

第三章 晶体中的电子状态

固体中的电子问题是复杂的多体问题。近似物理模型：

德鲁特—洛伦兹模型 (1900)

特点：原子为球形、构成点阵

遵守经典力学

运用气体分子运动论

解释：魏德曼—弗兰兹定律

困难：不能解释自由电子的比热

索末菲自由电子模型 (1928)

特点：用量子力学来处理

解释：电子比热小

困难：不能解释材料间电导差别

布洛赫能带论 (1928)

特点：变多体问题为单电子问题

解释：材料间存在电导差别，
预言半导体存在

困难：对某些过渡金属化合物不适合

第一节 索末菲自由电子模型

思想：金属中的电子不受外力作用，没有相互作用，不能逸出金属。

电子在边长为L的立方体中运动，方势阱为

$$V = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < x, y, z < L \\ \infty & \text{当 } x, y, z \leq 0 \text{ 或 } x, y, z \geq L \end{cases}$$

一、波函数与能量

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

驻波解

边界条件：在 $x=0$ 和 $x=L$ 处：

$$\varphi_1(x) = 0 \quad \varphi_2(y) = 0 \quad \varphi_3(z) = 0$$

分离变量： $\Psi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$

电子波函数： $\Psi = A \sin K_x x \sin K_y y \sin K_z z$

$$K_x = \frac{n_x \pi}{L} \quad K_y = \frac{n_y \pi}{L} \quad K_z = \frac{n_z \pi}{L}$$

能量：

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

能量被量子化

行波解

边界条件:

$$\begin{cases} \psi(0, y, z) = \psi(L, y, z) \\ \psi(x, 0, z) = \psi(x, L, z) \\ \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, L) \end{cases}$$

波函数:

$$\Psi = A \exp[i(K_x x + K_y y + K_z z)] = A \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r})]$$

$$K_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad K_y = \frac{2\pi n_y}{L} \quad K_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$

能量:
$$E = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

能量也是量子化的

二、能态密度

定义：
$$D(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta G}{\Delta E} = \frac{dG}{dE}$$

每一个能量状态在 \vec{K} 空间占的体积是

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

状态密度：
$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-3}$$

能级数目：
$$dZ = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^{-3} \cdot 4\pi \vec{K}^2 d\vec{K}$$

$$dZ = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE$$

考虑自旋

$$dG = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = CE^{1/2} dE$$

$$Z(E) = \frac{dG}{dE} = CE^{1/2}$$

其中

$$C = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$$

三、电子分布函数

费米-狄拉克分布：

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1}$$

E_F : 费米能级

能量 $E \sim E + dE$ 电子数目：

$$dN = f(E)dG = \frac{CE^{1/2}dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1}$$

四、费米能级

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right) + 1}$$

$$T \rightarrow 0$$

$$f(E) = 1 \dots\dots\dots E < E_F$$

费米能级以下满

$$f(E) = 0 \dots\dots\dots E > E_F$$

以上空

$$T \neq 0$$

$$E = E_F$$

$$f(E) = \frac{1}{2}$$

$E = E_F$ 被占据的几率是 $1/2$

$$E < E_F$$

$$f(E) > \frac{1}{2}$$

低于 E_F 被占据的几率大于 $1/2$

$$E > E_F$$

$$f(E) < \frac{1}{2}$$

高于 E_F 被占据的几率小于 $1/2$

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\frac{E - E_F}{K_B T}) + 1}$$

$$E - E_F \ll K_B T \quad f(E) = 1$$

$$E - E_F \gg K_B T \quad f(E) = A \exp(-\frac{E}{K_B T})$$

玻尔兹曼分布？

原因：两个电子占据同一个能级的几率非常小，
可以用经典的统计来代替它。

用途：近似计算 意义？

五、费米能级确定

电子总数为:
$$N = \int_0^{\infty} C E^{1/2} f(E) dE$$

$$T = 0$$

$$N = C \int_0^{E_F} E^{\frac{1}{2}} dE$$

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3n\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

$$\bar{E}_0 = \frac{1}{N} \int E dN =$$

$$\frac{1}{N} \int_0^{E_F^0} C E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} E_F^0$$

$$T > 0$$

$$E_F \approx E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{12 (E_F^0)^2} \right]$$

$$\bar{E} \approx \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2 K_B^2 T^2}{12 (E_F^0)^2} \right]$$

五、费米能级确定

电子总数为:
$$N = \int_0^{\infty} C E^{1/2} f(E) dE$$

T

绝对零度时，不可能所有的电子都处于最低的能量状态。电子也具有相当大的动能。

$$\frac{1}{N} \int_0^{\infty} C E^{3/2} dE = \frac{3}{5} E_F^0$$

室温下

$$E_F \approx E_F^0$$

E_F

$$\left[1 + \frac{\pi^2 K_B^2 T^2}{12 (E_F^0)^2} \right]$$

$$\bar{E} \approx \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5\pi^2 K_B^2 T^2}{12 (E_F^0)^2} \right]$$

第二节 布洛赫定理

一、周期势场

一维： $V(x+a)=V(x)$

三维： $u_k(r)=u_k(r+R)$

二、布洛赫波函数

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \psi_k(r) = E_k \psi_k(r)$$

$$\psi(r) = u(r) \exp(ik \cdot r)$$

$$u(r+R) = u(r)$$

布洛赫定理

三、布洛赫电子与自由电子

1、波函数

自由电子 $\Psi_k(r) = Ae^{ik \cdot r}$ 行进的平面波

布洛赫电子 $\Psi_k(r) = u(r)e^{ik \cdot r}$

被周期函数调幅的平面波

2、晶体中各处电子出现的几率

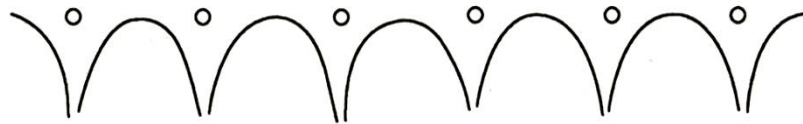
自由电子 $|\Psi|^2 = A^2$ 与位置无关

布洛赫电子 $|\Psi(r+R)|^2 = |\Psi(r)|^2$

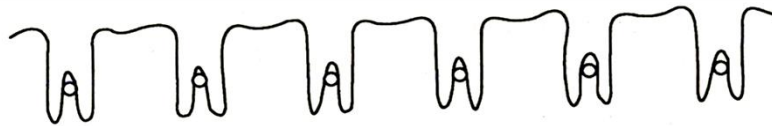
各原胞相应位置出现几率相同

四、布洛赫波函数的图像与物理意义

1、一维图像



(a) 沿某一系列原子方向电子的势能



(c) 布洛赫函数中周期函数因子



(d) 平面波的实数部分



(b) 某一本征态波函数的实数部分

2、物理意义

e^{ikx} 电子在晶体中共有化运动

$u(x)$ 电子在原胞中的运动

第三节 近自由电子近似

一、理论模型

电子基本是自由的，周期势场作为微扰

二、非简并微扰法

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

将 $V(x)$ 展开

$$V(x) = V_0 + \sum_n' V_n \exp(i \frac{2\pi n}{a} x) = \sum_n' V_n \exp(i \frac{2\pi n}{a} x)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \sum_n' V_n \exp(i \frac{2\pi n}{a} x) = H_0 + H'$$

哈密顿量 H =无微扰项 H_0 +微扰项 H'

无微扰时电子的波函数和能量

$$\Psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikx)$$

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

微扰时电子的波函数与能量
能量：

$$E = E_0 + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

一级修正

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \Psi_k^{0*}(x) \left(\sum_n' V_n \exp(i \frac{2\pi n}{a} x) \right) \cdot \Psi_k^0(x) dx = 0$$

二级修正

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'}' \frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

$$\begin{aligned}
 H'_{kk} &= \int_0^L \Psi_k^{(0)*} H' \Psi_{k'}^{(0)} dx = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_n V_n \exp[i(k' - k + \frac{2\pi n}{a})x] dx \\
 &= \begin{cases} V_n, k - k' + \frac{2\pi n}{a} = 0, k' = k - \frac{2\pi n}{a} \\ 0, k - k' + \frac{2\pi n}{a} \neq 0 \end{cases}
 \end{aligned}$$

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_n V_n \frac{2m |V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k - \frac{2\pi n}{a})^2}$$

$$\begin{aligned}
\Psi_k(x) &= \Psi_k^0(x) + \sum_{k'}' \frac{H_{k'k}'}{E_k^0 - E_{k'}^0} \Psi_{k'}^0(x) \\
&= \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikx) \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mV_n^* \exp(-i \frac{2\pi n}{a} x)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k - \frac{2\pi}{a})} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{L}} u(x) \exp(ikx)
\end{aligned}$$

三、简并微扰法

Ψ_k^0 前进的平面波 $\Psi_{k'}^0$ 布拉格反射波

0级近似波函数：

$$\Psi^0 = A\psi_k^0 + B\psi_{k'}^0 = \frac{A}{\sqrt{L}} \exp(ikx) + \frac{B}{\sqrt{L}} \exp(ik'x)$$

代入薛定谔方程：

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

$$\begin{cases} (E - E_k^0)A - V_n B = 0 \\ -V_n^* A + (E - E_{k'}^0)B = 0 \end{cases}$$

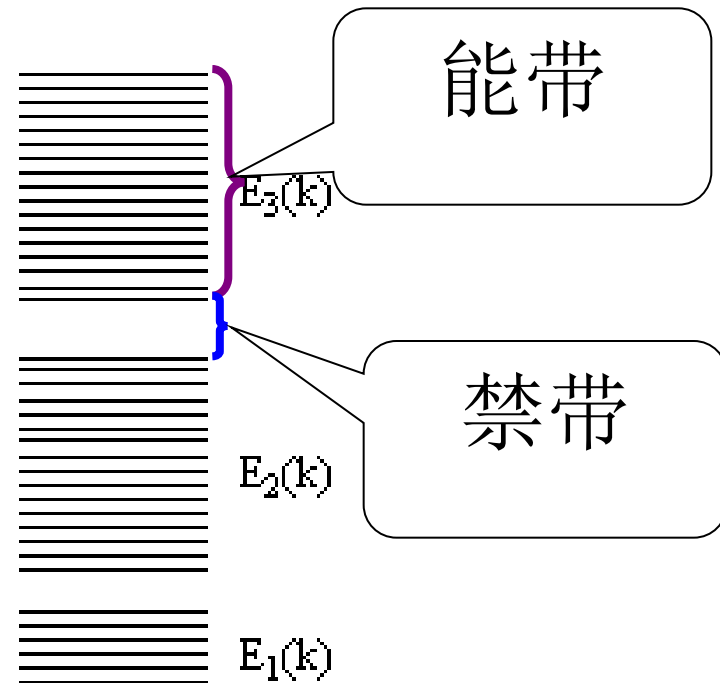
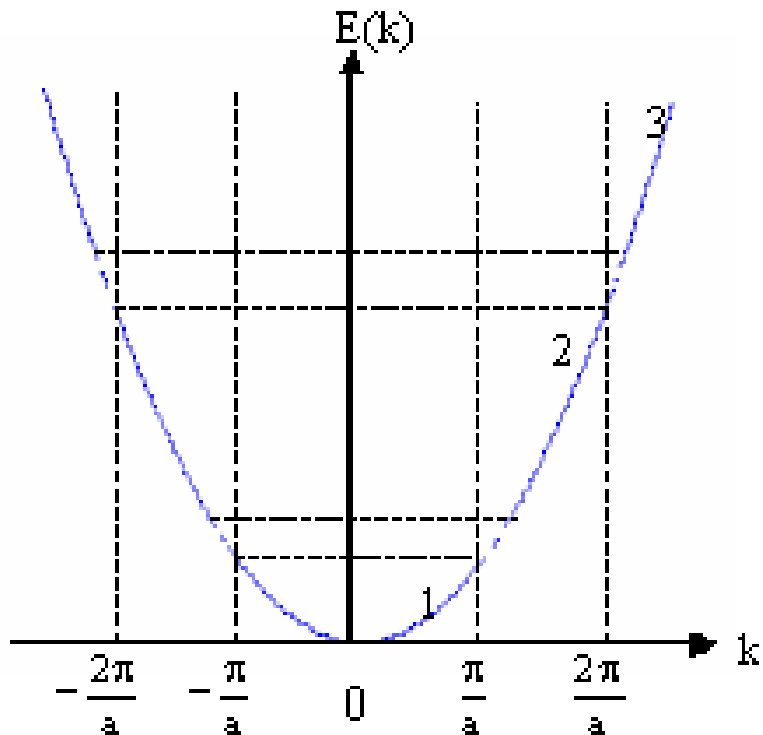
系数行列式 $\begin{vmatrix} E - E_k^0 & -V \\ -V_n^* & E - E_{k'}^0 \end{vmatrix} = 0$

$$E = \frac{1}{2} [E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4(V_n)^2}]$$

$$k = \frac{n\pi}{a}, k' = -\frac{n\pi}{a}$$

$$E_{\pm} = E_k^0 \pm |V_n|$$

$$\Delta E_n = E_+ - E_- = 2|V_n|$$



讨论：

能带与禁带

能量不连续产生禁带，导致能带出现

禁带出现的位置： $k = \frac{n\pi}{a}$ 与晶体结构有关

禁带宽度： $\Delta E_n = E_g = E_+ - E_- = 2|V_n|$

与周期势场有关

产生禁带的原因

当 $k = \frac{n\pi}{a}$ 时，波长为 $\lambda = \frac{2a}{n}$

满足布拉格条件，遭到全反射，入射波干涉从而形成驻波。电子的速度为零。

五、能带的性质

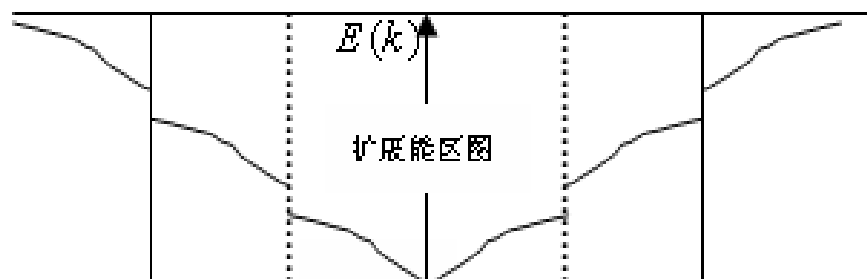
能带具有周期性 $E(k) = E(k') = E(k + \frac{2\pi}{a}n)$

能带具有对称性 $E(k) = E(-k)$

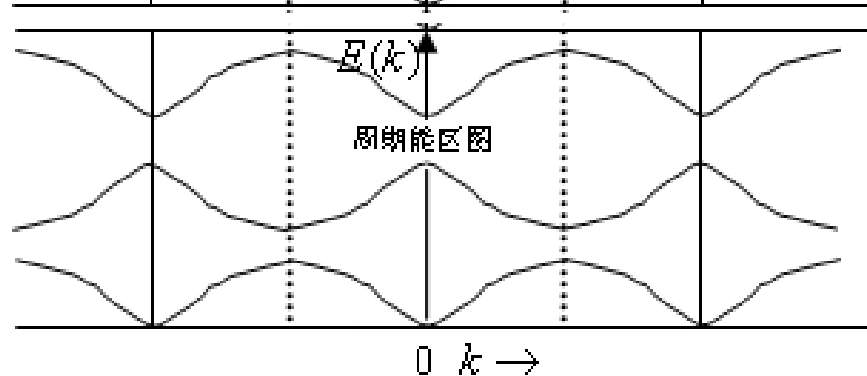
每个能带中只能容纳 $2N$ 个电子

六、能带的三种表示图

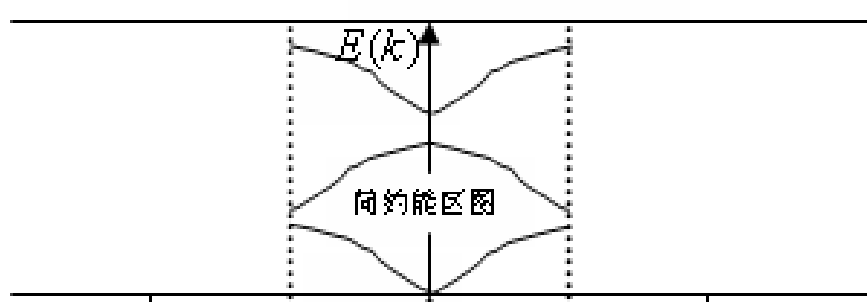
扩展能区图



周期能区图



简约能区图



第四节 紧束缚近似

一、基本思想

电子的共有化几率小，基本被某一原子束缚，其他原子的作用当作微扰

二、电子波函数

1、孤立原子的电子波函数 ϕ

$$\phi(r-R) \rightarrow E_0$$

2、晶体的电子波函数

N个简并态的线性组合

$$\psi_k(r) = \sum_l C_l \phi(r - R_l) \quad C_l = \exp(ik \cdot R_l)$$

$$\psi_k(r) = \sum \exp(ik \cdot R_l) \phi(r - R_l)$$

由孤立原子组合形成晶体电子波函数
是布洛赫波函数

三、能量

$$E = \frac{\int \psi_k^* \hat{H} \psi_k d\tau}{\int \psi_k^* \psi_k d\tau}$$

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

晶体的哈密顿量

分母

$$\int \psi_k^* \psi_k d\tau = \sum_{\ell} \sum_m \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{\ell} - \vec{R}_m)] \cdot \int \phi^*(\vec{r} - \vec{R}_m) \phi(\vec{r} - \vec{R}_{\ell}) d\tau$$

忽略所有的交迭

$$\int \psi_k^* \psi_k d\tau = \sum_m \int \phi^* (\vec{r} - \vec{R}_m) \phi (\vec{r} - \vec{R}_m) d\tau = N$$

分子

$$\hat{H}_\ell = -\frac{h^2}{2m} \nabla^2 + V_a (\vec{r} - \vec{R}_\ell)$$

$$\hat{H} - \hat{H}_\ell = V(\vec{r}) - V_a(\vec{r} - \vec{R}_\ell)$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{N} \int \psi_k^* \hat{H} \psi_k d\tau \\ &= E_0 + \frac{1}{N} \sum_\ell \sum_m e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_\ell - \vec{R}_m)} \cdot \int \phi^* (\vec{r} - \vec{R}_m) (H - \hat{H}_\ell) \phi (\vec{r} - \vec{R}_\ell) d\tau \end{aligned}$$

$$\vec{R}_\ell - \vec{R}_m = -\vec{\rho}_m$$

$$E = E_0 + \sum_m \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m) \int \phi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) \cdot [V(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \phi(\vec{r}) d\tau$$

$$\int \phi^*(\vec{r}) [V(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \phi(\vec{r}) d\tau = -\alpha$$

$$\int \phi^*(\vec{r} - \rho_m) [V(\vec{r}) - V_a(\vec{r})] \phi(\vec{r}) d\tau = -\gamma$$

$$E = E_0 - \alpha + \sum_m \exp i(-\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m) (-\gamma)$$

$$E = E_0 - \alpha - \gamma \sum_m \exp i(-\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m)$$

第五节 电子的准经典运动

$$\vec{v}_k = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

$$E(\vec{K}) = \hbar \omega$$

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$$

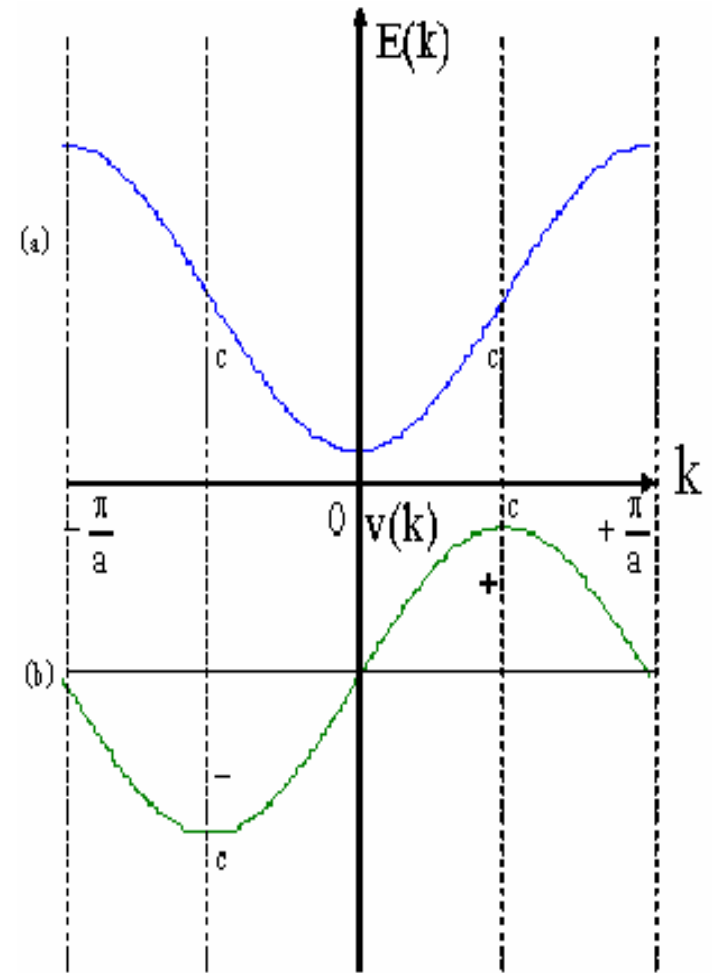


图3-5 一维晶格的能带和相应的电子速度

$$dE = F_x v_x dt$$

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

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk_x} \frac{dk_x}{dt} = F_x \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

$$F_x = \frac{\hbar dk_x}{dt} = \frac{d(\hbar k_x)}{dt}$$

$\hbar k_x$ 电子准动量

$$a_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{dv_x}{dk_x} \frac{dk_x}{dt} = \frac{dv_x}{dk_x} \frac{F_x}{\hbar}$$

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

$$a_x = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} F_x$$

$$m^{*-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}$$

$$a_i = \sum_j \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j \quad i, j = x \quad y \quad z$$

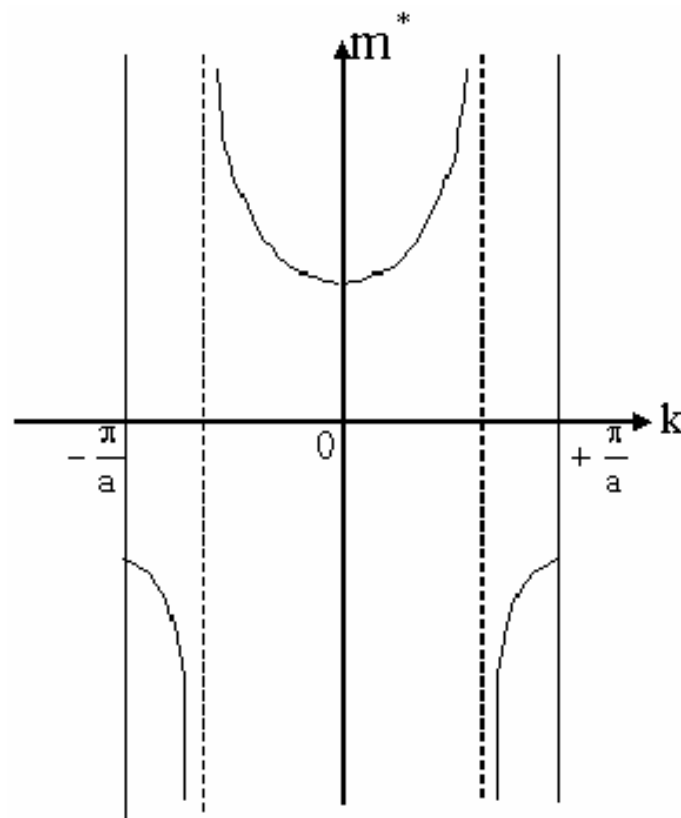
$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{i,j} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad i, j = x \quad y \quad z$$

自由电子的质量与晶体中电子的有效质量

自由电子的质量是常数，
 晶体中电子有效质量是波矢的函数，
 可为正、负和无穷大
 自由电子的质量是标量，
 晶体中电子有效质量是张量

外力作用不足以补偿内部势场的作用时，电子的真实动量是下降的，所以有效质量为负值

有效质量的意义在于它概括了晶体内部势场的作用，使得在解决晶体中电子在外场作用下的运动规律时，可以不涉及到晶体内部势场的作用



第六节 导体 半导体 绝缘体 空穴

一、满带不导电

$$E(k) = E(-k) \quad v(-k) = -v(k) \quad j = -ev$$

无外场时，电子状态对称 $j = 0$

有外场时，所有电子状态以相同的速度
沿着一个方向移动，电子状态仍然对称

$$j = 0$$

未滿帶

无外场，电子状态对称， $j=0$

有外场，电子状态不对称，

二、导体、绝缘体和半导体

1、绝缘体

特点：最高能带满，上面空

$$E_g \doteq 5 \sim 7 eV$$

$T=0K$ 时，不能导电

$T \neq 0K$ 时，电子会跃迁，但 E_g 比较大。

2、半导体

能带特点：最高能带满，上面空

$$E_g \doteq 1 \sim 2eV$$

T=0时，满带，不导电

T≠0时，部分电子跃迁，原来空带有电子，
原来满带不满，电场下导电。

3、导体

能带是独立的

Li^+ ， Na^+ ， K^+ 等，最外能带半空，有外场，
导电

能带有交迭

Be ， Mg ， Ca 等，全满，有外场为什么导电？
三维方向禁带发生的位置及禁带的宽度不同，
出现能带交迭。

三、空穴

定义：价带中的空状态

意义：用较少的空穴来描述价带中大量电子的运动

性质：

电荷e

$$\vec{k}_h = -\vec{k}_e$$

$$E_h(\vec{k}_h) = -E(\vec{k}_e)$$

$$v_h = v_e$$

$$m_h^* = -m_e^*$$