

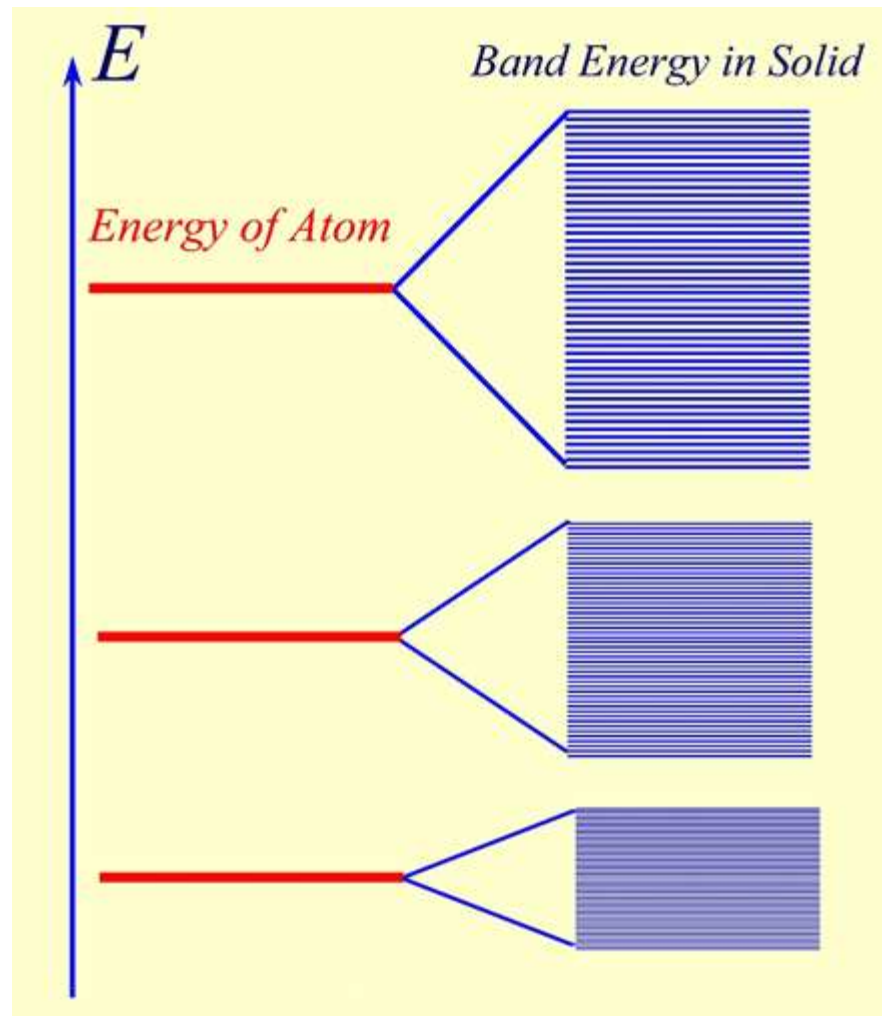
# 课程信息

- 第五次作业:

1. 阅读黄昆《固体物理》第四章4-5至4-8小节、第五章5-1至5-2小结，并解释以下重要概念：能态密度、费米面、满带、空带、导带、价带、禁带、准经典运动、有效质量；
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. 画出金属、半导体、绝缘体的能带简图；
4. 书后习题4.7， 5.1

—— 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

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

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

—— 各原子态组成布洛赫和

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

—— 能带中的电子态

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

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

—— 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

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

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

$\dot{\mathbf{r}}_\alpha$  —— 原胞中不同原子的相对位移

布洛赫和

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

——  $\alpha$ 表示不同的分格子， $i$ 表示不同的原子轨道

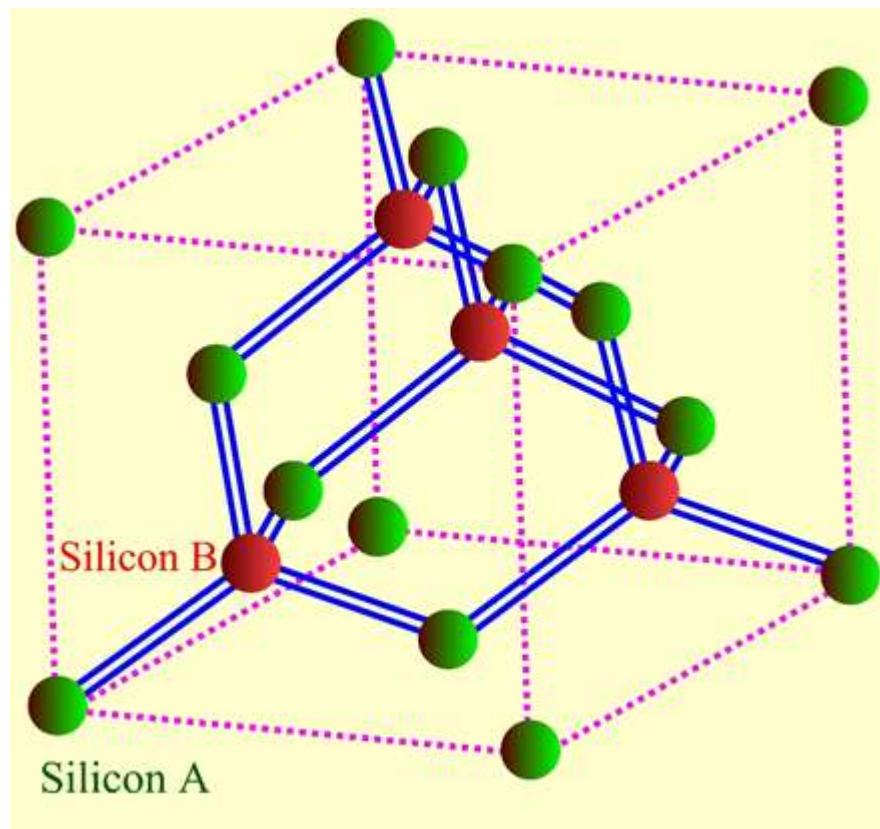
—— 具有金刚石结构的Si，原胞中有1个A位和1个B位原子

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

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





**Si晶体中3s和3p轨道相互杂化至少需要八个布洛赫和**

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

—— 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

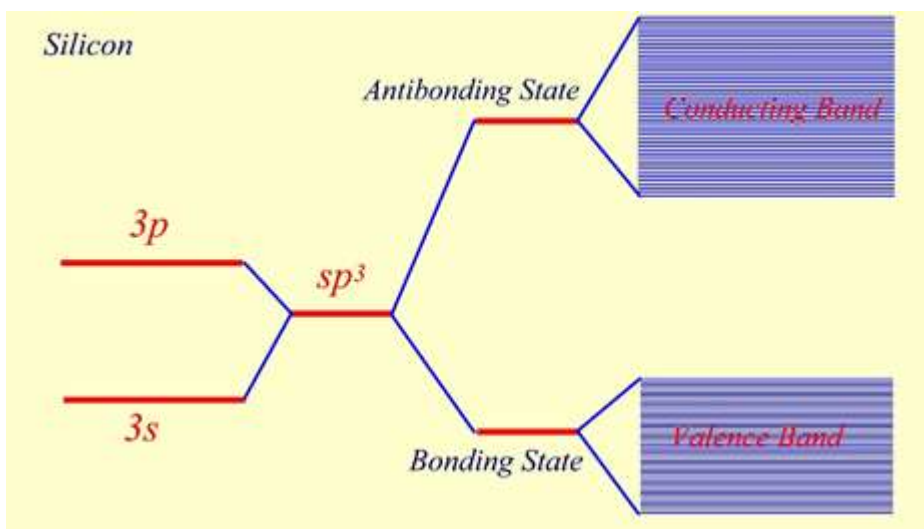
$$\phi_B^i = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}} [\phi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^V) + \phi_{hi}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m^V - \boldsymbol{\tau}^V)], \quad i = 1, 2, 3, 4$$

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

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 $k$ 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 $k$ 的状态中观察到的物理量与在 $k'$ 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

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

## 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

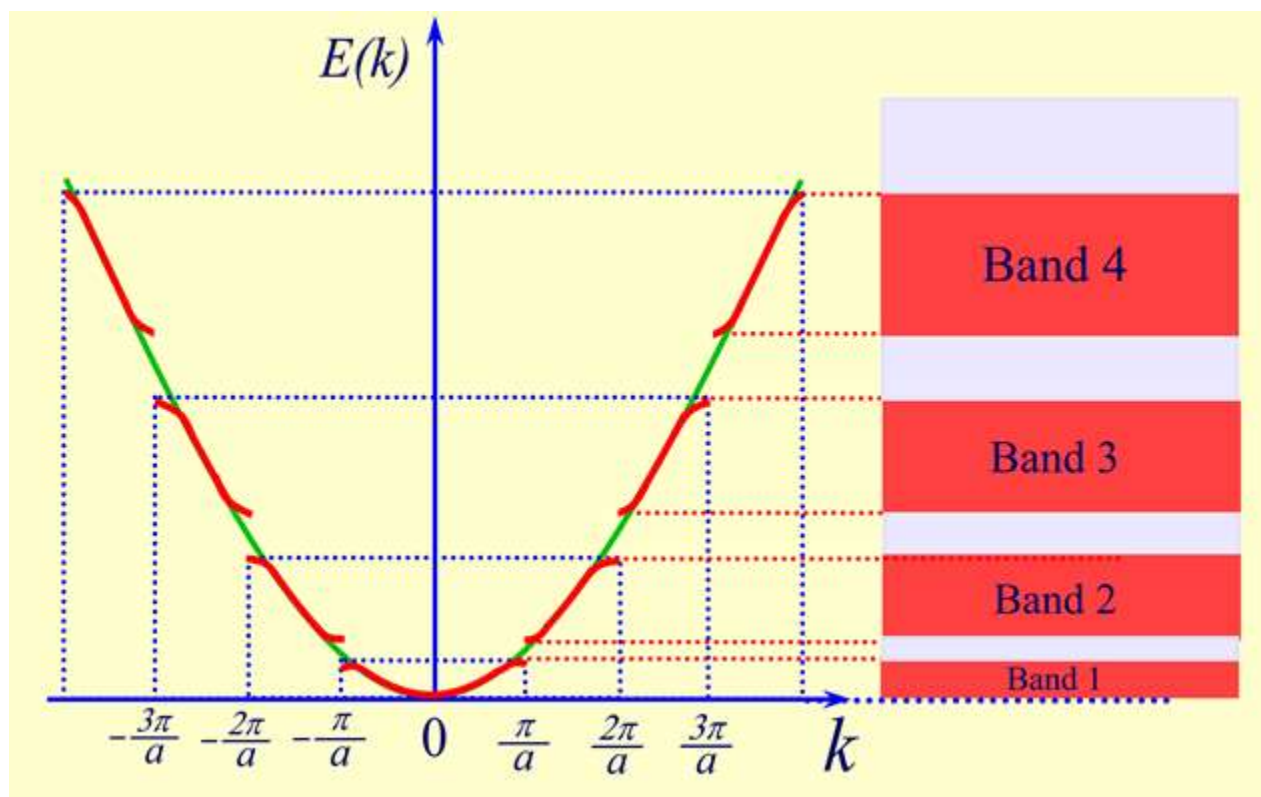
#### 1) 扩展能区图式

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 $k$ 空间具有周期性

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

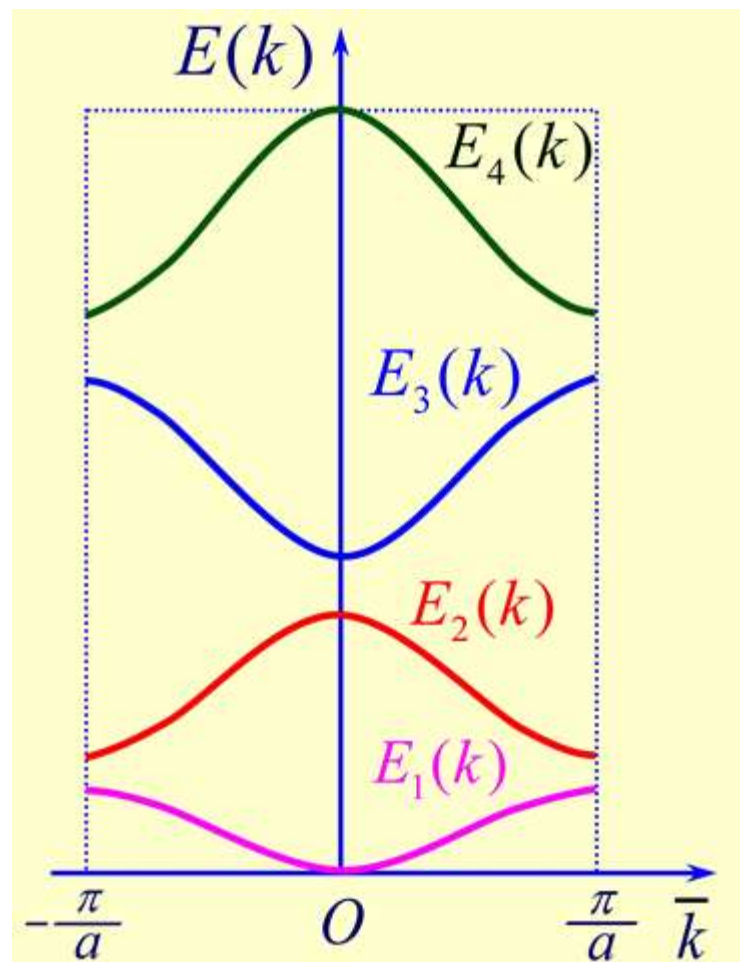
$$G_h = h \frac{2\pi}{a}$$

—— 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

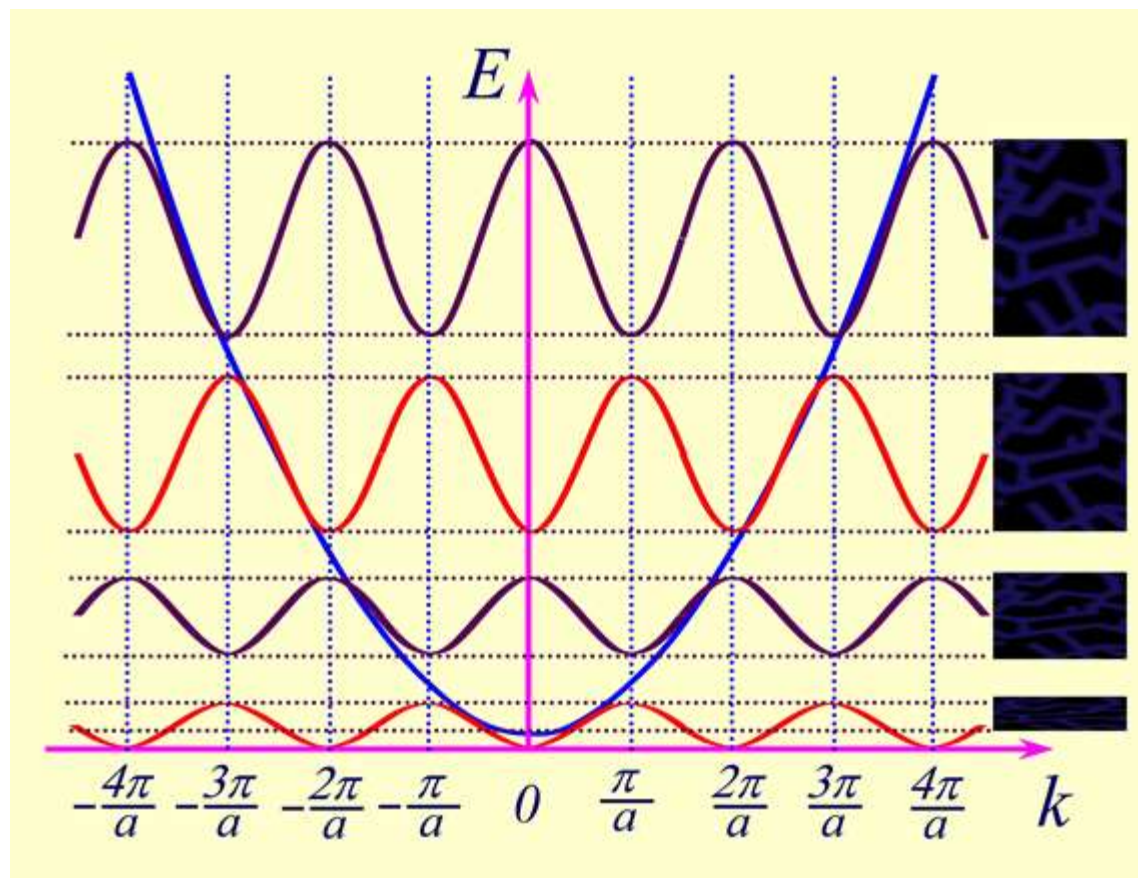
ii) 它的简约波矢  $\bar{k}$  是什么



### 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

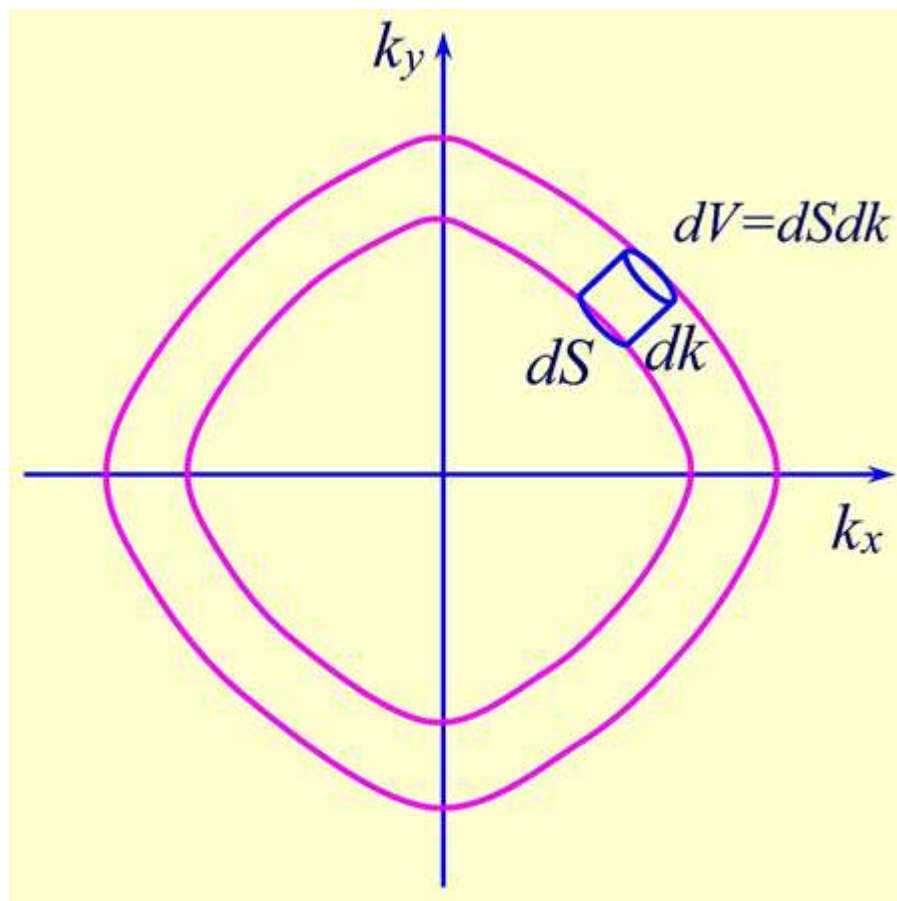
### 1. 能态密度函数

—— 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 $k$ 空间，根据 $E(k)=\text{Constant}$ 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 $k$ 空间是均匀分布的

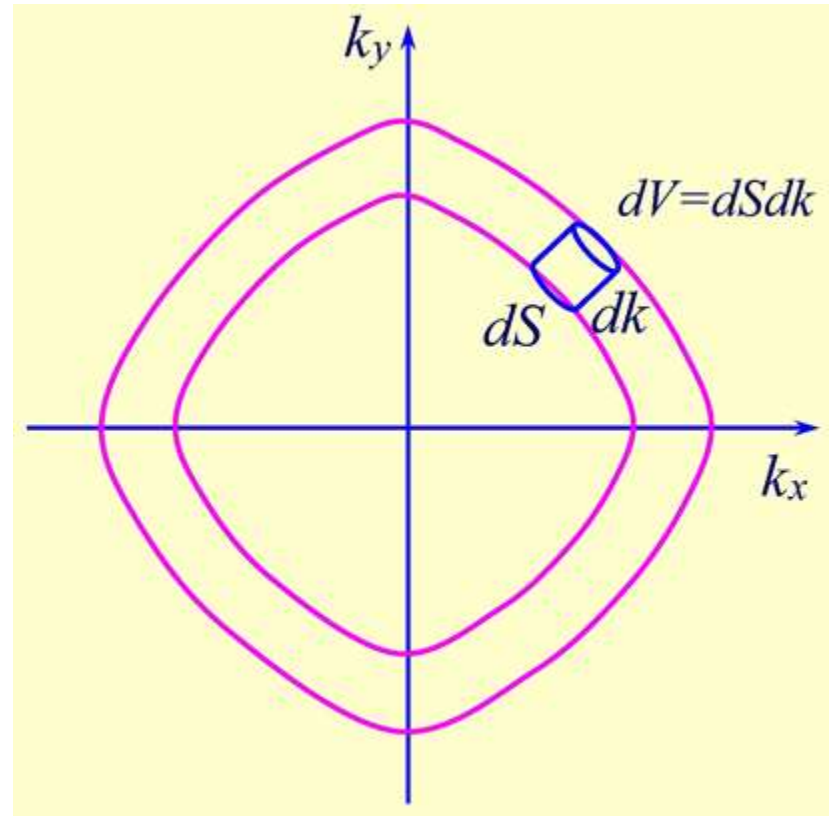
状态密度  $\frac{V}{(2\pi)^3}$  —— 动量标度下的能态密度

$E \sim E+\Delta E$ 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  $dk$

$$dk |\nabla_k E| = \Delta E$$



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

$$dk |\nabla_k E| = \Delta E$$

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

$$dk = \frac{\Delta E}{|\nabla_k E|}$$

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

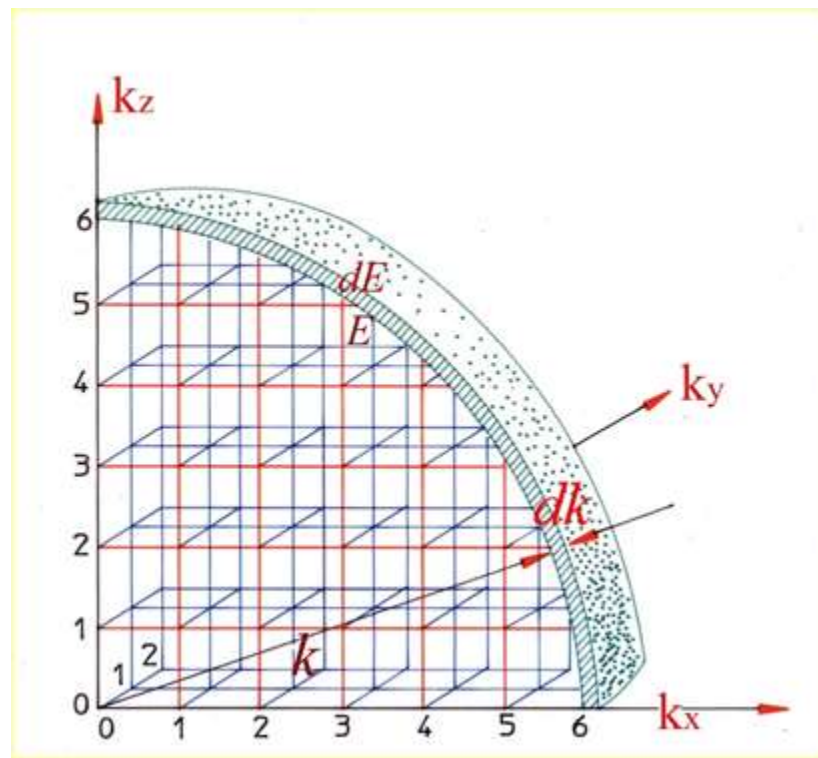
# 1) 自由电子的能态密度

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

**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

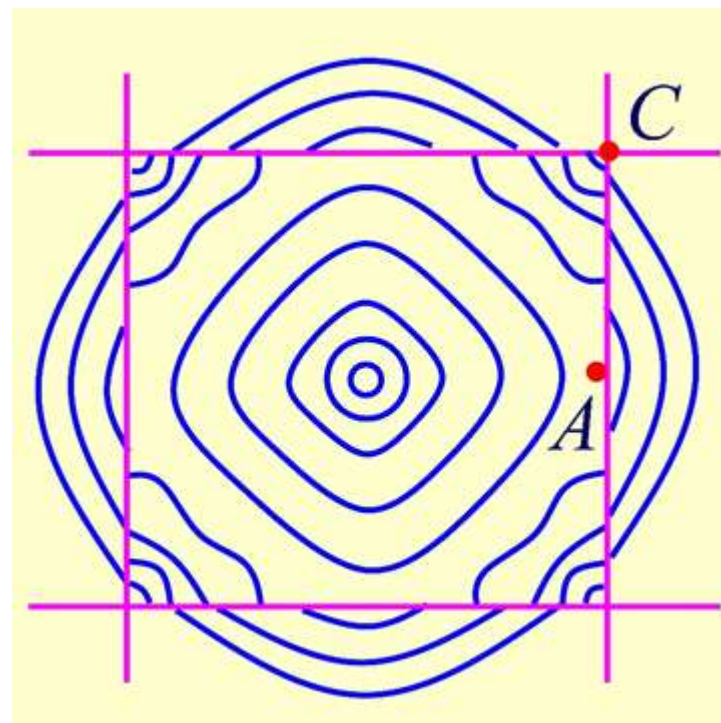
### 等能面的变化

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

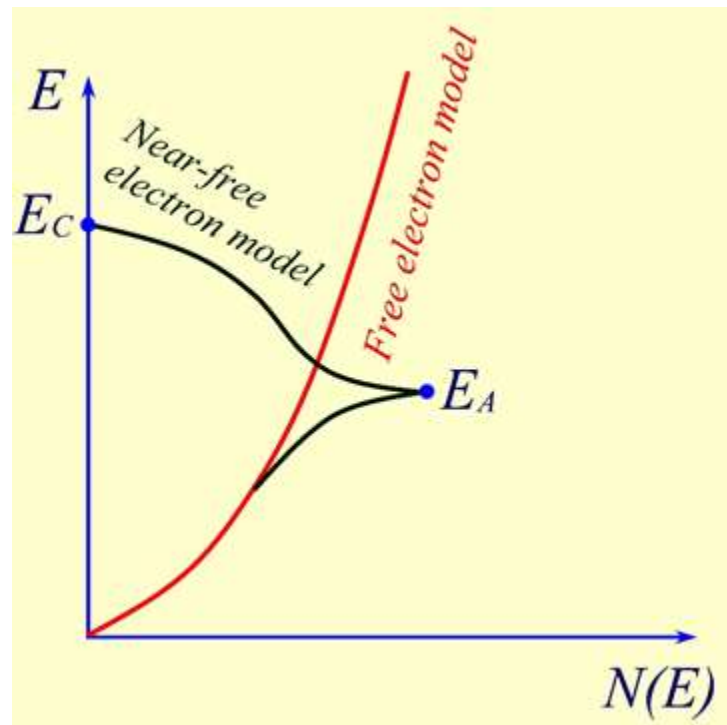
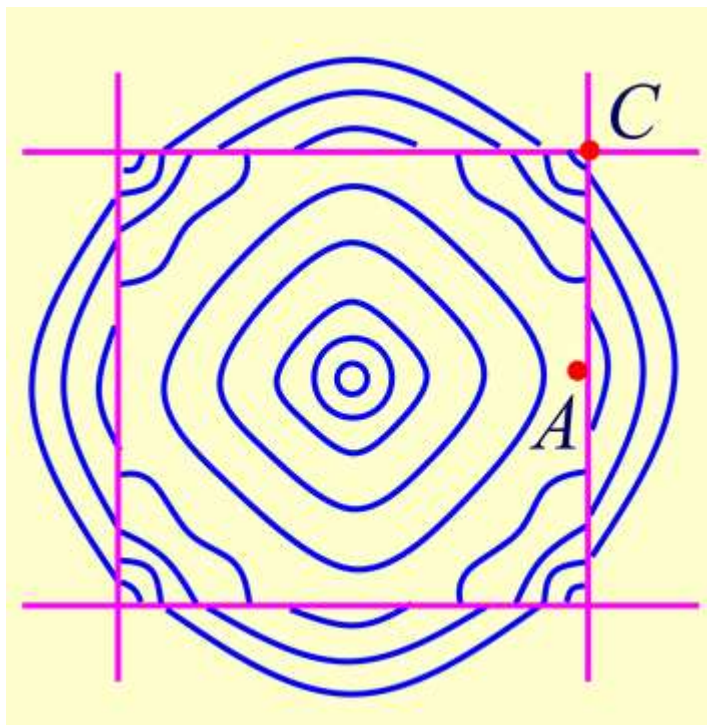


## 能态密度的变化

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

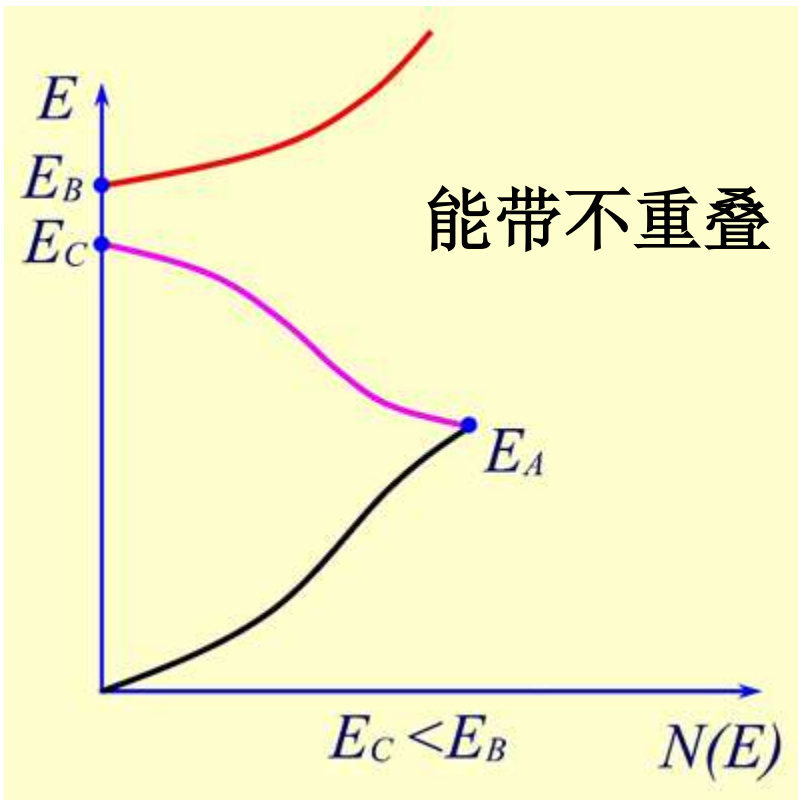
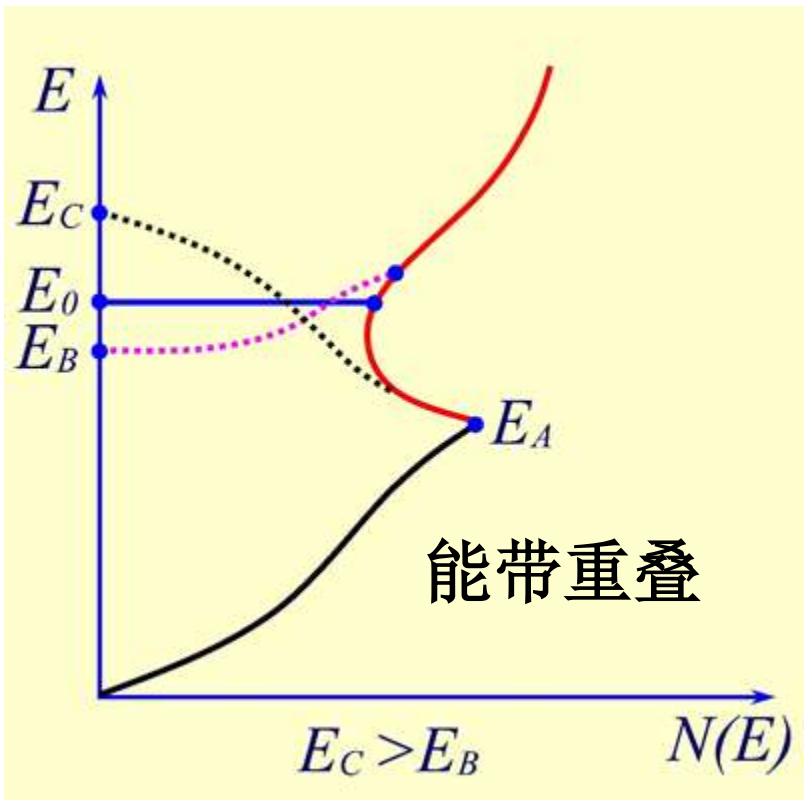
—— 随着 $k$ 接近布里渊区，等能面不断向边界凸现，两个等能面之间的体积不断增大，能态密度将显著增大

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





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

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

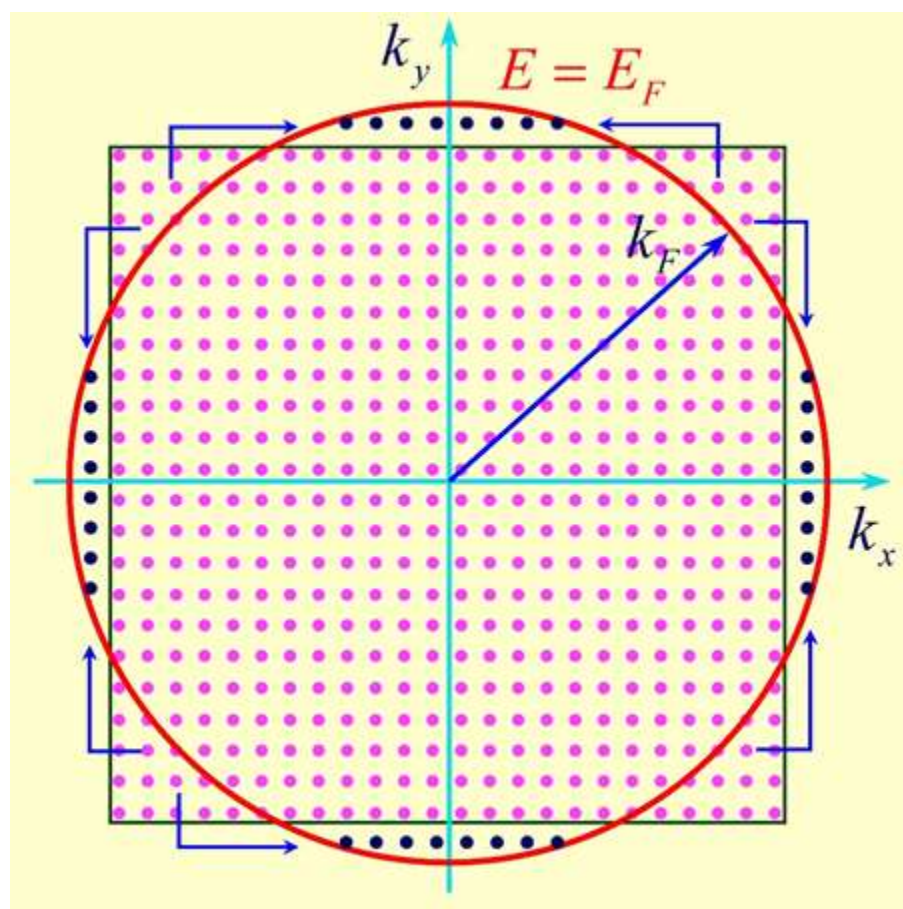
费米球半径  $k_F = \frac{\sqrt{2mE_F}}{\hbar}$

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

费米动量  $p_F = \sqrt{2mE_F}$

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

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



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

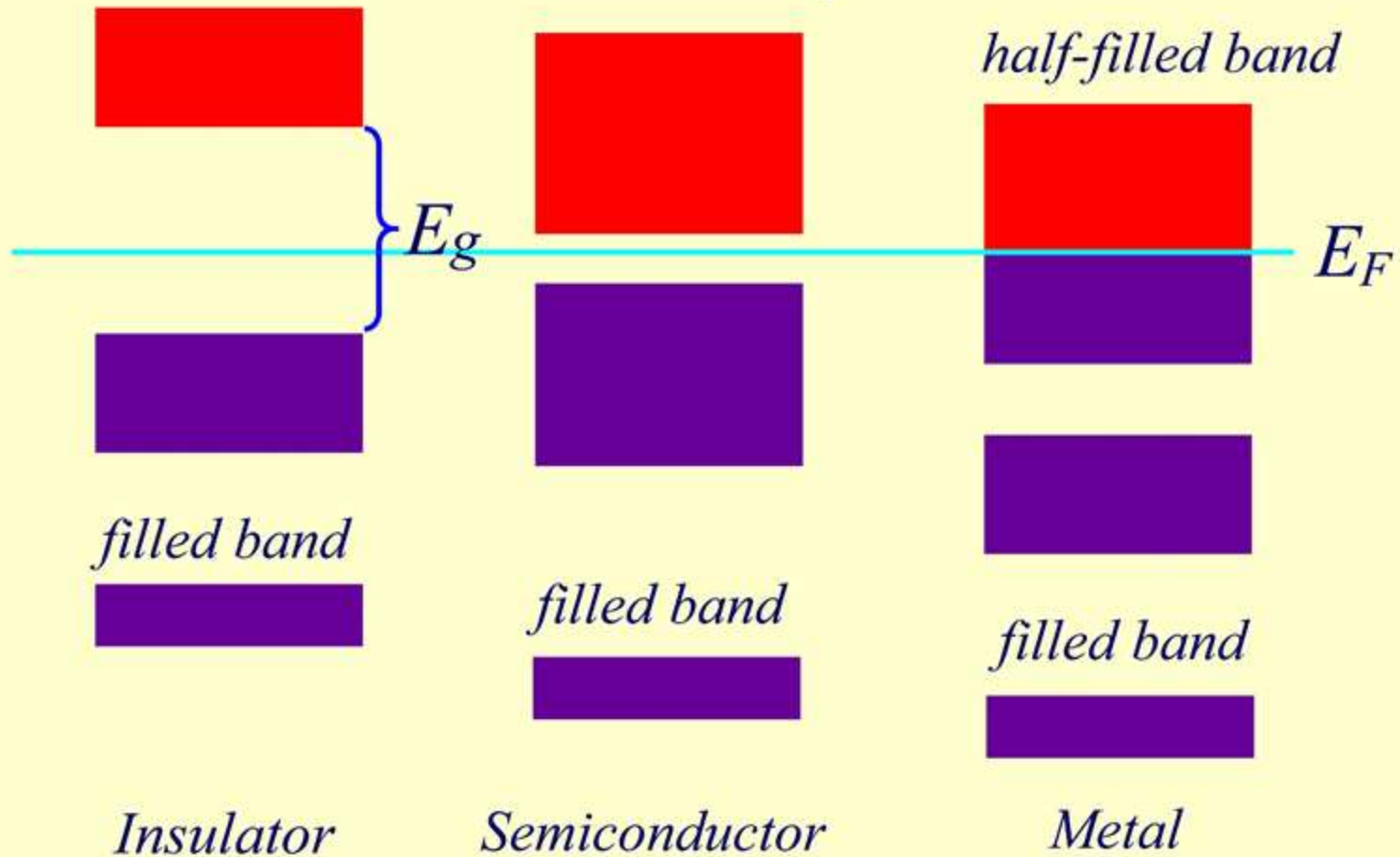
## 半导体和绝缘体

- 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

# Conducting band



**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

