

第IV章

——布洛赫电子的动力学



目录

一、晶体电子动力学.....	3
1.半经典电子的坐标、速度和加速度.....	3
2.有效质量.....	7
3.电子的准动量 $\hbar\mathbf{k}$	9
4.布洛赫振荡.....	10
5.半经典模型的适用范围.....	11
二、能态密度和费米面.....	12
1.费米面的畸变.....	12
2.能量状态密度.....	12
3.近自由电子态密度的定性讨论.....	14
4.例题：简立方 s 能带的van Hove奇点.....	15
三、导体、半导体和绝缘体的能带理论解释.....	16
1.满带和导带.....	16
2.解释绝缘体、半导体、导体和半金属.....	17

一、晶体电子动力学

现在我们要考虑如何描述晶体电子（布洛赫电子）在外场下的输运性质。这和我们上一章讨论的有所不同：在外场下（电场、磁场、…），这是一个非定态问题。对于这个问题，如果完全用量子力学处理晶体电子，那将会是十分复杂的。

有没有可能用简单的方法处理呢？答案就是：用**半经典**来描述晶体电子的运动。

对于这个“半经典”具体是什么，我个人理解是：我们使用到量子力学里面波函数和测不准原理的一些概念，对晶格周期场沿用能带论量子力学的处理方法，但对外电场、磁场采用经典的方法处理。

1. 半经典电子的坐标、速度和加速度

我们由布洛赫定理知道，布洛赫电子的波函数是分布在晶体的全空间里的，也就是说它是共有电子，这也说明一个问题：晶体电子的坐标是完全不确定的！因此，如果我们像把量子力学简化到半经典理论，必须先解决如何确定电子坐标的问题。

要解决这个问题，我们可以作这样的理解（个人的理解）：以前我们都是讨论定态的问题布洛赫电子的本征态用具有确定波矢 \vec{k} 的布洛赫函数来描述，由测不准原理我们知道，此时状态 \vec{k} 完全确定，而坐标完全不确定。而现在，在外场下是非定态 \vec{k} 是会变化的了，假若说这使得 \vec{k} 引入了 Δk 的不确定度，那么同时它也会使得 \vec{r} 的不确定度减小。

一句话，就是用 \vec{k} 的不确定度，换取了 \vec{r} 的确定度。

此时如果我们想要用量子力学来描述这一个经典电子，就不再是用一个弥散在全空间的布洛赫函数了，而是要用一个“**波包**”来代表。

所谓的波包就是指：**粒子（例如电子）空间分布在 \vec{r} 附近的 r_0 范围内，动量取值在 $\hbar k_0$ 附近的 $\hbar \Delta k$ 范围内， $\Delta r \Delta k$ 满足测不准关系。**

在含时情况下，不同 \vec{k} 状态具有不同的能量，布洛赫函数写为：

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}, t) = e^{i\left[\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{E_n(\vec{k})}{\hbar} t\right]} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1-1)$$

为了简单起见，下面我们仍然讨论的是一维情况。

中心位置为 r_0 ，有 Δr 的不确定度，中心波矢为 k_0 ，有 Δk 的不确定度，这样的波包，它的坐标表象波函数可以写为：在 k_0 附近， Δk 范围内的本征函数叠加：

$$\psi_k(x, t) = \frac{1}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i\left[kx - \frac{E(k)}{\hbar} t\right]} u_k(x) dk \quad (1-2)$$

本征函数的叠加是积分还可以理解，因为 k 是伪连续，累加可以改成积分形式。但既然是线性叠加，那么线性叠加的系数呢？上式似乎默认了线性叠加系数都相等，也就是每一个 k 的出现概率都一样。其实给什么系数都可以，关键是看初始条件，这里只是为了方便计算所有才这样写的。应该是这样吧？ $\psi(\dots) >$ 实际上对于准经典运动，我们并不关心波包的具体形状，我们当然可以取高斯波包、方垒波包等等，我们只关心它中心位置 \vec{r}_0 和 \vec{k}_0 随时间的变化。

由于调幅函数随 k 的变化是很小的，可以提到积分号外：

$$\psi_k(x, t) = \frac{1}{\Delta k} u_{k_0}(x) \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i\left[kx - \frac{E(k)}{\hbar}t\right]} dk \quad (1-3)$$

我们作以下展开：

$$k = k_0 + \delta k \quad (1-4)$$

$$E(k) = E(k_0) + \left. \frac{dE(k)}{dk} \right|_{k_0} \delta k = E(k_0) + E'(k_0) \delta k \quad (1-5)$$

我们将(1-4)(1-5)代入(1-3)式内得：

$$\begin{aligned} \psi_k(x, t) &= \frac{u_{k_0}(x)}{\Delta k} \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i\left[(k_0 + \delta k)x - \frac{E(k_0) + E'(k_0)\delta k}{\hbar}t\right]} d(k_0 + \delta k) \\ &= \frac{u_{k_0}(x)}{\Delta k} e^{i\left[k_0 x - \frac{E(k_0)}{\hbar}t\right]} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{i\left[x\delta k - \frac{E'(k_0)\delta k}{\hbar}t\right]} d(\delta k) \\ &= \frac{u_{k_0}(x)}{\Delta k} e^{i\left[k_0 x - \frac{E(k_0)}{\hbar}t\right]} \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{i\delta k\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} d(\delta k) \end{aligned} \quad (1-6)$$

其中：

$$\begin{aligned} &\int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} e^{i\delta k\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} d(\delta k) \\ &= \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} \cos\left\{\delta k\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right\} d(\delta k) + i \int_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} \sin\left(\delta k\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right) d(\delta k) \\ &= \frac{\sin\left(\delta k\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \Bigg|_{-\frac{\Delta k}{2}}^{\frac{\Delta k}{2}} + 0 = \frac{2 \sin\left(\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \end{aligned} \quad (1-7)$$

将(1-7)代入(1-6)得：

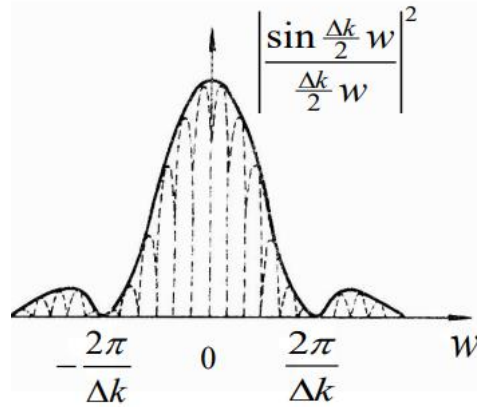
$$\begin{aligned} \psi_k(x, t) &= \left\{ e^{i\left[k_0 x - \frac{E(k_0)}{\hbar}t\right]} u_{k_0}(x) \right\} \frac{\sin\left(\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \\ &= \psi_{k_0}(x, t) \frac{\sin\left(\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \end{aligned} \quad (1-8)$$

自此，我们得到了这个波包函数，先来看看它的几率分布：

$$|\psi_k(x, t)|^2 = |u_{k_0}(x)|^2 \left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \right]^2 \quad (1-9)$$

$|u_{k_0}(x)|^2$ 是周期性调幅项，它的变化比后者缓慢；

我们再来看看 $\left[\frac{\sin\left(\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]\right)}{\frac{\Delta k}{2}\left[x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t\right]} \right]^2$ 这一项，它的图是：



不难看出，它的中心在：

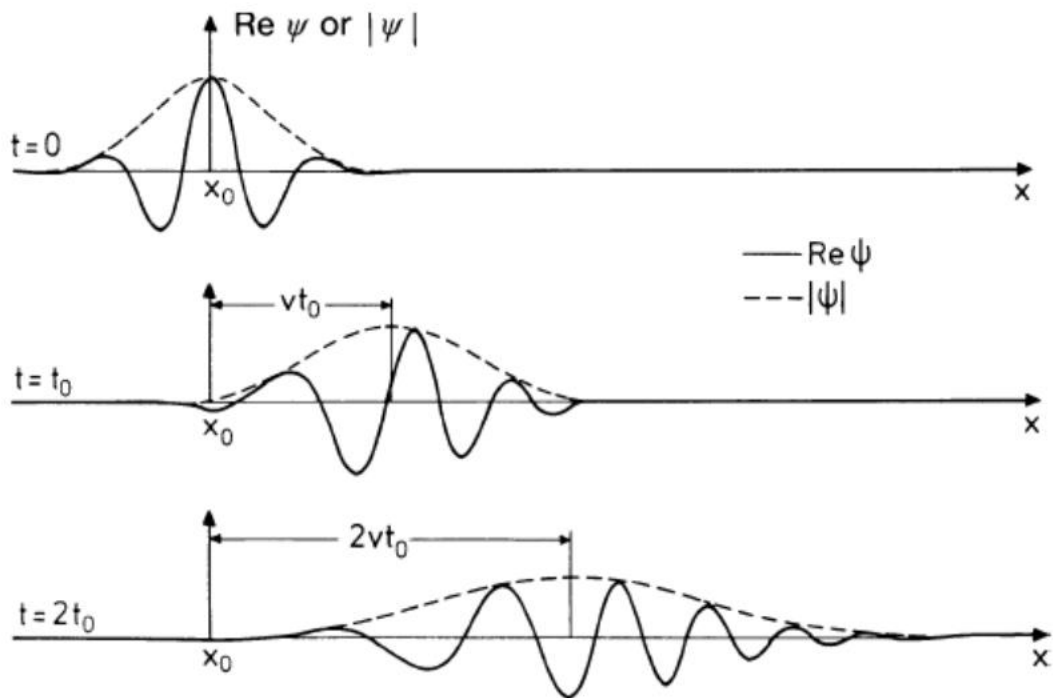
$$\begin{aligned} x - \frac{E'(k_0)}{\hbar}t &= 0 \\ \Rightarrow x &= \frac{E'(k_0)}{\hbar}t \end{aligned} \quad (1-10)$$

由上式可见，波包的中心位置是随时间变化的，我们认为波包中心位置就是电子坐标。

而波包速度，或者说是布洛赫电子的群速度自然就为：

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{E'(k_0)}{\hbar} \quad (1-11)$$

波包的演化如下图：



半经典布洛赫电子坐标、速度：

$$\text{一维: } x = \frac{E'(k_0)}{\hbar} t ; v = \frac{dx}{dt} = \frac{E'(k_0)}{\hbar} \quad (1-12)$$

$$\text{三维: } \vec{r} = \frac{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}_0)}{\hbar} t ; \vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}_0)}{\hbar} \quad (1-13)$$

我们观察上式，我们发现了一个很重要的事实：**晶体中电子的平均速度只与能量和波矢有关，对时间和空间而言，它是常数，因此平均速度将永远保持不变而不衰减！**这意味着一个很重要的物理意义：电子被静止的原子的散射是相干散射，严格周期性的晶体电阻率为零。

换句话说，若电子处于一个确定的状态 ψ_k ，只要晶格的周期性不变，则永远处于这个态，因此，只要这种情况不变，则电子将以同样的速度在整个晶体中不断运动，而不被任何晶格所阻碍，即电子速度是一个常数。

另外一个问题：如果想上述说的这样，那么晶体电子在外场下会不会被无限加速？答案是不会的。因为电子平均速度是 $E(k)$ 和 k 的函数，我们知道 $E(k)$ 是一个周期函数，所以速度也是一个周期函数，这就导致了晶体电子既不会被外场无限加速，也不会衰减，而是出现Bloch振荡。而我们在上述讨论中似乎并没有引入什么碰撞机制使电子不会无限加速，其实离子对电子的作用已经隐含在 $E(k)$ 中了。

当然，晶格对周期性的偏离会引起电子的散射，使它的速度发生变化，例如电子在热振动的晶格中运动，会和声子多次碰撞，对电子速度产生极大影响。这都是后话了。

半经典布洛赫电子下的加速度：

电子受外场作用状态变化，外场所做功转化为电子能量的增加：

$$dE = Fvdt \quad (1-14)$$

结合(1-12)式有：

$$\begin{aligned} Fv &= \frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk} \frac{dk}{dt} = v\hbar \frac{dk}{dt} \\ \Rightarrow F &= \hbar \frac{dk}{dt} \end{aligned} \quad (1-15)$$

其利用(1-15)式计算加速度：

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{dE(k_0)}{dk_0} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_0}{dk_0^2} \frac{dk_0}{dt}$$

当没有外电场时，电子的中心波矢 k_0 不变，当然没有加速度。但加了外场时，波矢是会变化的，我们不妨把 k_0 写为 k ，得：

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E}{dk^2} \frac{dk}{dt}$$

代入(1-15)得：

$$a = \frac{F}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (1-16)$$

上述就是加速度的表达式。

2. 有效质量

用(1-16)式与经典运动方程 $F = am$ 比较, 得:

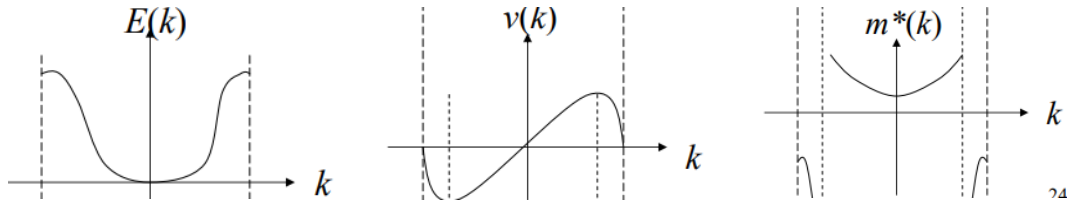
$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (1-17)$$

这个 m^* 就被称为有效质量。周期性势场中电子在外电场的运动, 就好像质量为 m^* 的经典的带电粒子在外电场中的运动, 满足 $F = am^*$ 。要注意, F 仅代表外场力(电场力、洛伦兹力), 我们把周期性场的作用隐藏在了 $E(k)$ 的周期性当中, 因此外场力和加速度之间显然不是由电子的惯性质量连续在一起的, 而是必须引入一个有效质量, 它计入了周期场的影响。

值得一提的是, 三维时, 有效质量为一个张量:

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{\alpha\beta} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_\alpha dk_\beta}, \alpha, \beta = (x, y, z) \quad (1-18)$$

我们分别画出 E, v, m^* 在第一布里渊区的定性示意图:



我们可以看到: 在能级底带, $m^* > 0$; 在能级顶带, $m^* < 0$ 。

①有效质量的正负代表着什么物理意义呢?

我们这样可以理解, 负的有效质量代表电子状态 k 变化到 $k + dk$ 时, 电子转移给晶格的动量大于外场转移给电子的动量, 而正的有效质量则相反。

如果是完全自由电子, 它的 E 和 k^2 成正比, 质量也就是一个常数。但在周期性场的影响下, 我们由近自由电子近似也知道, 越靠近第一布里渊区, 就越会对自由电子 $E \sim k$ 关系引入一个微扰, 而照成曲线弯曲。

我们细看图, 在能带底部附近 m^* 是大于零的常数, 因为这里的能量是 k 的二次函数, 但随着 k 的增大, 能量波矢之间不再是严格是二次函数, 所以 m^* 不再是常数, 而是 k 的函数, 超过能量曲线拐点, m^* 变为负值。表明在 k 空间的这个区域, 晶格对电子产生一个很大的阻力, 以致压制住外力, 并产生一个负的加速度, 这个阻力就是我们之前说过的布拉格反射。

②而当 $d^2 E(k)/dk^2 \sim 0$ 时, 有效质量无穷大, 这又有什么物理意义呢?

其实, 这是说明该电子非常居于, 很难隧穿到邻近原子上。这也不难理解, 一个质量十分大的物体, 自然也就很难“推动”它。

例题: 利用紧束缚方法, 计算简单立方晶体 s 态电子的有效质量

解: 我们在上章的末尾知道了, 对于简单立方原点的原子, 有六个最近邻:

$$\vec{R}_n = a\{(1,0,0), (-1,0,0), (0,1,0), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1)\} \quad (1-19)$$

且近束缚能带的表达式:

$$E_k = \varepsilon_i + J(0) + 2J(1)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (1-20)$$

$$J(0), J(1) < 0$$

不难求得：

$$\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \begin{cases} -2a^2 J_1 \cos k_\alpha a & \alpha = \beta \\ 0 & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (1-21)$$

也就是说，此时的有效质量张量为：

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1 \cos k_x a} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1 \cos k_y a} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1 \cos k_z a} \end{pmatrix} \quad (1-22)$$

在能带的底部： $\vec{k} = (0,0,0)$,此时：

$$m_{down}^* = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} \end{pmatrix} > 0 \quad (1-23)$$

在能带的顶部： $\vec{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$,此时：

$$m_{up}^* = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1} \end{pmatrix} < 0 \quad (1-24)$$

从结果来看，在能带底部和顶部，有效质量由各向同性，这是由晶格的立方对称性决定的。而在能带底部附近，有效质量为正；在能带顶部附近，有效质量为负，这一性质具有普遍性。

(然而我有一点小疑惑，在(1-14) $dE = Fvdt$ 中， E 一个代表了晶格中的电子势 $E(k)$ ， F 是外场力， v 是电子速度。准确来说，外场势能的变化没有考虑进去呢？这个公式似乎是说，外场力改变了波矢 k ，从而改变了电子在晶格中的势能。但它似乎没考虑到外场势能这一变化。是外场势能恒定吗？)

(答：是默认了电场较小，不影响能带的 $E \sim k$ 关系。)

3. 电子的准动量 $\hbar k$

我们上面得到了(1-15)式:

$$F = \hbar \frac{dk}{dt}$$

我们来重新整理一下, 我们是怎么得到上式的: 首先我们利用波包来代表一个电子, 我们利用布洛赫定理分析波包随时间的演化, 从而得到了波包的群速度, 也就是电子的平均速度。再利用 $dE = Fvdt$ 得到了上式。

上式是电子在外场作用下运动状态变化的基本公式。

$\hbar k$ 对于自由电子来说, 就是自由电子的动量。此时外力等于动量变化率, 这是符合经典牛顿力学的。但现在我们的电子是在一个周期场中, 它并不是一个自由电子, 它的动量也不是 $\hbar k$ 。如果我们将晶体周期场中的电子用布洛赫波来描述, 并用动量算符作用:

$$\begin{aligned} -i\hbar \nabla \psi_{nk}(\vec{r}) &= -i\hbar \nabla \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \right) \\ &= \hbar \vec{k} \psi_{nk}(\vec{r}) - i\hbar e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla u_{nk}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1-25)$$

这表明布洛赫波不是动量算符的本征函数。

那我会问: 卧槽? (# °Д°) 那布洛赫电子的真实动量是什么? 下面纯粹是我此时此刻的个人理解: 对于有外场作用的电子, 普通的动量算符作用到它的波函数上, 应该是不一定能够得到它的动量的。我们应该去寻找一个广义动量算符, 来找到它的广义动量。例如我们在《量子力学笔记-第六章-第一节》, 我们就讨论了在有磁场的情况下, 带电粒子的广义动量是 $\left(\vec{p} + \frac{q}{c} \vec{A} \right)$ 。这或许就是正则量子化所要做的。

写到这里, 我感到是兴奋的 (≥ ∇ ≤ *)。即使我这个想法或许不一定是对的, 但对于之前没怎么学明白的正则量子化有了新的思考和理解, 这本身就是一件值得兴奋的事。你要是说为什么不去完全学明白, 好吧 (; 'д`)。第一是因为没有太大的精力和时间花在以后甚至不一定会有用的知识上, 毕竟我以后大概率是不会弄理论物理方面的工作。第二是因为大学太自闭, 没有个友好的探讨问题的对象。2023.4.15

回到正题。 $\hbar k$ 不是布洛赫电子的真实动量, 甚至它的真实动量我们都没有去计算过。 $\hbar k$ 是布洛赫电子的**准动量**, 或称**晶体动量**。严格意义上的动量的变化率等于作用在电子上面所有力的和, 而准动量的变化率只是外场力作用的结果, 这里没有包括晶格势场作用力。

在外场存在的电子动力学问题中, 晶体动量比真实动量更有用, 因为在 k 空间中去领会运动要比真实空间更容易。

小总结一下: 无论是引入准动量 $\hbar k$, 还是引入有效质量 m^* , 都是一种理论技巧, 它们使得我们在经典牛顿力学公式 $F = \hbar \frac{dk}{dt}$, $F = am^*$ 上可以忽略晶格势, 把晶格势的影响暗含在 $E(k)$ 的周期关系中。这样我们处理周期性势场中电子在外电场的运动的问题, 就可以简化为好像只是处理电子在外电场的运动的问题。这是十分有用的, 因为晶格力既不能事先知道, 又不能像外力那样容易知道和控制。这对于我们处理外场作用下的电子动力学问题带来极大方便。

4. 布洛赫振荡

在外场下，电子波矢 \vec{k} 随时间的变化：

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -e[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v} \times \vec{B}(\vec{r}, t)] \quad (1-26)$$

在恒定电场 E 作用下（一维情况），半经典运动方程简化为：

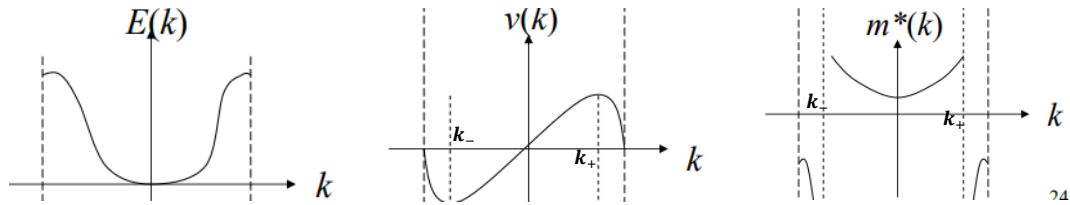
$$\hbar \dot{k} = -eE \quad (1-27)$$

其解为：

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{e\vec{E}t}{\hbar} \quad (1-28)$$

可以看出每个电子的波矢 k 均以同一速率变化。

我们下面就具体看看什么是所谓的布洛赫振荡。



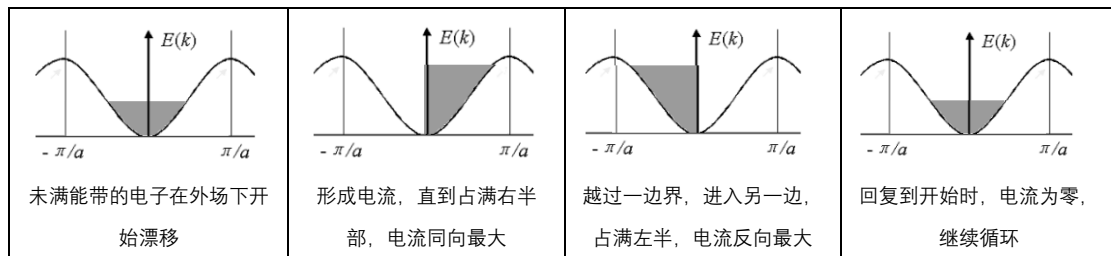
首先我们要明白下面两点：

- ① 电子在 k 空间，能量沿着 $E(k)$ 函数作周期性变化；
- ② 由于电子在 k 空间中的所有等价的状态都可以表示在第一布里渊区里。因此电子从 B 区边界移出，相当于在另一个边界移入，从而认为是在第一布里渊区作循环运动。

好，下面我们来具体分析一个过程：

- 假若电子在能带底部($k = 0$)开始，此时 $m^* > 0$ ，在外场作用下加速；
- 在 $k = k_+$ 处， $m^* \rightarrow \infty$ ，速度达到最大；
- 超过 $k = k_+$ ， $m^* < 0$ ，开始减速，在 $k = \frac{\pi}{a}$ (也就是 $-\frac{\pi}{a}$)处，速度为零；
- 然后反向加速；在 $k = k_-$ 处反向速度最大；
- 在过了 $k = k_-$ 后， $m^* > 0$ 开始反向减速，也就是正向加速。到了 $k = 0$ 速度回归零；
- 循环此过程，从而实现速度振荡。

这种电子在 k 空间的循环运动，相应的速度随时间在 $\pm v_{max}$ 之间周期性改变，意味着电子在实空间位置的振荡，也就是说直流恒定的外加电场有可能产生交变的电流，这种效应就称为**布洛赫振荡**。下图或许更直观：



但实际上，电子受到杂质、原子振动和缺陷的散射，来不及完成振荡就被散射了。所以一般很难观察到布洛赫振荡现象。想要看的话，电场要很大，但此时晶体也许早已被击穿了。

5. 半经典模型的适用范围

上述讨论的半经典模型是有适用条件的，下面我们就简单给一下适用条件。

①要求外场的波长 λ 远大于晶格常数 a ，即：

$$\lambda \gg a \quad (1-29)$$

这是将外场作用下，电子理解成波包的必需条件。

②半经典模型禁止能带间的跃迁，外场频率必须满足：

$$\hbar\omega \ll \epsilon_g \quad (1-30)$$

否则单个光子有足够的能量使电子跃迁到上一能带。

③能带间距不能太小，外加磁场和电场不能太大，否则容易产生电击穿和磁击穿。因此要满足一下条件：

$$eEa \ll \frac{[\epsilon_g(k)]^2}{\epsilon_F} \quad (1-31)$$

$$\hbar\omega_c \ll \frac{[\epsilon_g(k)]^2}{\epsilon_F} \quad (1-32)$$

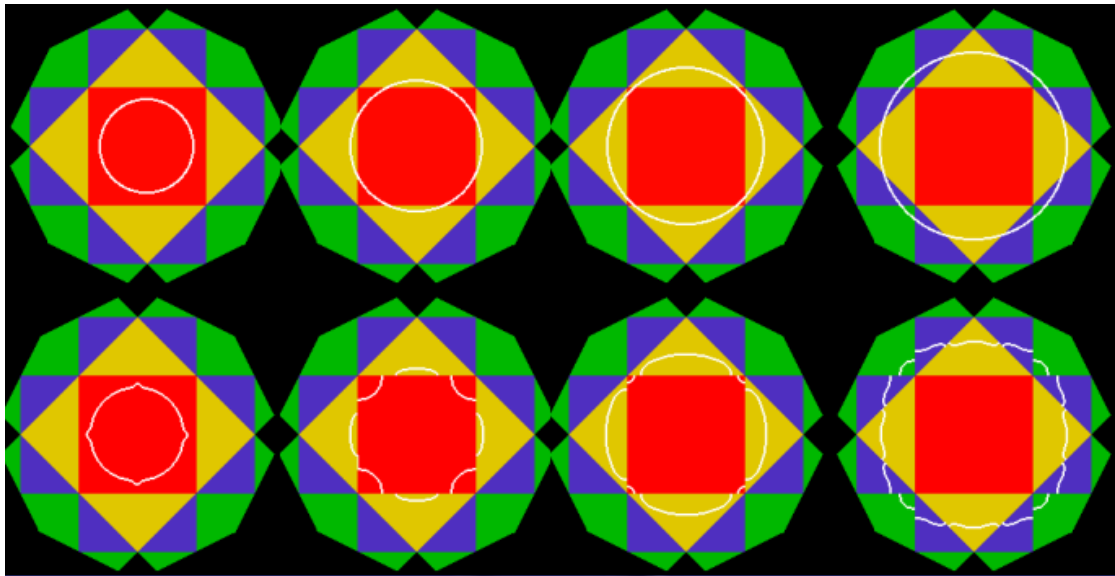
其中 ω_c 是角回旋频率。

二、能态密度和费米面

1. 费米面的畸变

在上一章中，我们曾经讨论了等能面的畸变。费米面的畸变也一样（它也是等能面），过渡到近自由电子近似，费米面在靠近布里渊区边界发生畸变：

- ①等能面在远离布里渊区边界处，与自由电子相近，也是圆；
- ②等能面靠近布里渊区边界时，电子能量随波矢 k 的增加比自由电子慢，因此，等能线偏离圆而向外凸出；
- ③等能面离开布里渊区边界时，电子能量随波数 k 的增加比自由电子快，因此，等能线偏离圆而向内收缩。



2. 能量状态密度

在第一章的时候，我们就讨论了 k 空间和能量空间的量子态密度。现在又讨论，是因为我们引入晶格周期性势场的微扰影响，费米面不再是一个完美的球面，这是我们再来看看它能量状态密度的变化。

我们重新回顾一下能态密度 $D(E)$ 的定义：

$$D(E) = \frac{\Delta Z}{\Delta E} \quad (2-1)$$

其中 dZ 是指能量在 $E \sim E + \Delta E$ 中的状态数。

我们在第一章也由周期性边界条件推导出了 k 空间的态密度为：

$$\frac{1}{\Delta k} = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \quad (2-2)$$

而在 k 空间中， $E \sim E + \Delta E$ 中的能量代表的体积为 E 和 $E + \Delta E$ 这两个等能面所包围的体积，它可以用积分表示：

$$V_{E \sim E+\Delta E} = \int dS dk \quad (2-3)$$

解释一下上式：积分是对 dS 积分，积分范围就是等能面 E 。 dk 是等能面 E 的某一点到等能面 $E + \Delta E$ 的垂直距离。所以整个积分就得到了 E 和 $E + \Delta E$ 这两个等能面所包围的体积。右图可以定性地理解一下

dk 可以表示为：

$$dk = \frac{\Delta E}{|\nabla_k E|} \quad (2-4)$$

因此结合(2-2)(2-3)(2-4)三式，可以得到能量为 E 和 $E + \Delta E$ 之间的状态数 ΔZ ：

$$\Delta Z = 2 \frac{V_{E \sim E+\Delta E}}{\Delta k} = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \left(\int \frac{1}{|\nabla_k E|} dS \right) \Delta E \quad (2-5)$$

(注意！乘2是因为自旋！)

将(2-5)代入(2-1)得到能量态密度：

$$D(E) = \frac{\Delta Z}{\Delta E} = 2 \frac{V_{E \sim E+\Delta E}}{\Delta k} = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_k E|} dS \quad (2-6)$$

上面的能量态密度的推动理解方法和第一章用得太不一样，这一个理解方法更具有普遍性，理论上，即使引入了周期性势场的微扰，也可以用上面的公式即使。而第一章的只适用于自由电子气。

下面，我们就用(2-6)公式推导一下自由电子气的能量态密度，看看和第一章推导的是否一样。

若电子看出完全自由的，则有：

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2-7)$$

所以 k 空间的等能面为球面，半径为：

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (2-8)$$

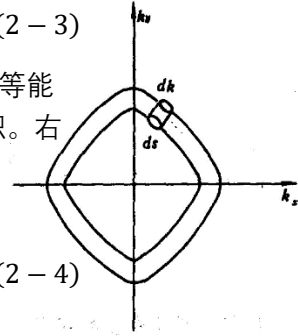
在球面上：

$$|\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m} \quad (2-9)$$

是一个常数，因此：

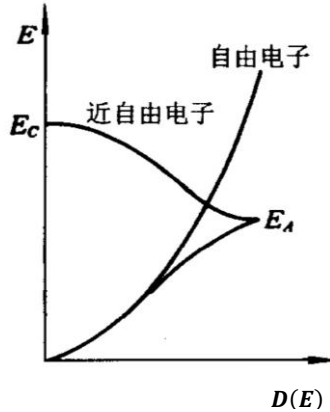
$$\begin{aligned} D(E) &= 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_k E|} dS = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{1}{|\nabla_k E|} \int dS \\ &= 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2 = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi m k}{\hbar^2} \\ &= 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{4\pi m \sqrt{2mE}}{\hbar^3} = \frac{\sqrt{2m^3 E}}{\pi^2 \hbar^3} L^3 \end{aligned} \quad (2-10)$$

这与第一章推导的结果一样。

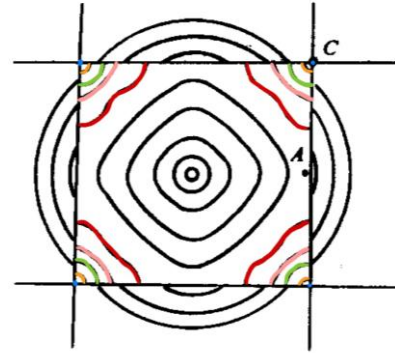


3. 近自由电子态密度的定性讨论

下面我们来定性地解释一下这两幅图。



自由电子和近自由电子能态密度



近自由电子等势面

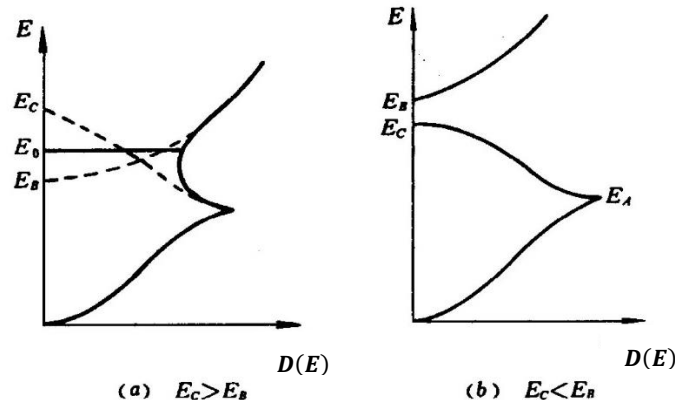
①在靠近原点向外的等势面，因为“近自由电子”受周期势场的影响主要表现在布里渊边界附近，在其它地方只对自由电子有较小的修正，所以此时等势面基本保持圆形，因此我们看到左图一开始能态密度 $D(E)$ 和自由电子差不多。

②当等势面接近布里渊边界，能量增大接近 E_A 时，等势面将向边界凸出，这意味着达到相同的 E ，需要更大的 k 。也就是说，增大相同的 k 所能增大的 E 减小了。更数学地说，就是 $|\nabla_k E|$ 减小。因此从(2-6)式我们不难看出，相比自由电子，此时的近自由电子的 $|\nabla_k E|$ 减小了（甚至等势面积增大了），所以近自由电子有更大的能态密度。这就解释了左图越靠近 E_A ，近自由电子的态密度相对同能量的自由电子的态密度更大。

③当 E 超过边界上的A点的能量 E_A ，一直接近于在顶角C点的能量 E_C （即第一能带顶），此时等能面将不再是完整的闭合面，我们暂且不讨论超出第一布里渊区的等能面，此时在第一布里渊区的等能面成为分割在各个定点的曲面。（上右图，我用不同彩色标出了不同的等能面，同一彩色表示同一个等能面）。可见，当能量从 E_A 越靠近 E_C ，等能面将缩成几个（4个）顶角点，因此由 E_A 到 E_C ，能态密度不断下降直到零。

当然，以上只考虑了第一布里渊区的状态！

若考虑到第二布里渊区。显然，当 E 超过第二布里渊区的最低能量 E_B 开始，能态密度由零开始增大。因此，总的能态密度，对于重叠能带 $E_C > E_B$ 和不重叠 $E_C < E_B$ 的两种情况，是如下图所示两种很不同的状况。



4.例题：简立方s能带的van Hove奇点

以简立方s能带为例,对于简单立方原子的原子, 有六个最近邻:

$$\vec{R}_n = a\{(1,0,0), (-1,0,0), (0,1,0), (0,-1,0), (0,0,1), (0,0,-1)\} \quad (2-11)$$

用紧束缚方法计算:

$$E_k = \varepsilon_i + J(0) + 2J(1)(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad (2-12)$$

$$J(0), J(1) < 0$$

由此得:

$$\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k}) = -2aJ(1)(\sin k_x a \vec{e}_x + \sin k_y a \vec{e}_y + \sin k_z a \vec{e}_z) \quad (2-13)$$

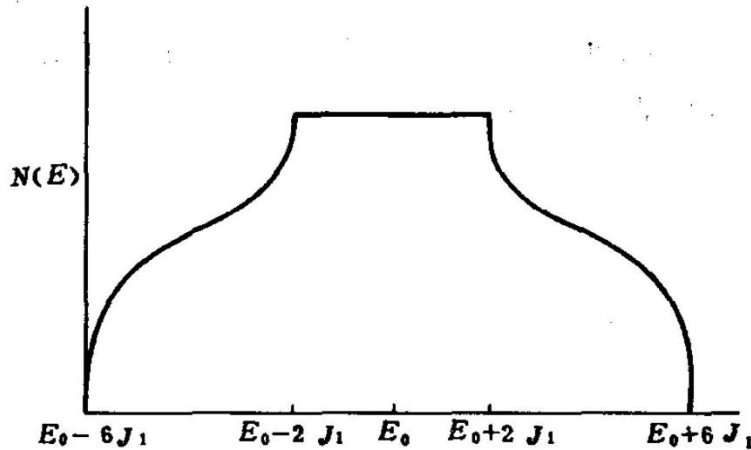
$$\Rightarrow |\nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})| = 2a|J(1)| \sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a} \quad (2-14)$$

将上式代入能态密度公式(2-6)得:

$$D(E) = 2 \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \int \frac{1}{|\nabla_{\vec{k}} E|} dS$$

$$= \frac{L^3}{8\pi^3 a |J(1)|} \int_{\text{等能面}} \frac{dS}{\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}} \quad (2-15)$$

如果 画出 $E \sim D(E)$ 关系, 将如下图:



我们观察(2-15),在 $E_n(k)$ 对 k 的梯度 $\nabla_{\vec{k}} E$ 为零的地方, $D(E)$ 应显示出某种奇异性。所以我们称 $\nabla_{\vec{k}} E = 0$ 的点为范霍夫奇点(van Hove)。由于 $E_n(k)$ 函数在 k 空间是周期函数, 这也注定了它在每一个周期单元必定存在有 $\nabla_{\vec{k}} E = 0$ 的点。

范霍夫奇点对应的物理性质往往是很有趣的, 很多时候它就对应了一些超导的态。

碎碎念: 范霍夫奇点这个概念知道一下就好了, 它究竟有什么物理意义我也没有去查阅学习。一是因为没有太大的求知欲, 二是因为大概率我以后应该也不会从事固体物理、凝聚态之类的工作或研究。所以就允许我偷懒一下啦。(·ω·)

三、导体、半导体和绝缘体的能带理论解释

能带理论很成功的一点是它不仅解释了为什么电子平均自由程比经典模型估计的要长得多，而且它成功解释了导体、半导体、绝缘体的存在。这些都是经典模型，如Drude模型和sommerfeld模型都无法解释的。

这节我们就来看看导体、半导体和绝缘体的能带理论解释。顺便也解释一下半金属。

1. 满带和导带

首先我们先回答一个问题，一条能带最大能容纳多少个电子？

要回答这个问题，我们要回顾第三章，我们用周期边界条件计算一维晶格常数为 a ，原胞数为 N 的 k 取值是“伪连续”的：

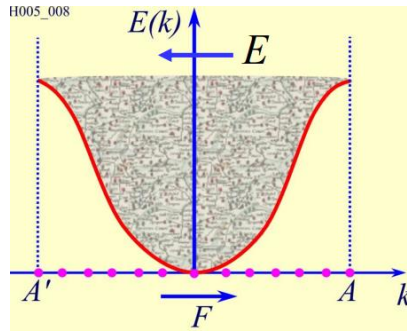
$$k = \frac{2\pi n}{Na} \quad (3-1)$$

其第一布里渊区为 $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ ，由此不难计算得它第一布里渊区里面有 N 个不等价的 k ，也就是说一条能带里面有 N 个不等价的 k 。考虑到自旋，一个 k 能够容纳两个电子，所以**每条能带可填充 $2N$ 个电子！**

满带

当一条能带被电子填满时，被称为满带。**满带电子不导电！**

我们可以这样想，在外电场的作用下，每一个布洛赫电子在 k 空间作匀速运动，不断改变自己的量子态 k ，但是简约区中所有的量子态始终完全占据，保持整个能带处于均匀填满的状态， k 和 $-k$ 态电子贡献的电流始终正好相互抵消，因此满带电子不导电。



那你又会问了：为什么 k 和 $-k$ 态电子贡献的电流始终正好相互抵消？下面我们就来证明看看。我们在上一章曾经稍微提到过：

$$E(k) = E(-k) \quad (3-2)$$

而根据半经典电子平均速度公式(1-12)得：

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (3-3)$$

$$v(-k) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(-k)}{d(-k)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE(-k)}{d(-k)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (3-4)$$

所以：

$$v(-k) = -v(k) \quad (3-5)$$

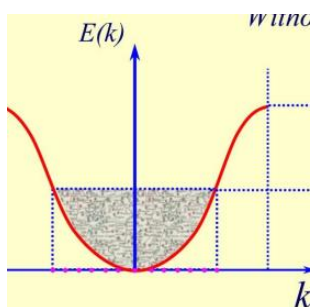
因此 k 和 $-k$ 态电子的电流恰好相反，所以相互抵消。

导带

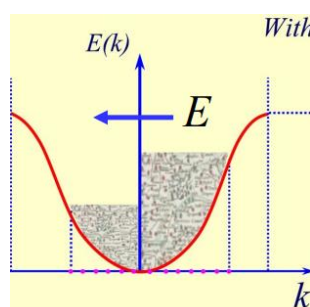
当一条能带没有被填满，只被部分填充时，称为导带。**在外场作用下，导带的电子产生电流！**

当没有外场力的作用时，虽然只有部分状态被填充，但 $T = 0K$ 时，能量从最低开始填充（即使温度不为零，温度带来影响也不大）， k 和 $-k$ 仍然相互抵消，如左图，不会产生电流；

当有外场力时，所有的电子状态以相同的速度沿着电场的反方向运动，电子在 k 空间循环运动，按照布洛赫振荡的说法，它应该会产生个交流电，但实际上因为散射的存在，所以很难观察到。而因为能带没有填满，导电电子自由地响应外场的作用，会产生一个整体的“漂移”，破坏原来的分布，如下图， $+k$ 占据的电子比 $-k$ 地多，不能完全抵消，此时电子电流只能部分抵消，因此将产生一定的电流。



没外场力



有外场力

啊？“外电场使它的分布产生了一个整体的漂移”该怎么理解。它这个“漂移”和 k 空间的匀速运动有什么不同。不太明白啊。

答：学完第六章就明白了，在外场作用的漂移作用与其他散射机制（与声子碰撞）达到平衡，使整体“偏移”了原来没外场的平衡位置，使得 k 和 $-k$ 不能完全抵消，产生电流。

2.解释绝缘体、半导体、导体和半金属

绝缘体

电子恰好填满最低一系列能带，且没有填充的能带和已填满的能带之间有一个较宽的禁带，防止扰动（热扰动）使电子跃迁上去。满带不导电，这就是绝缘体的成因。

若能带没有交叠，一个原胞内有偶数个价电子，因为一条能带自能填充 $2N$ 个电子，所以此时电子就恰好填满最低一系列能带，不导电，为绝缘体。

半导体

本征半导体（纯净的半导体）和绝缘体的能带填充情况是相同的，只有满带和空带，它们之间的差别只是价带和导带之间的能带隙宽度不同。本征半导体的能隙比较小，会由于热激发，少数满带顶的电子可能会激发到空带低。这样你就可以认为在满带中形成了空穴，或者空带中有了电子，这样在外场下就会形成电流了。

导体

在一系列能带中，除了电子填满的能带外，还存在只被电子填充了部分的导带，而带电可以形成电流导电。例如一些原胞中只有一个价电子的固体，如 $Li(3)$, $Na(11)$, $K(19)$...

半金属

对于一些二价金属： $Be(4)$, $Mg(12)$, $Zn(30)$ ，它们原胞中有 2 个或 4 个价电子，按照上述的分析，它们应该是绝缘体才对，但是实际上它们能够导电。这是因为它们的能带存在交叠。就像第三章说过，这也是三维的布里渊边界复杂的表现，三维布里渊边界简并打开，但不一定产生能量禁带，这就是因为能带交叠。

但这种情况，能带交叠非常小，对导电有贡献的载流子数远小于其他普通的导电金属。我们称这种金属就是**半金属**。

绝缘体、半导体、导体和半金属能带填充示意图

