

第 1 题 ((16.1) Metal and Insulators) 得分：\_\_\_\_\_. Explain the following:

- (a) sodium, which has two atoms in a bcc (conventional cubic) unit cell, is a metal;
- (b) calcium, which has four atoms in a fcc (conventional cubic) unit cell is a metal;
- (c) diamond, which has eight atoms in a fcc (conventional cubic) unit cell with a basis, is an electrical insulator, whereas silicon and germanium, which have similar structures, are semiconductors. (Try to think up several possible reasons!)
  - ▷ Why is diamond transparent?

解: (a) 钠的原胞中只含有一个原子, 每个原子提供一个电子, 导致半满的能带, 因此是导体.

- (b) 钙的原胞中也只含有一个原子, 每个原子提供两个电子, 但是由于其晶格产生的周期性势场不是很强, 没有产生(很大的)带隙, 所以即使是价带被填满, 价带的电子依然可以在外场的作用下轻易地到导带上去, 产生电流, 因此也是导体.

- (c) 金刚石、硅、锗的原胞中都含有两个原子, 每个原子有四个价电子 (s轨道贡献两个电子, p轨道贡献两个电子), 因此下面的四条价带被完全填满, 上面的四条导带空着. 在这三种材料中, 金刚石的原子体积小, 所以离价电子的距离近, 晶格的周期势场对电子波函数的影响就强, 所以打开的带隙更大 (5.47eV), 是绝缘体, 而硅和锗的带隙相对就较小 (硅的带隙为1.12eV, 锗的带隙为0.66eV), 为半导体.

另一种解释: 对于C, 基态下电子填充到的最高轨道为2p轨道, 它与能量稍高的3s轨道的能量差较大, 因此组成晶体后, 电子依然主要束缚在3s轨道上; 而对于Si和Ge, 基态下电子填充到的最高轨道为3p和4p, 与能量稍高的轨道之间的差距并不那么大, 所以电子更容易激发到稍高的轨道上去, 也就是有更小的带隙.

- ▷ 由于金刚石的带隙很大, 所以可见光无法将价带上的电子激发到导带上去, 故金刚石很难吸收可见光, 呈透明状.

□

第 2 题 ((16.2) Fermi Surface Shapes) 得分: \_\_\_\_\_. (a) Consider a tight binding model of atoms on a (two-dimensional) square lattice where each atom has a single atomic orbital. If these atoms are monovalent, describe the shape of the Fermi surface.

- (b) Now suppose the lattice is not square, but is rectangular instead with primitive lattice vector of length  $a_x$  and  $a_y$  in the  $x$  and  $y$  directions respectively, where  $a_x > a_y$ . In this case, imagine that the hopping have a value  $-t_x$  in the  $x$ -direction and a value  $-t_y$  in the  $y$ -direction, with  $t_y > t_x$ . (Why does this inequality match  $a_x > a_y$ ?)

- ▷ Write an expression for the dispersion of the electronic states  $\epsilon(\mathbf{k})$ .

- ▷ Suppose again that the atoms are monovalent, what is the shape of the Fermi surface now?

解: (a) 电子的状态可表为

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_x, n_y} \phi_{n_x, n_y} |n_x, n_y\rangle. \quad (1)$$

其中 $|n_x, n_y\rangle$ 代表电子处在各个原子上的状态. 电子在二维晶体中的总哈密顿为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_h. \quad (2)$$

其中 $H_0$ 为电子处在某个独立电子上的哈密顿,  $V_h$ 为hopping能. 总哈密顿在 $\{|n_x, n_y\rangle\}$ 表象中的矩阵元为

$$H_{m_x m_y, n_x n_y} = \langle m_x, m_y | \hat{H} | n_x, n_y \rangle = \langle m_x, m_y | \hat{H}_0 | n_x, n_y \rangle + \langle m_x, m_y | \hat{V}_h | n_x, n_y \rangle, \quad (3)$$

其中

$$\langle m_x, m_y | \hat{H}_0 | n_x, n_y \rangle = \varepsilon_0 \delta_{m_x n_x} \delta_{m_y n_y}, \quad (4)$$

$$\langle m_x, m_y | \hat{V}_h | n_x, n_y \rangle = \begin{cases} -t, & (m_x = n_x \pm 1, m_y = n_y \pm 1) \text{ 或 } (m_x = n_x, m_y = n_y \pm 1), \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (5)$$

(假设只有最近的两个原子之间才存在hopping)

电子的薛定谔方程为

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (6)$$

其分量形式为

$$-t\phi_{n_x-1, n_y} - t\phi_{n_x, n_y-1} + \varepsilon_0\phi_{n_x, n_y} - t\phi_{n_x+1, n_y} - t\phi_{n_x, n_y+1} = E\phi_{n_x, n_y}. \quad (7)$$

利用周期性边界条件，设解为

$$\phi_{n_x, n_y} = Ae^{ik_x n_y a + ik_y n_y a}. \quad (8)$$

将猜测的解代入薛定谔方程中，得色散关系

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2t[\cos(k_x a) + \cos(k_y a)]. \quad (9)$$

绘制其等高线图如图1.

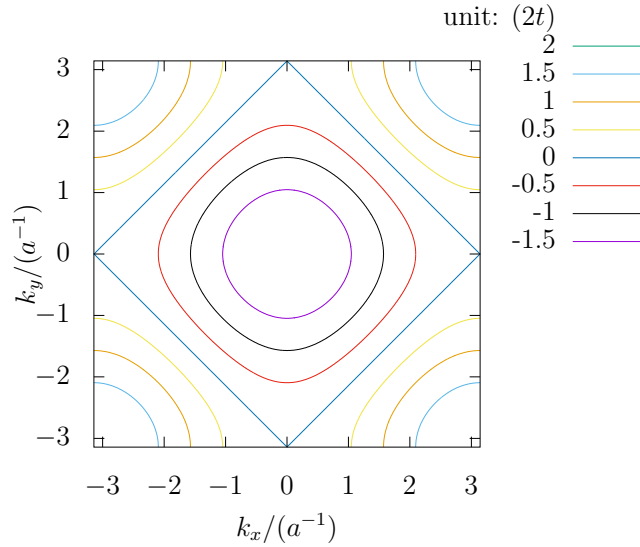


图 1: 二维方格子的色散关系等高线图.

由于每个原子贡献一个价电子，所以二维方格子的能带是半满的，其费米面即图中蓝色实线围成的区域，为一个正方形.

(b)  $a_x > a_y$  对应  $t_y > t_x$ ，这是因为晶格常数（原子间距）越大，电子在原子之间的跃迁就越弱.

▷ 对于  $a_x > a_y$ ,  $t_y > t_x$  的矩形格子，其hopping能算符的矩阵元为

$$\langle m_x, m_y | \hat{V}_h | n_x, n_y \rangle = \begin{cases} -t_x, & m_x = n_x \pm 1, m_y = n_y, \\ -t_y, & m_x = n_x, m_y = n_y \pm 1, \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (10)$$

故电子的薛定谔方程的分量形式为

$$-t_x \phi_{n_x-1, n_y} - t_y \phi_{n_x, n_y-1} + \varepsilon_0 \phi_{n_x, n_y} - t_x \phi_{n_x+1, n_y} - t_y \phi_{n_x, n_y+1} = E \phi_{n_x, n_y}. \quad (11)$$

利用周期性边界条件，设解为

$$\phi_{n_x, n_y} = A e^{i k_x n_x a_x + i k_y n_y a_y}. \quad (12)$$

将猜测的解代入薛定谔方程中，得色散关系

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2[t_x \cos(k_x a_x) + t_y \cos(k_y a_y)]. \quad (13)$$

▷ 设  $a_x = 2a_y = a$ ,  $2t_x = t_y = t$ , 绘制色散关系登高线图如图2.

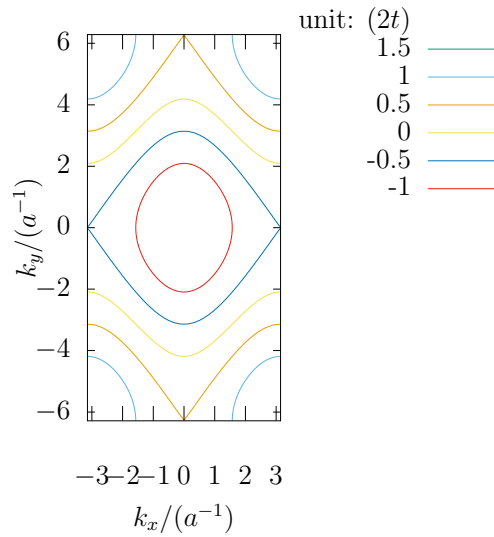


图 2: 二维矩形格子的色散关系登高线图.

此时费米面即为图中淡黄色曲线所围区域，相对于二维方格子的费米面已经发生了形变。

□

**第 3 题 (补充问题) 得分:** \_\_\_\_\_. 二维平面上的自由电子受到一个正方形晶格的散射。该晶格的晶格常数为  $0.25 \text{ nm}$ 。请利用近自由电子近似理论和 Matlab 程序，画出不同晶格势强度下第一布里渊区中能量最低的两条能带（就像课堂上展示的那种三维图）。并画出沿着某些高对称线上的能带（就像教材图 13.7 展示的那种二维图）。通过调节晶格势强度，展示出能带从没有带隙到打开带隙的过程。要注意当晶格势比较弱的时候，第二条能带的最低点比第一条能带的最高点还要低，这种体系被称为“半金属”。要在计算结果中展现出这一现象来。

**解:** 二维正方形晶格的倒格子的基矢长度为

$$|G| = \frac{2\pi}{a} = 8\pi \text{ nm}^{-1}. \quad (14)$$

故第一布里渊区的范围为  $[-4\pi \text{ nm}^{-1}, 4\pi \text{ nm}^{-1}]$ 。电子的哈密顿量可表为

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} E_1 & V_G \\ V_G^* & E_2 \end{pmatrix}. \quad (15)$$

其中  $E_1 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2)$  是简约布里渊区中的较低的那一支能带能量， $E_2$  是简约布里渊区中的较高的那一支能带能量。解得本征能量为

$$E = \frac{(E_1 + E_2) \pm \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4|V_G|^2}}{2}. \quad (16)$$

从 0（即自由电子）逐渐增大  $V_G$ ，绘制出三维的能带和沿着高对称线的能带如组图 3（最后一页）。

组图中第一行，无微扰， $V_G = 0$ ，对应了自由电子的能带结构，此时不存在带隙；组图中第二行，当稍增大 $V_G$ ，此时由于晶格周期性势场的围绕，带隙被稍稍打开，但此时第二条能带的最低点比第一条能带的最高点更低，是为半金属；组图中第三行，继续增大 $V_G$ ，带隙变得足够大，此时第二条能带完全在第一条能带以上，存在简介带隙，因此为绝缘体。

代码如下，在老师提供的代码的基础上进行了部分修改。

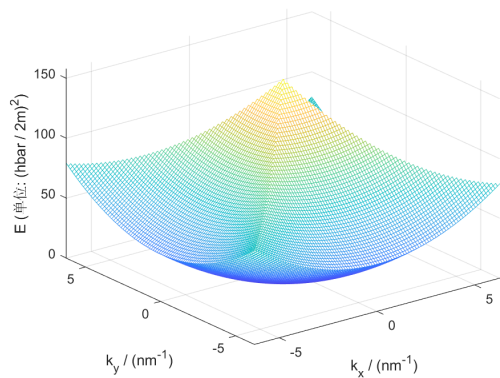
```
figure(1)
G = 4 * pi;
[kx,ky] = meshgrid(-G / 2:G / 100:G / 2);
E1 = kx.^2 + ky.^2;
for i = 1:1:101
    for j = 1:1:101
        if ky(i,j) < kx(i,j)
            if ky(i,j) < -kx(i,j)
                E2(i,j) = kx(i,j)^2 + (ky(i,j) + G)^2;
            else
                E2(i,j) = (kx(i,j) - G)^2 + ky(i,j)^2;
            end
        else
            if ky(i,j) < -kx(i,j)
                E2(i,j) = (kx(i,j) + G)^2 + ky(i,j)^2;
            else
                E2(i,j) = kx(i,j)^2 + (ky(i,j) - G)^2;
            end
        end
    end
end
end
% mesh(kx,ky,E1)
% hold on
% mesh(kx,ky,E2)

VG = 0;
E1_perturbed = ((E1 + E2) - sqrt((E1 - E2).^2 + VG^2)) / 2;
E2_perturbed = ((E1 + E2) + sqrt((E1 - E2).^2 + VG^2)) / 2;
mesh(kx,ky,E1_perturbed)
hold on
mesh(kx,ky,E2_perturbed)
xlabel('k_x / (nm^{-1})','interpreter','tex')
ylabel('k_y / (nm^{-1})','interpreter','tex')
zlabel('E (unit: (hbar / 2m)^2)')

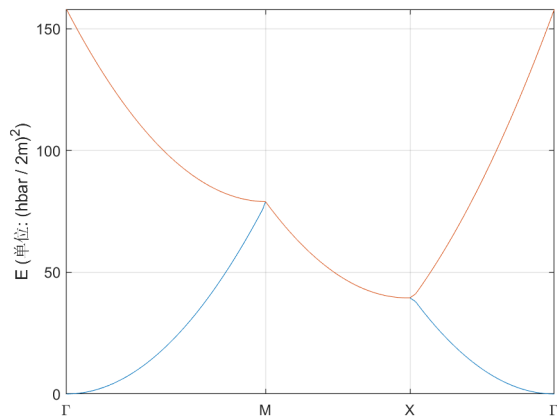
figure(2)
for i = 1:1:51
    k(i) = sqrt(2) * G / 100 * i;
    E3(i) = E1_perturbed(50 + i,50 + i);
    E4(i) = E2_perturbed(50 + i,50 + i);
end
```

```
for i = 1:1:51
    k(50 + i) = k(50) + G / 100 * i;
    E3(50 + i) = E1_perturbed(101,102 - i);
    E4(50 + i) = E2_perturbed(101,102 - i);
end
for i = 1:1:51
    k(100 + i) = k(101) + G / 100 * i;
    E3(100 + i) = E1_perturbed(102 - i,51);
    E4(100 + i) = E2_perturbed(102 - i,51);
end
plot(k,E3)
hold on
plot(k,E4)
grid on
xlim([k(1),k(end)])
ylim([min(E3),max(E4)])
xticks([k(1) k(51) k(101) k(151)])
xticklabels({'\Gamma', 'M', 'X', '\Gamma'})
ylabel('E (unit: ( $\hbar^2 / 2m)^2$ )')
```

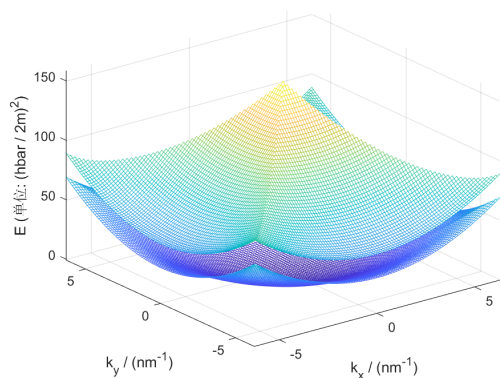
□



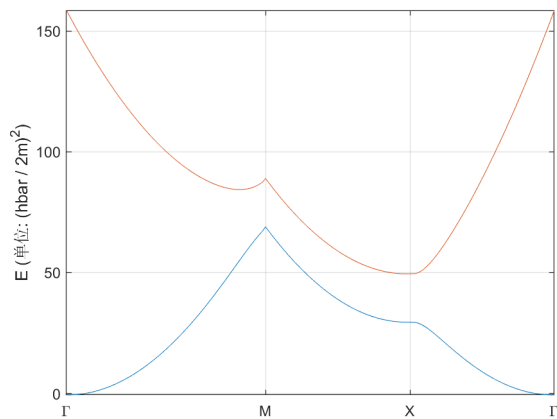
(a)  $V_G = 0$ , 三维能带图



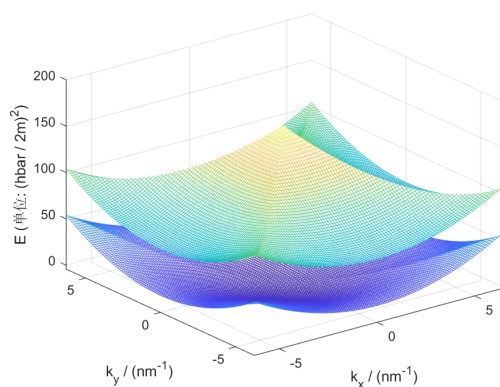
(b)  $V_G = 0$ , 沿着高对称线的能带图



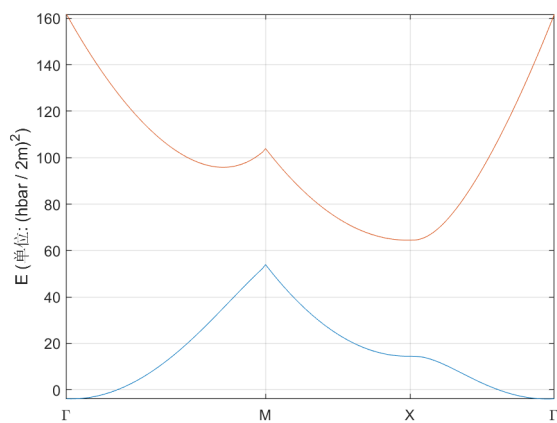
(c)  $V_G = 20$ , 三维能带图



(d)  $V_G = 20$ , 沿着高对称线的能带图



(e)  $V_G = 50$ , 三维能带图



(f)  $V_G = 50$ , 沿着高对称线的能带图

图 3: 带隙随  $V_G$  增大逐渐打开的过程.