，d态等一些态也有类似能带交叠



紧束缚讨论中 —— 只考虑不同原子、相同原子态之间的相互作用

—— 不考虑不同原子态之间的作用

—— 对于内层电子能级和能带有一一对应的关系  
对于外层电子，能级和能带的对应关系较为复杂

—— 一般的处理方法

- 1) 主要由几个能量相近的原子态相互组合形成能带
- 2) 略去其它较多原子态的影响



—— 讨论分析同一主量子数中的s态和p态之间相互作用

—— 略去其它主量子数原子态的影响

—— 处理思路和方法

- 1) 将各原子态组成布洛赫和
- 2) 再将能带中的电子态写成布洛赫和的线性组合
- 3) 最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值

—— 同一主量子数中的  
s态和p态之间相互作用

$$\psi_k^s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k^{p_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 各原子态组成布洛赫和

$$\psi_k^{p_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

—— 能带中的电子态

$$\psi_k^{p_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m)$$

$$\psi_k = a_{1k} \psi_k^s + a_{2k} \psi_k^{p_x} + a_{3k} \psi_k^{p_y} + a_{4k} \psi_k^{p_z}$$

—— 布洛赫和的线性组合

——能带中的电子态

$$\psi_k = a_{1k}\psi_k^s + a_{2k}\psi_k^{p_x} + a_{3k}\psi_k^{p_y} + a_{4k}\psi_k^{p_z}$$

代入薛定谔方程

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

求解组合系数  $a_{1k}, a_{2k}, a_{3k}, a_{4k}$       能量本征值  $E$

## —— 复式格子

一个原胞中有 $l$ 个原子，原子的位置

$$\vec{R}_m + \vec{r}_\alpha = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \vec{r}_\alpha$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \dots, l$$

$\vec{r}_\alpha$  —— 原胞中不同原子的相对位移

布洛赫和

$$\psi_k^{\alpha \cdot i} = \frac{1}{N} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{r}_\alpha)$$

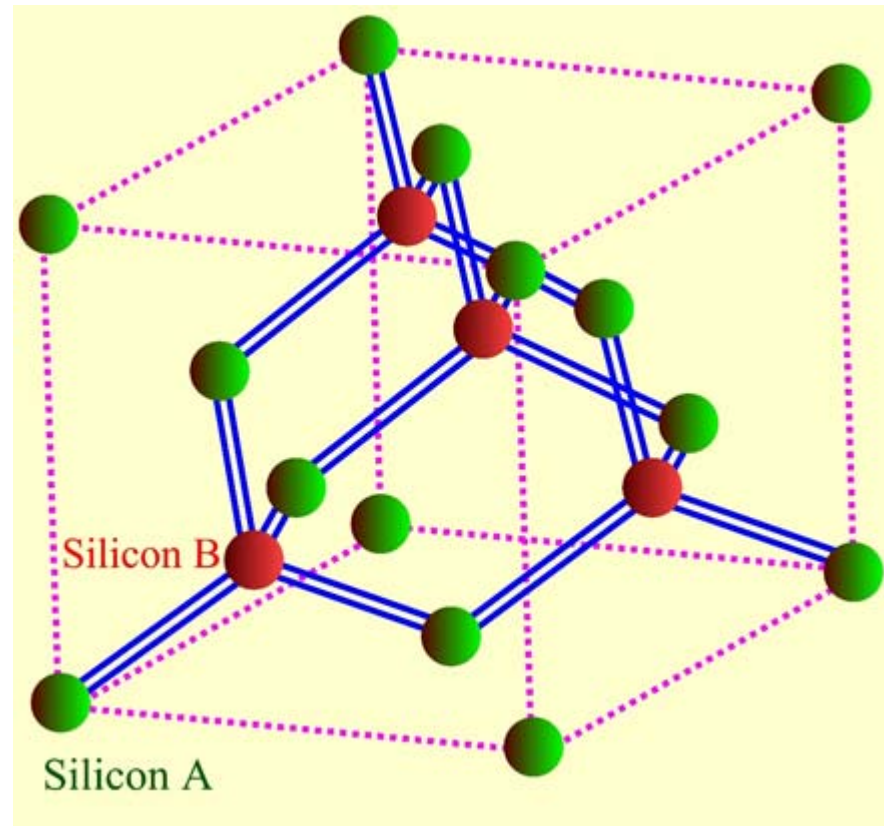
——  $\alpha$ 表示不同的分格子， $i$ 表示不同的原子轨道

—— 具有金刚石结构的Si，原胞中有1个A位和1个B位原子  
A位原子格子与B位原子格子的相对位移

$$\tau = \frac{1}{4}(a, a, a)$$

—— 坐标原点选取在A位格子的格点上

$$\vec{r}_A = 0, \quad \vec{r}_B = \vec{\tau}$$



**Si**晶体中3s和3p轨道相互杂化至少需要八个布洛赫和

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_k^{As} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m) \\ \psi_k^{Ap_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m) \end{array} \right\}, \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_k^{Bs} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_s(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_x} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_x}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_y} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_y}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \\ \psi_k^{Bp_z} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \phi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau}) \end{array} \right\}$$

——**Si**的价带和导带是上面八个布洛赫和的线性组合

—— 也可以看作是Si  
原子进行轨道杂化，  
形成四个杂化轨道

近邻原子的杂化轨道之  
间形成成键态和反键态

$$\varphi_{h_1} = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_2} = \frac{1}{2}(\varphi_s + \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_3} = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} + \varphi_{p_y} - \varphi_{p_z})$$

$$\varphi_{h_4} = \frac{1}{2}(\varphi_s - \varphi_{p_x} - \varphi_{p_y} + \varphi_{p_z})$$

$$\phi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}[\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\phi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}[\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

以成键态和反键态波函数

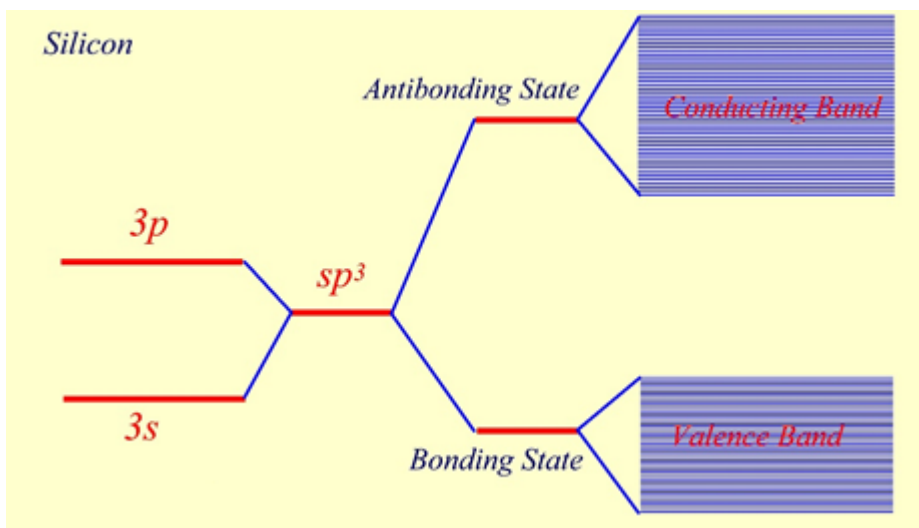
$$\phi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) + \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

$$\phi_A^i = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}} [\phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m) - \phi_{hi}(\vec{r} - \vec{R}_m - \vec{\tau})], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

为基础形成布洛赫和，形成能带

—— 成键态对应的四个能带  
交叠在一起，形成Si的价带

—— 反键态对应的四个能带  
交叠在一起形成Si的导带





## § 4.6 晶体能带的对称性

### 1. 能带关于 $\mathbf{k}$ 的周期性

$$E(k) = E(k + n\frac{2\pi}{a})$$

电子波矢  $k' = k + n\frac{2\pi}{a}$  的布洛赫函数

$$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{i(k+n\frac{2\pi}{a})x} u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{ikx} [e^{i\frac{2n\pi}{a}x} u_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x)]$$

$$\psi_{k+n\frac{2\pi}{a}}(x) = e^{ikx} u_k(x) = \psi_k(x)$$

——在 $\mathbf{k}$ 的状态中观察到的物理量与在 $\mathbf{k}'$ 的状态中是相同的

$$E(k) = E(k + n\frac{2\pi}{a}) \quad k' = k + n\frac{2\pi}{a}$$

——三维情况中表示

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}_n)$$

## 2. 能带的时间反演对称性

可以证明  $E(k) = E(-k)$

### 3. 能带的3种表示图式

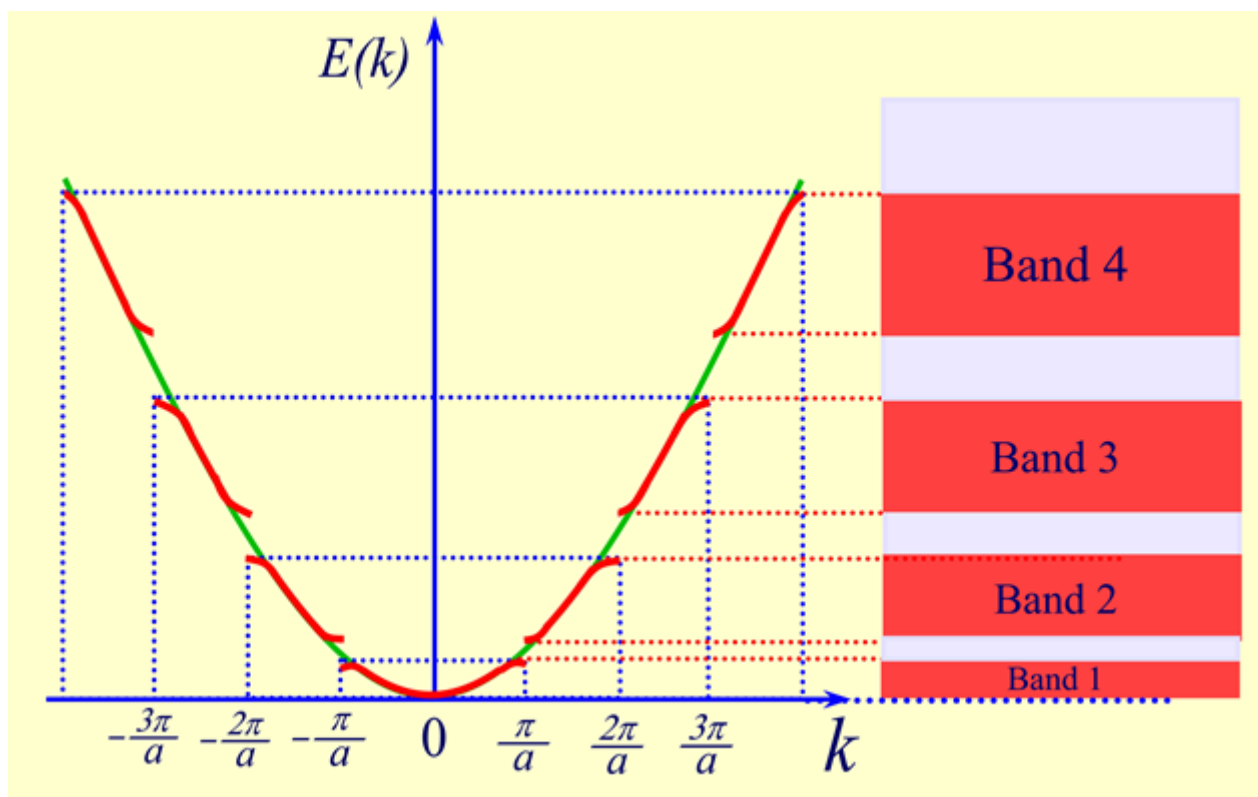
#### 1) 扩展能区图式

第一能带  $E_1(k)$

$$k = -\frac{\pi}{a} \sim +\frac{\pi}{a}$$

第二能带  $E_2(k)$

$$k = -\frac{2\pi}{a} \sim -\frac{\pi}{a} \\ +\frac{\pi}{a} \sim +\frac{2\pi}{a}$$



## 2) 简约能区图式

—— 对于同一个能带来说能量在 $\mathbf{k}$ 空间具有周期性

$$E(k) = E(k + G_h)$$

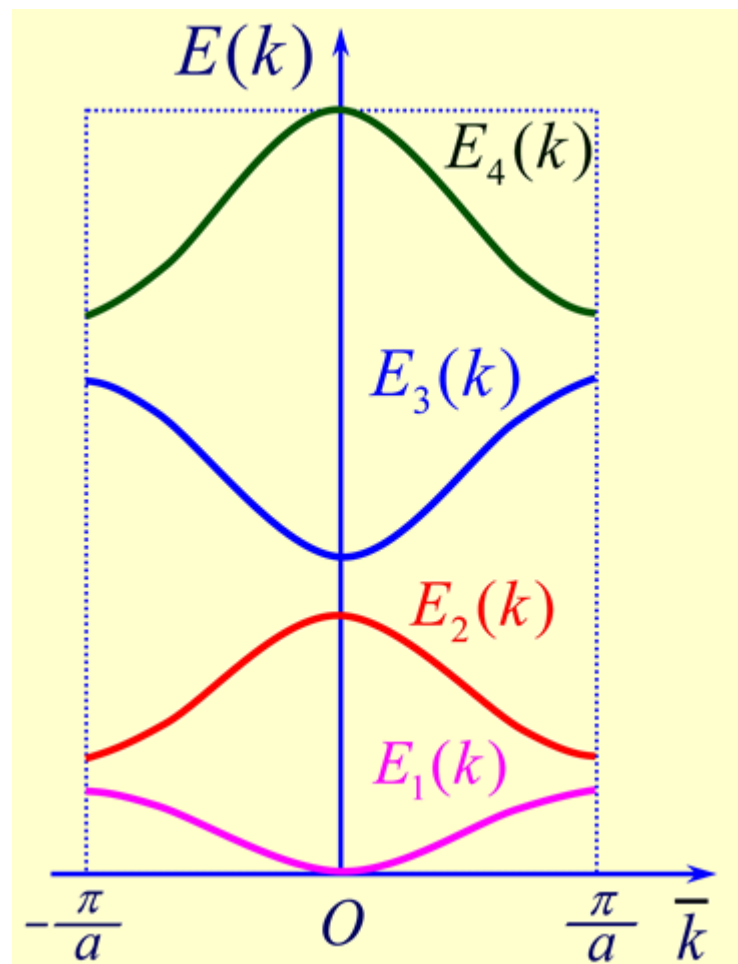
$$G_h = h \frac{2\pi}{a}$$

—— 每一个能带在简约布里渊区都有各自的图像

—— 简约布里渊区标志一个状态

i) 它属于哪一个能带

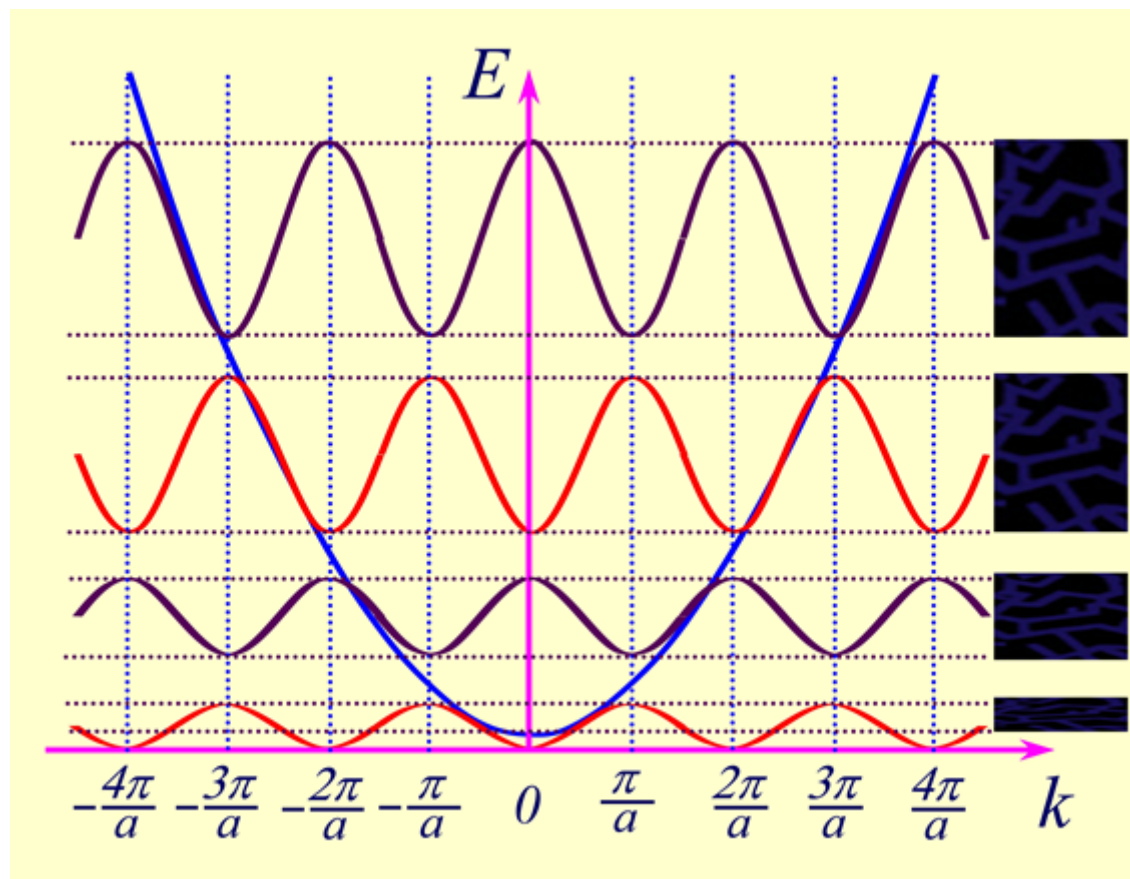
ii) 它的简约波矢  $\bar{k}$  是什么



### 3) 周期能区图式

—— 对于同一个能带而言能量是波矢周期性函数

—— 将任意一条能量曲线通过倒格子矢量从一个布里渊区移到其它布里渊区，在每一个布里渊区画出所有能带，构成 $k$ 空间中能量分布的完整图像



## § 4.7 能态密度和费米面

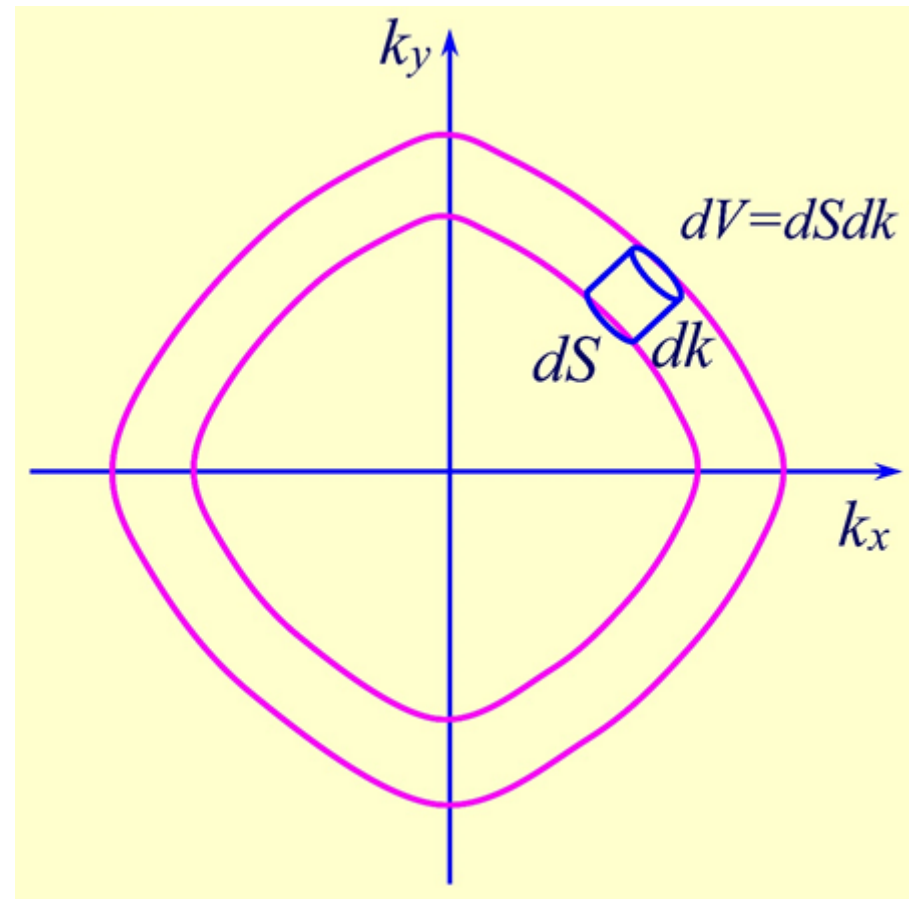
### 1. 能态密度函数

—— 固体中电子的能量由一些准连续的能级形成的能带

—— 能量在 $E \sim E + \Delta E$ 之间的能态数目 $\Delta Z$

能态密度函数

$$N(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$



在 $\mathbf{k}$ 空间，根据 $E(\mathbf{k})=\text{Constant}$ 构成的面为等能面

由 $E$ 和 $E+\Delta E$ 围成的体积为 $\Delta V$ ，状态在 $\mathbf{k}$ 空间是均匀分布的

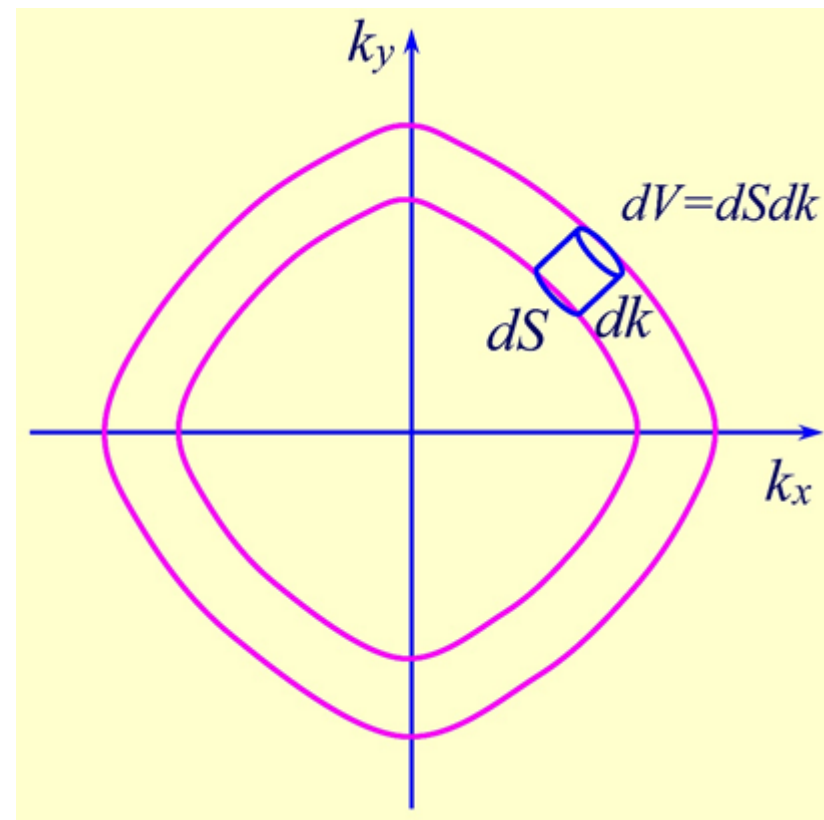
状态密度  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  —— 动量标度下的能态密度

$E \sim E+\Delta E$ 之间的能态数目

$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk$$

两个等能面间垂直距离  $dk$

$$dk |\nabla_{\mathbf{k}} E| = \Delta E$$



$$\Delta Z = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk \quad dk |\nabla_k E| = \Delta E$$

$$\Delta Z = \left( \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|} \right) \Delta E \quad dk = \frac{\Delta E}{|\nabla_k E|}$$

能态密度  $N(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$

考虑到电子的自旋，能态密度  $N(E) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$



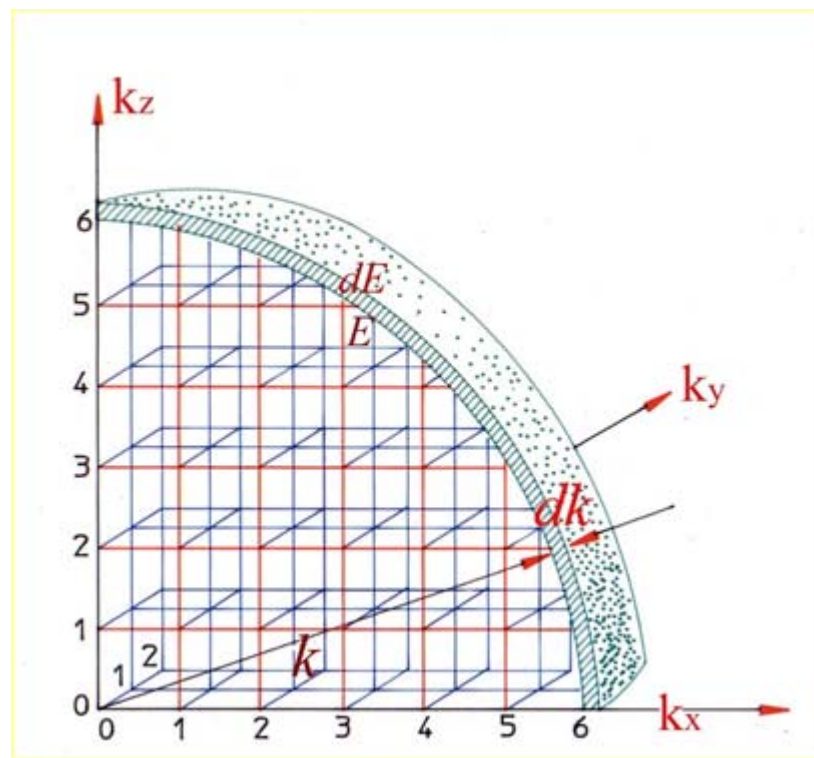
## 1) 自由电子的能态密度

电子的能量  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$\mathbf{k}$ 空间, 等能面是半径  $k = \sqrt{2mE / \hbar^2}$  的球面

在球面上  $|\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$

能态密度 
$$N(E) = \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$$
$$= \frac{2V}{(2\pi)^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$



## 2) 近自由电子的能态密度

晶体的周期性势场对能量的影响表现在布里渊区附近

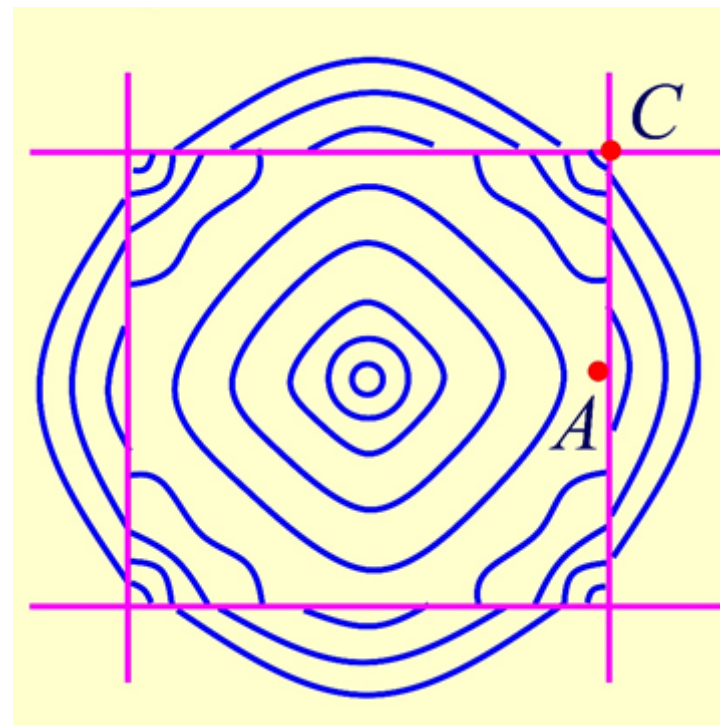
### 等能面的变化

二维正方格子

第一布里渊区的等能面

—— 波矢接近布里渊区的A点，  
能量受到周期性的微扰而  
下降，等能面向边界凸现

—— 在A点到C点之间，等能面不再是完整的闭合面，  
而是分割在各个顶点附近的曲面

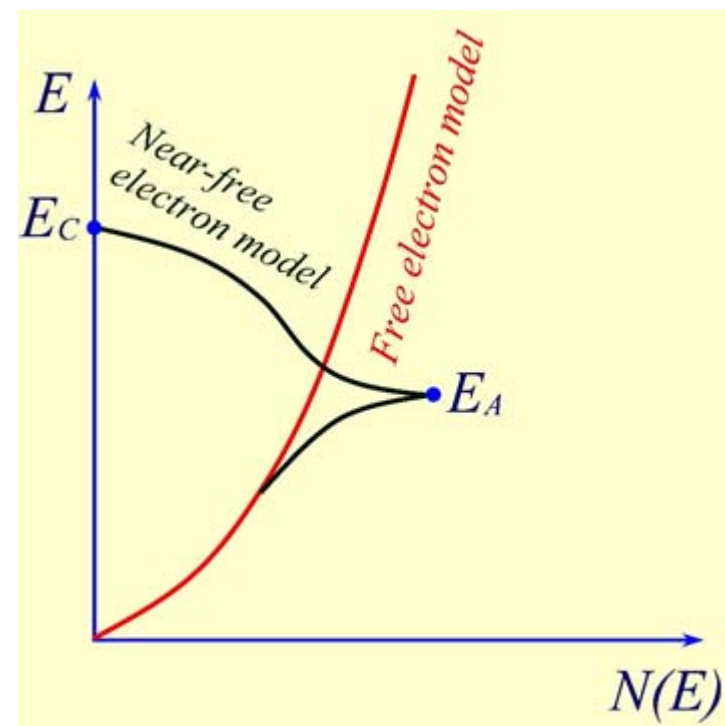
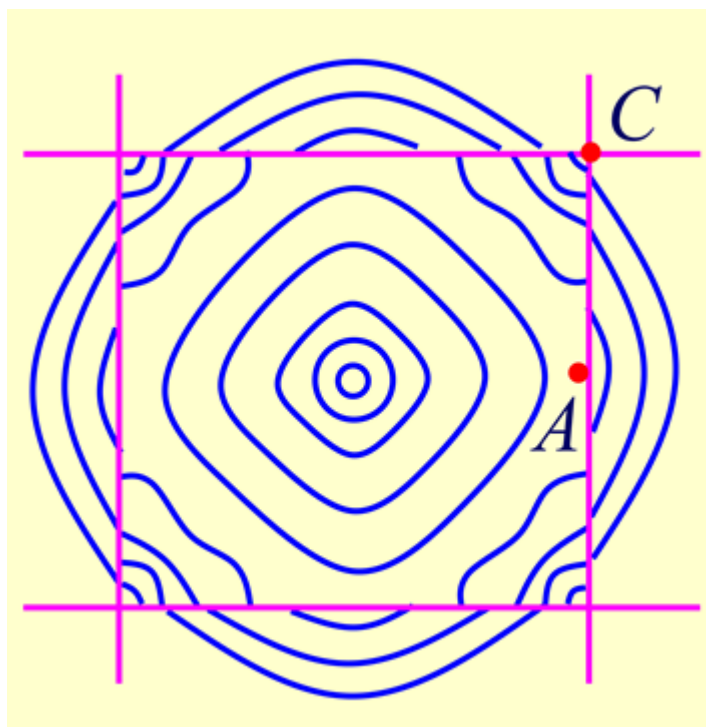


## 能态密度的变化

$$N(E) = \lim \frac{\Delta Z}{\Delta E}$$

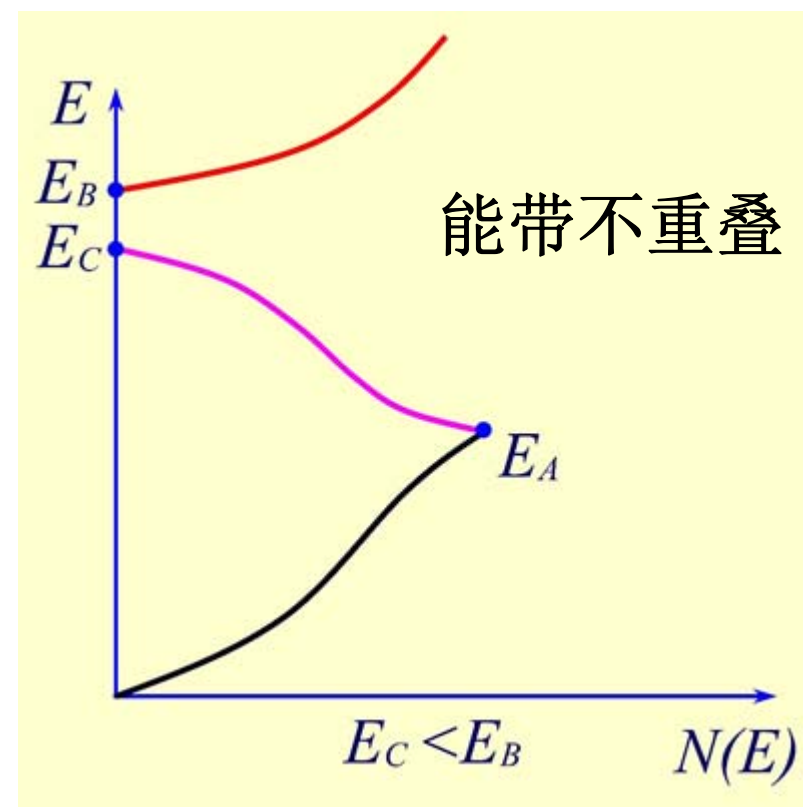
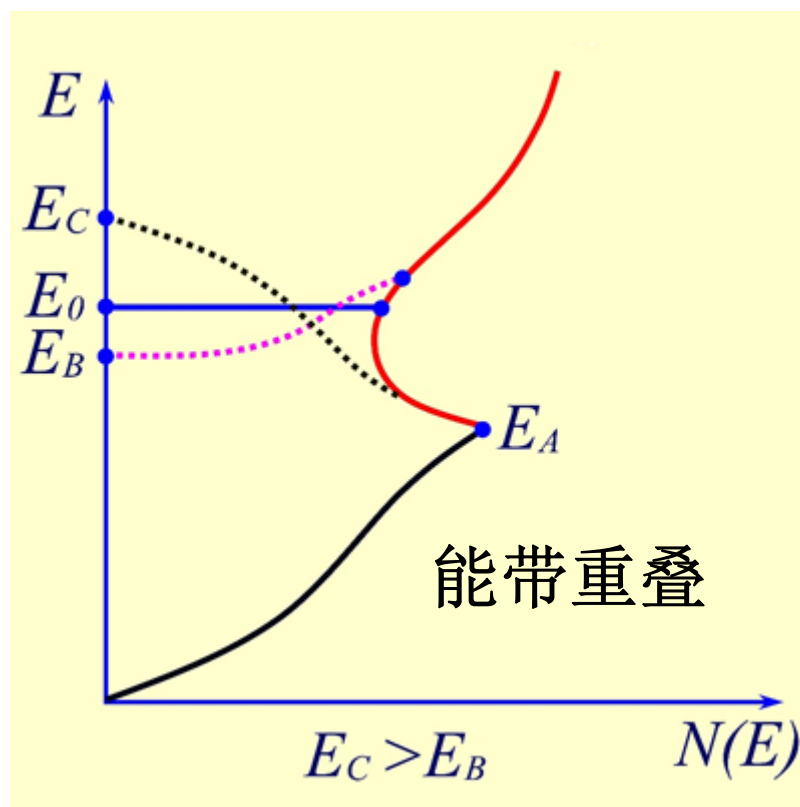
—— 随着 $k$ 接近布里渊区，等能面不断向边界凸现，两个等能面之间的体积不断增大，能态密度将显著增大

在A点到C点之间，等能面发生残缺，达到C点时，等能面缩成一个点 —— 能态密度不断减小直到为零



## 第二布里渊区能态密度

—— 能量 $E$ 越过第一布里渊区的A点，从B点开始能态密度由零迅速增大



### 3) 紧束缚模型的电子能态密度

简单立方格子的s带

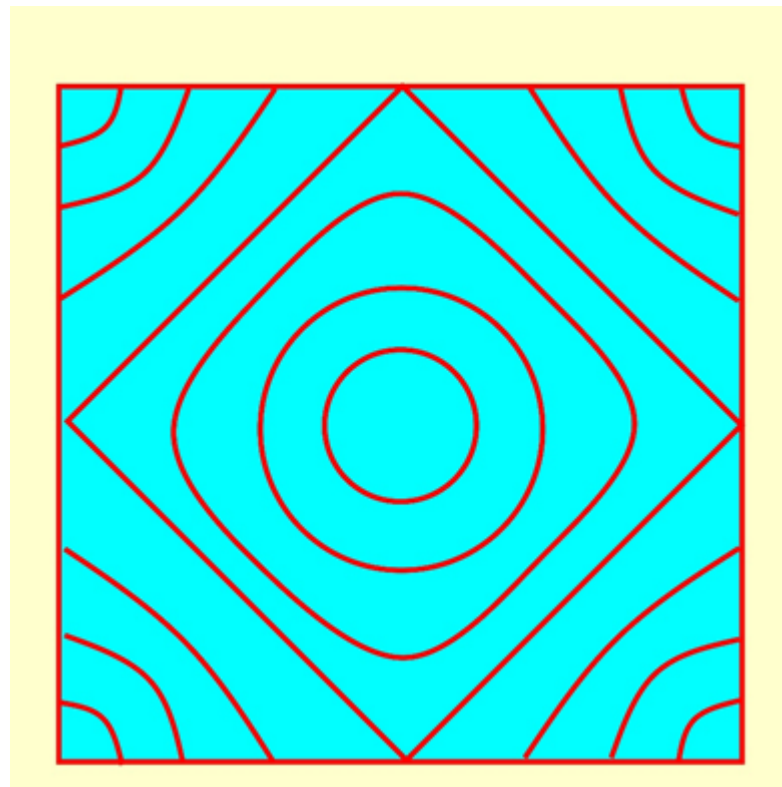
$$E^s(k) = E_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$\mathbf{k}=0$ 附近

$$E(k) = E_{\min} + \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

—— 等能面为球面

—— 随着E的增大，等能面与  
近自由电子的情况类似



$$E^s(k) = E_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$|\nabla_k E| = 2aJ_1 \sqrt{(\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a)}$$

能态密度  $N(E) = \frac{V}{4\pi^3} \int \frac{dS}{|\nabla_k E|}$

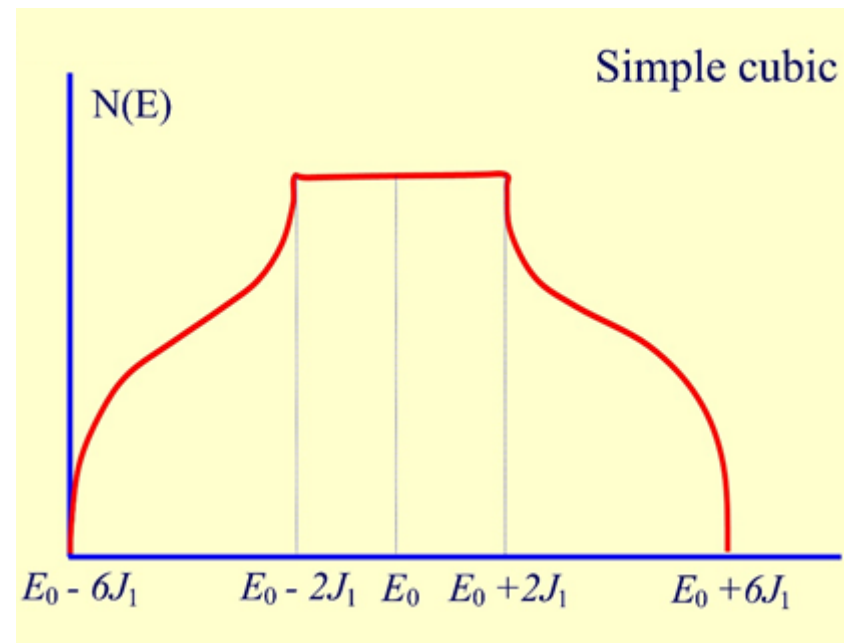
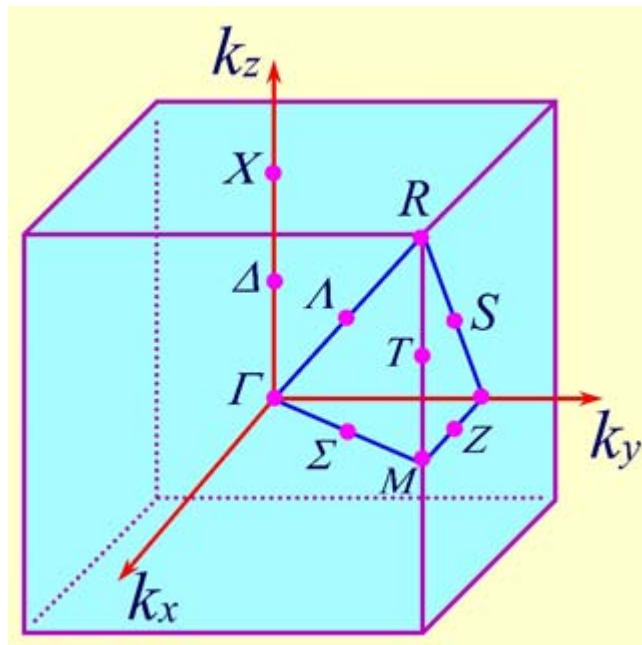
$$N(E) = \frac{V}{8\pi^3 a J_1} \int_{\text{等能面}} \frac{dS}{\sqrt{(\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a)}}$$

$$|\nabla_k E| = 2aJ_1 \sqrt{(\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a)}$$

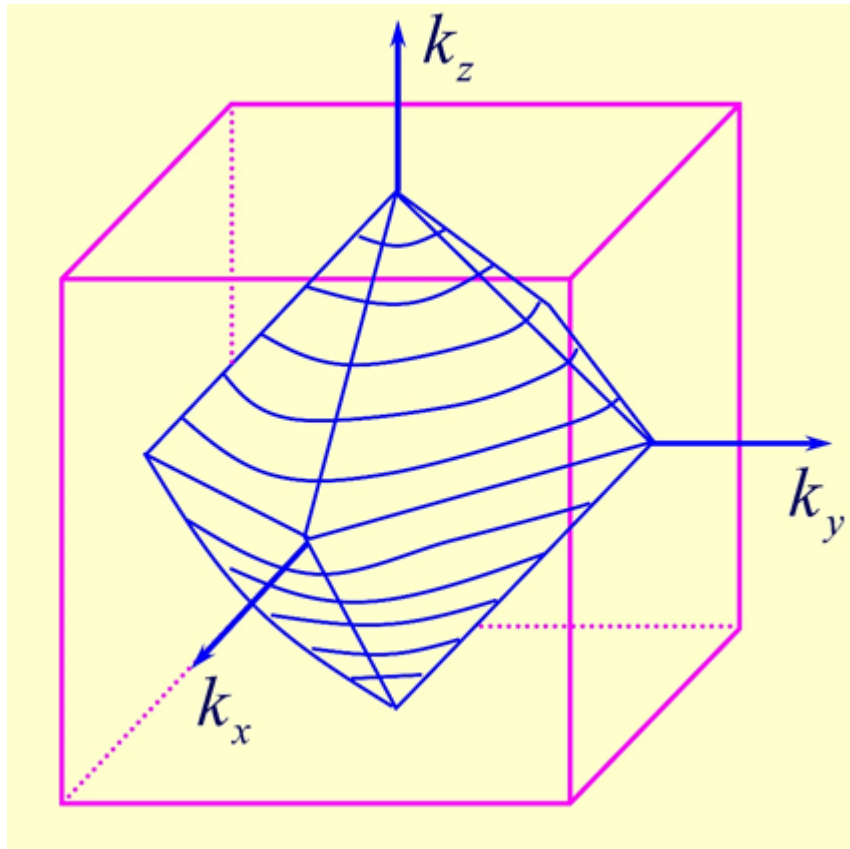
帶底  $E = E_0 - 6J_1$  和  $E = E_0 - 2J_1$

出现微商不连续的奇点 —— 等能面与布里渊区相交

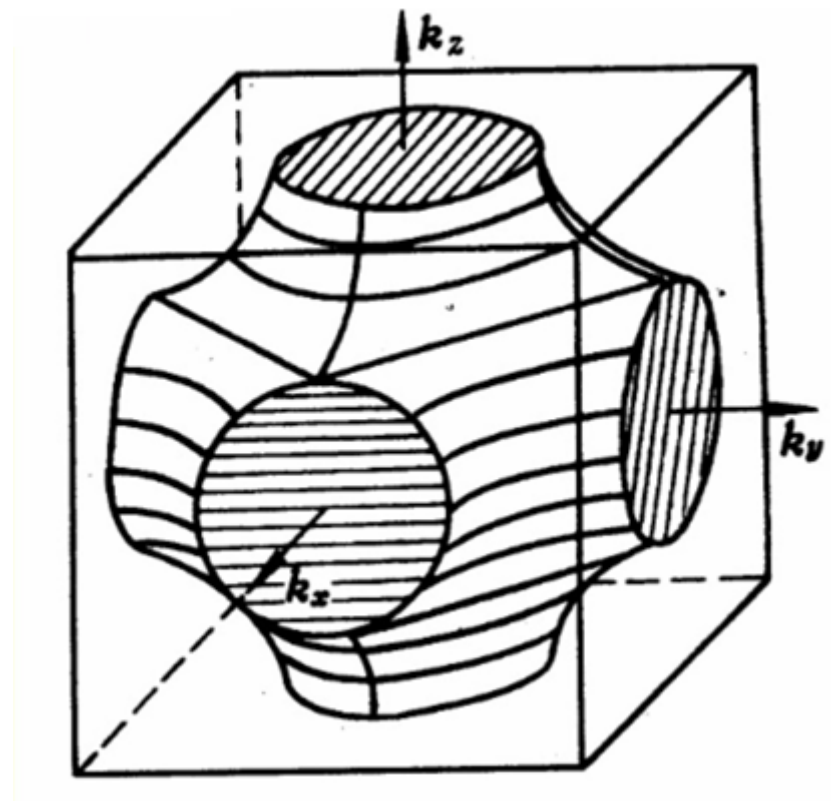
**X**点  $\mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$  的能量  $E^X = E_0 - 2J_1$



$$E^X = E_0 - 2J_1$$



$$E = E_0$$





## 2. 费米面

—— 固体中有N个自由电子，按照泡利原理它们基态是由N个电子由低到高填充的N个量子态

电子的能级  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

N个电子在k空间填充一个半径为 $k_F$ 的球，球内包含N个状态数

$$N = 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$$

球的半径  $k_F = 2\pi \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad k_F = 2\pi \left( \frac{3n}{8\pi} \right)^{1/3}$

☒ 费米波矢、费米动量、费米速度和费米温度

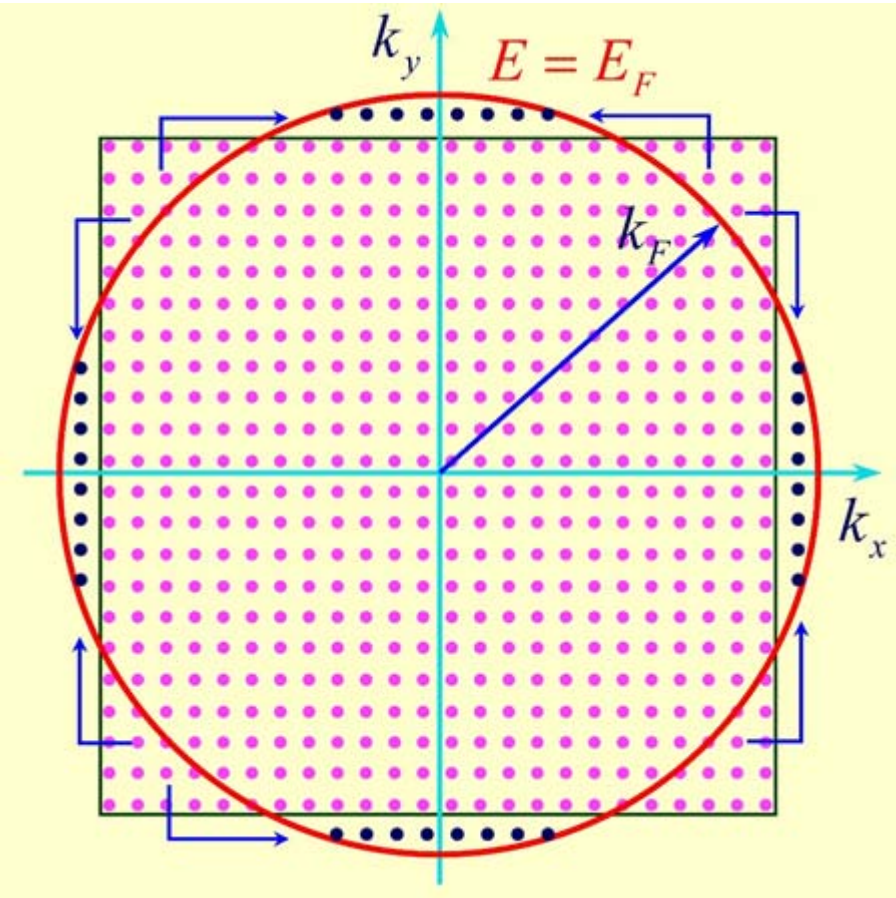
$$\text{费米球半径 } k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$$

$$\text{费米能量 } E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

$$\text{费米动量 } p_F = \sqrt{2mE_F}$$

$$\vec{p}_F = \hbar \vec{k}_F$$

$$\text{费米速度 } \vec{v}_F = \frac{\vec{p}_F}{m}$$



$$\text{费米温度 } T_F = \frac{E_F}{k_B}$$

自由电子球半径 $r_s$   $\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$$

$$n = \frac{3}{4\pi r_s^3}$$

$$k_F = 2\pi\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} = \frac{1.92}{r_s}$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad E_F = \frac{51.1 \text{ eV}}{(r_s / a_0)^2}$$

$$a_0 = 0.529 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$n \sim 10^{23} / \text{cm}^3$$

$$r_s / a_0 = 2 \sim 6$$

$$v_F = \frac{p_F}{m} = \frac{4.20}{r_s / a_0} \times 10^6 \text{ m / s}$$

$$E_F : 1.5 \text{ eV} \sim 15 \text{ eV}$$

—— 晶体中的电子

满带 —— 电子占据了一个能带中所有的状态

空带 —— 没有任何电子占据（填充）的能带

导带 —— 一个能带中所有的状态没有被电子占满  
即不满带，或说最下面的一个空带

价带 —— 导带以下的第一个满带，或最上面的一个满带

禁带 —— 两个能带之间，不允许存在的能级宽度，或带隙

—— 单电子的能级由于周期性势场的影响而形成一系列的准连续的能带， $N$ 个电子填充这些能带中最低的 $N$ 个状态

## 半导体和绝缘体

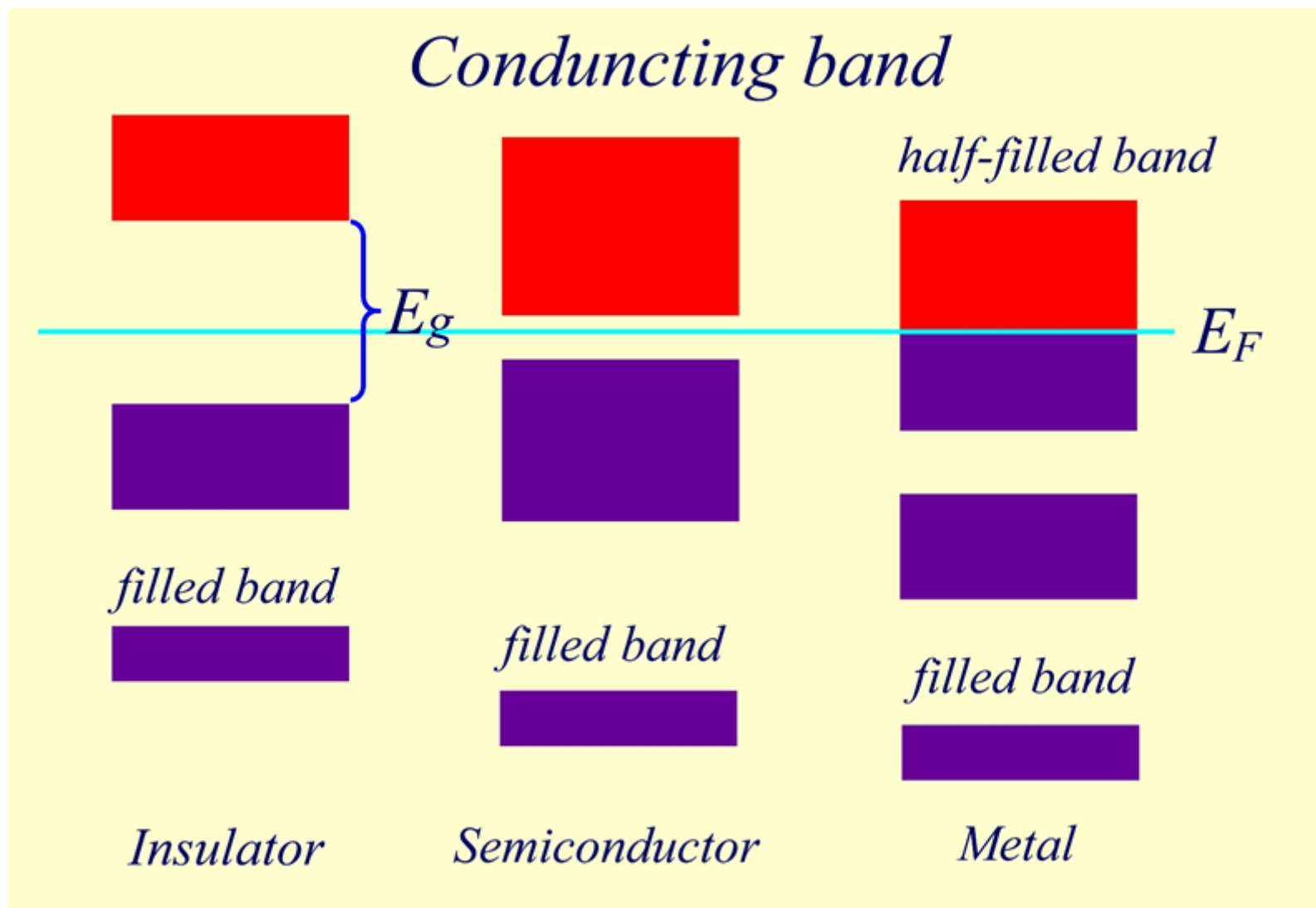
—— 电子刚好填满最低的一系列能带，形成满带，导带中没有电子

—— 半导体带隙宽度较小  $\sim 1 \text{ eV}$

—— 绝缘体带隙宽度较宽  $\sim 10 \text{ eV}$

## 金属

- 电子除了填满一系列的能带形成满带，还部分填充了其它能带形成导带
- 电子填充的最高能级为费米能级，位于一个或几个能带范围内
- 在不同能带中形成一个占有电子与不占有电子区域的分界面
- 面的集合称为费米面



**碱金属** —— 具有体心立方格子，每个原胞内有一个原子，由 $N$ 个原子构成的晶体，各满层电子的能级相应地分成 $2N$ 个量子态的能带，内层电子刚好填满了相应的能带

### **$n=2$ 的能级**

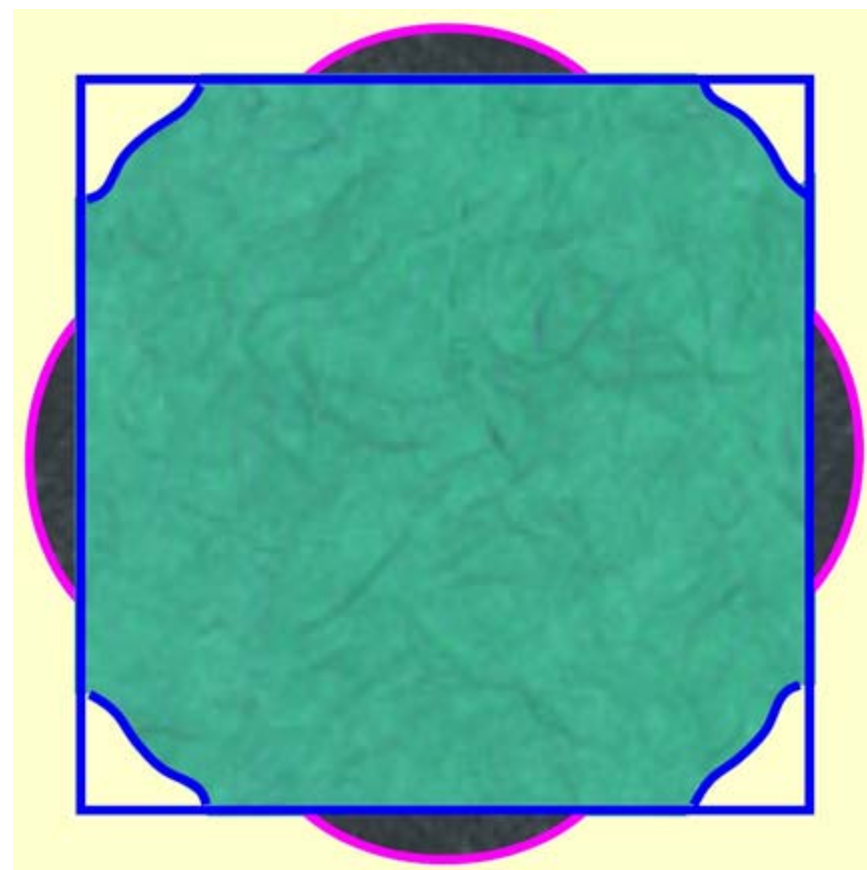
- 原子的量子态数为8，电子填充数为8个
- 形成晶体后相应的能带 $2s$ （1个）、 $2p$ （3个），共4个能带，每个能带所容许的量子态 $2N$ ，共有 $8N$ 个量子态，可以填充 $8N$ 个电子
- $ns$ 态所对应的能带可以填充 $2N$ 电子， $N$ 个原子只有 $N$ 个自由电子，只填充了半个能带而形成**导带**
- 碱金属中的 $N$ 个电子只填充了半个布里渊区，费米球与布里渊区边界不相交，费米面接近球面



**二价碱土金属** —— 最外层2个s态电子，似乎刚好填满和s相应的能带。由于与s对应的能带和上面的能带发生重叠， $2N$ 个尚未填满s态能带，就开始填充上面的能带，形成两个能带都是部分填充

—— 碱土金属为金属导体

—— 第一布里渊区中的状态尚未填满，第二布里渊区已填充电子，此时的费米面由两部分构成

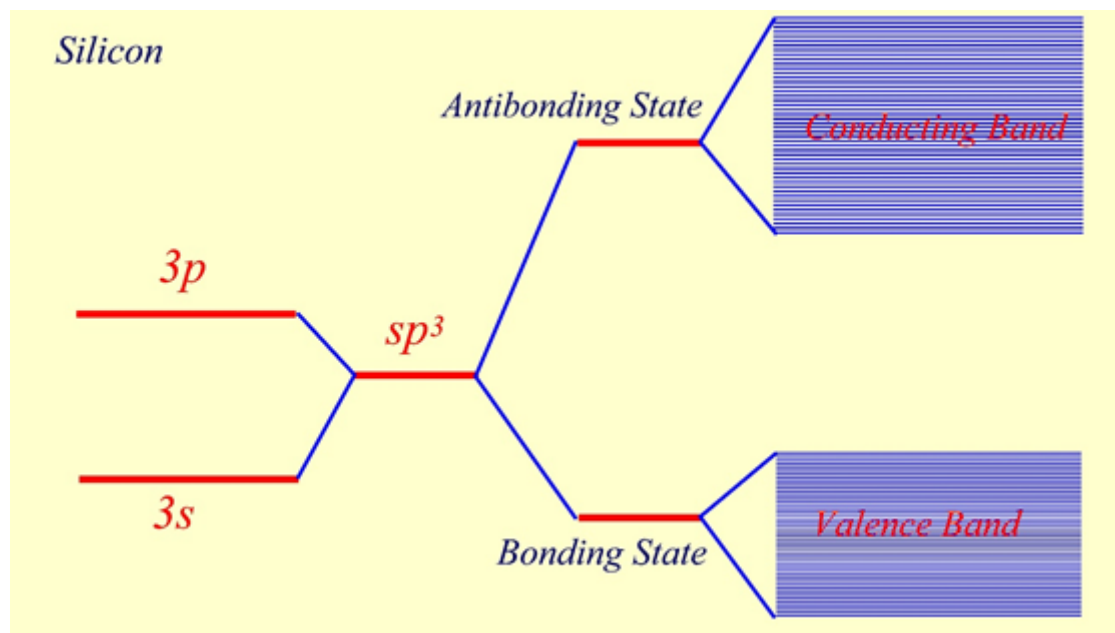


## 金刚石结构的IVB族元素C、Si和Ge电子的填充

—— **IVB**原子外层有4个电子，形成晶体后成键态对应4个能带在下面，反键态对应4个能带在上面。每个能带可容纳 $2N$ 个电子，成键态的4个能带刚好可以容纳 $8N$ 电子

—— 金刚石结构晶体中每个原胞有两个原子，共 $8N$ 个电子。晶体中的 $8N$ 个电子全部填充在成键态的4个能带中形成满带，反键态则是空带，金刚石为绝缘体

—— **Si**和**Ge**为半导体

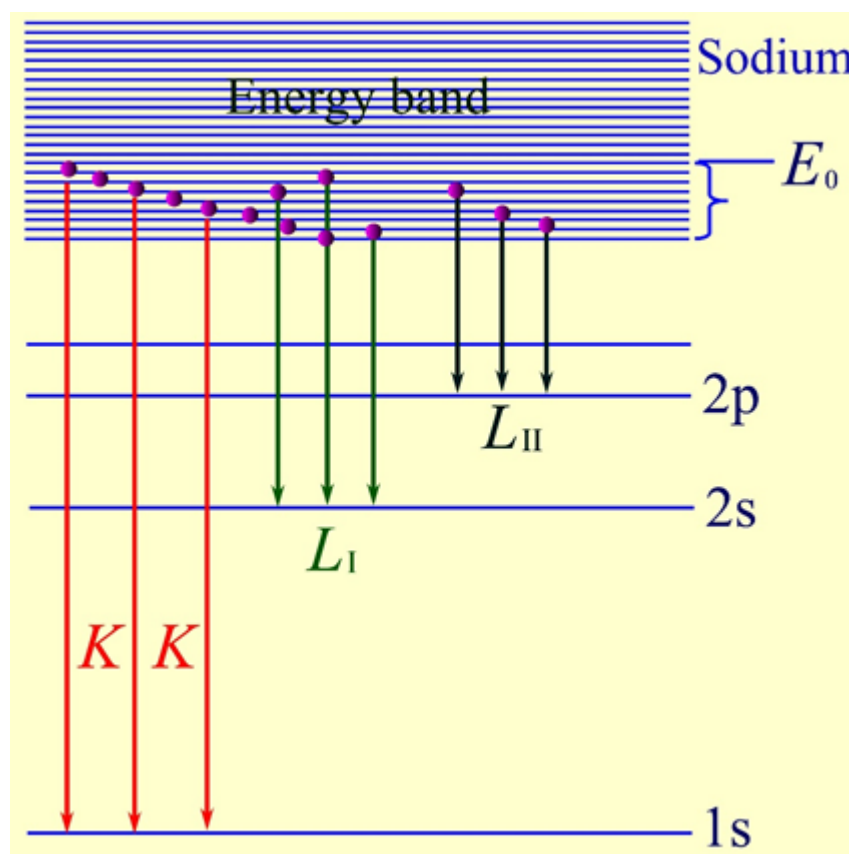


## —— 能态密度的实验结果

**X**射线可以将原子内层电子激发，产生空的内层能级，当外层电子(导带中的电子)跃迁填充内层能级时发射**X**射线光子

用**X**射线将**Na**原子的内层电子激发产生诸如**1s**、**2s**和**3p**等空的内层能级

- **K**: 电子到**1s**能级的跃迁
- **L<sub>I</sub>**: 电子到**2s**能级的跃迁
- **L<sub>II</sub>**: 电子到**2p**能级的跃迁
- **L<sub>III</sub>**: 电子到**3s**能级的跃迁

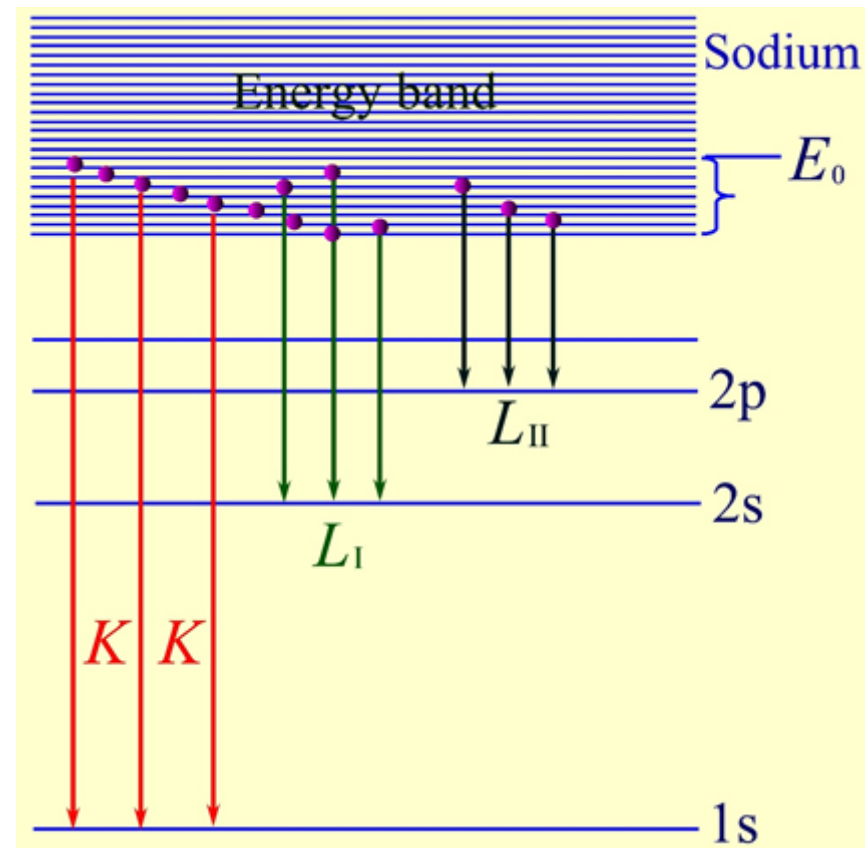


- 导带中电子能量从带底能量到最高能量 $E_0$ ，各种能量的电子均可发生跃迁产生不同能量的X光子
- 发射出X光子能量形成一个连续能量谱
- 发射的X光子能量可以通过实验测得

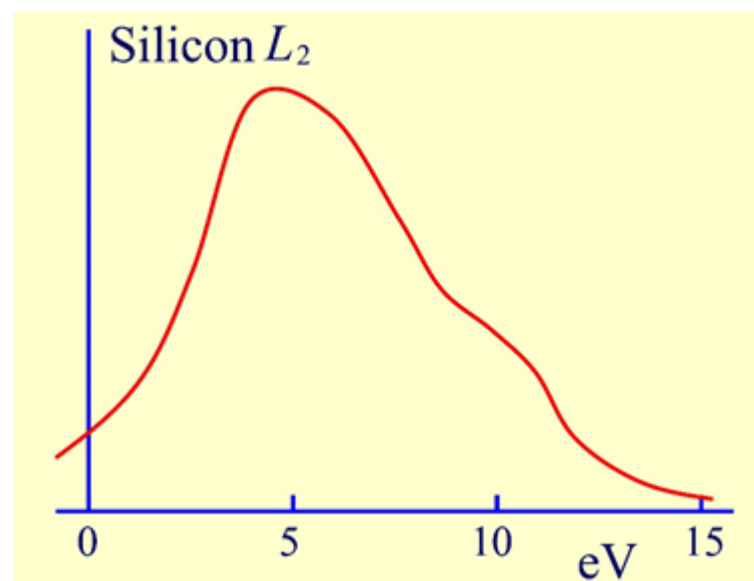
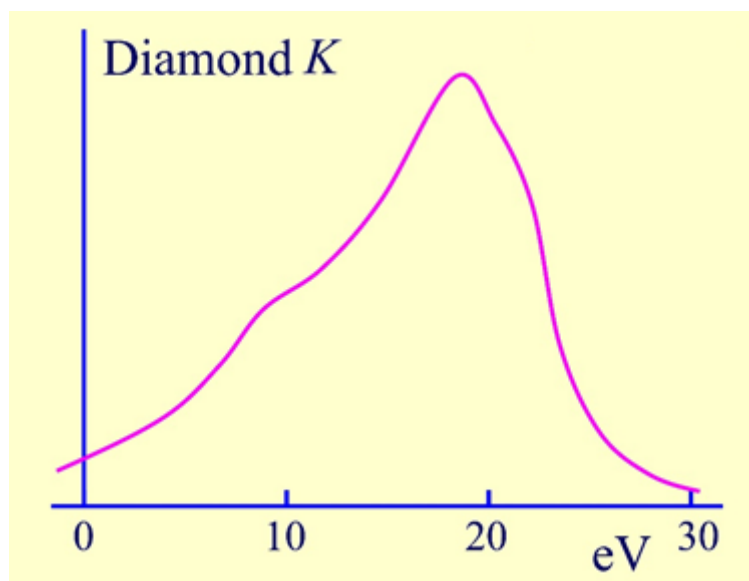
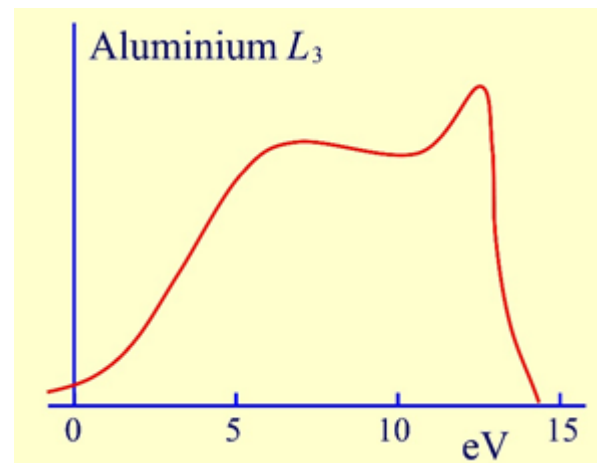
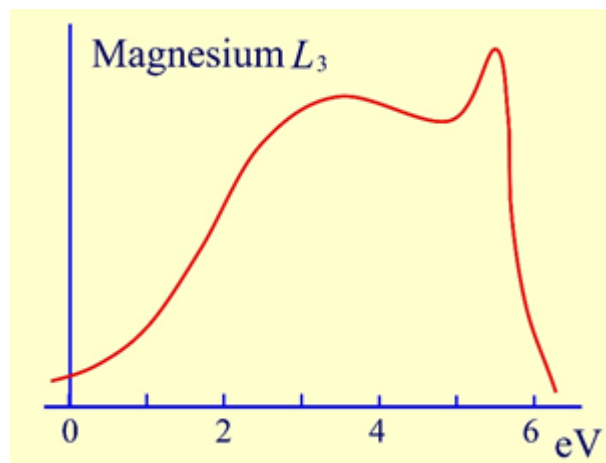
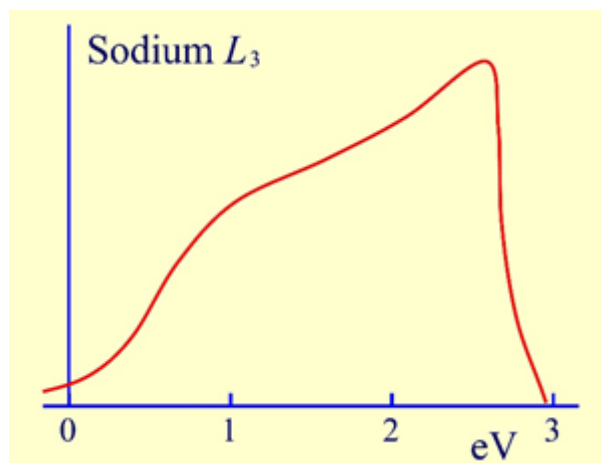
X光子发射强度决定于

(能态密度)  $\times$  (发射几率)

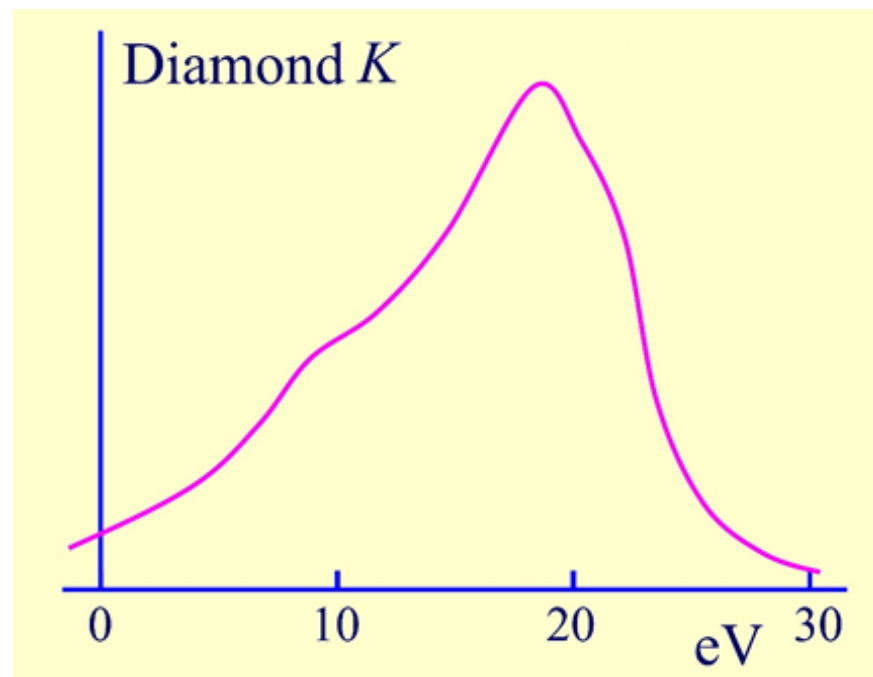
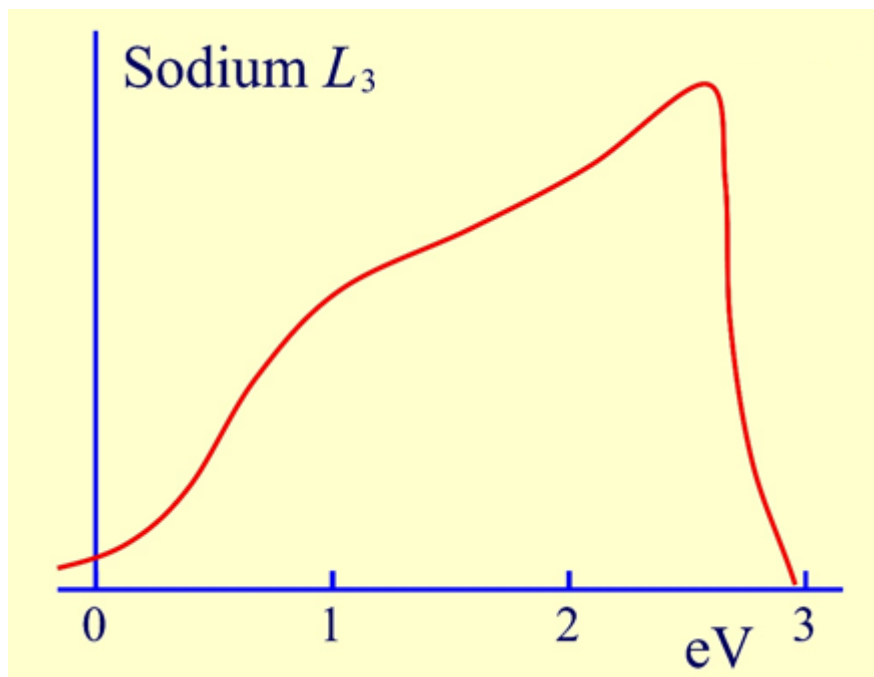
- 根据不同固体的X光子发射谱可以获知能态密度的信息



## 金属Na、Mg、Al和非金属金刚石、硅的实验结果



—— 在低能量区域

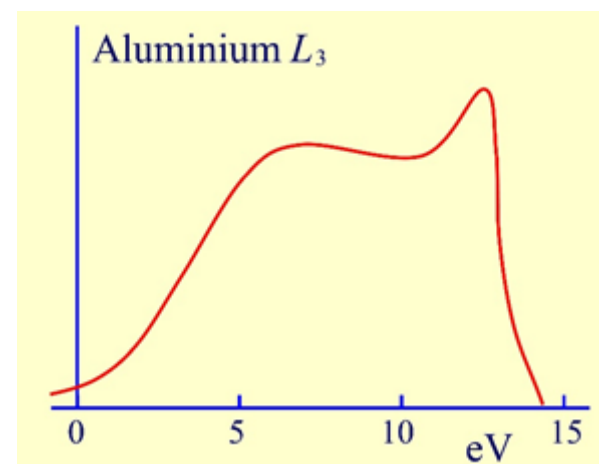
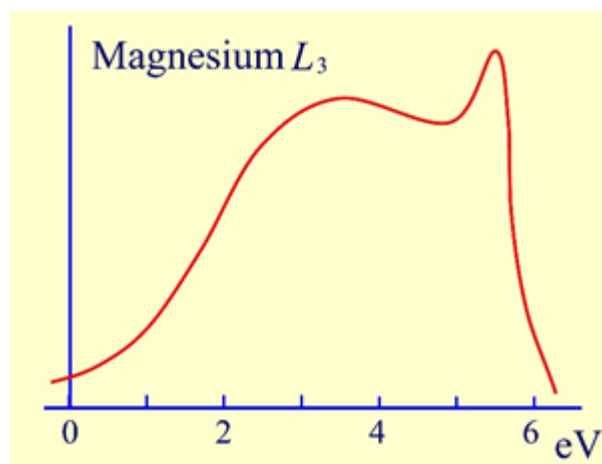
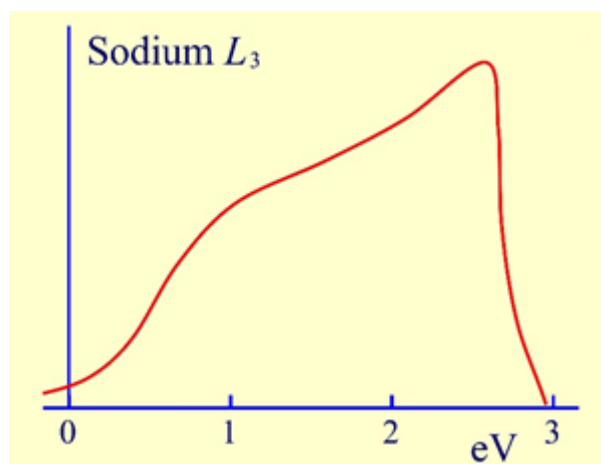


**Na、Mg、Al**和金刚石、硅的X光子发射能量逐渐上升的  
—— 反映了电子的能量从带底逐渐增大，其能态密度逐渐增大的规律

—— 在高能量的一端

金属Na、Mg、Al的X光子发射谱陡然下降

—— 反映了导带未被电子填满，最高能量的电子对应的能态密度最大



—— 在高能量的一端

金刚石、硅的X光子发射谱逐渐下降

—— 反映了电子填充了导带中所有的状态，即满带。而在满带顶对应的布里渊区附近，电子的能态密度逐渐降为零

