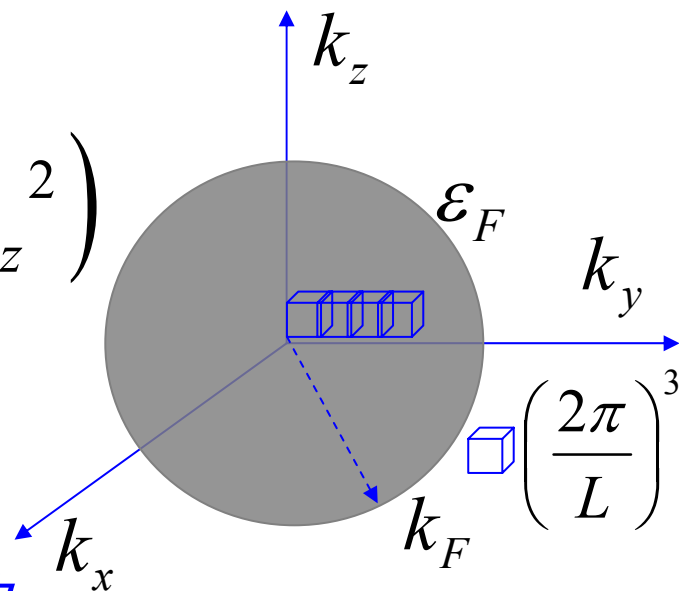


2.3 自由电子费米气体₁₁

2.3.3 三维情况下的自由电子气

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2n\pi}{L}$$



— 三维情况下N个电子处在基态时，每个被占据轨道可以表示为 \mathbf{k} 空间中一个球内的点

— 球面的能量为费米能，费米面上波矢的大小是 k_F

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$$

— 波矢分量 k_x, k_y, k_z 量子化的结果是： \mathbf{k} 空间中的每个最小允许体积元是 $(2\pi/L)^3$ ，即这个体积中只存在一个允许波矢（电子态），由一组三重量子数 k_x, k_y, k_z 决定。

2.3 自由电子费米气体¹²

2.3.3 三维情况下的自由电子气

— \mathbf{k} 空间中每个允许的波矢，对应自旋相反的两个电子，但二者的能量相同

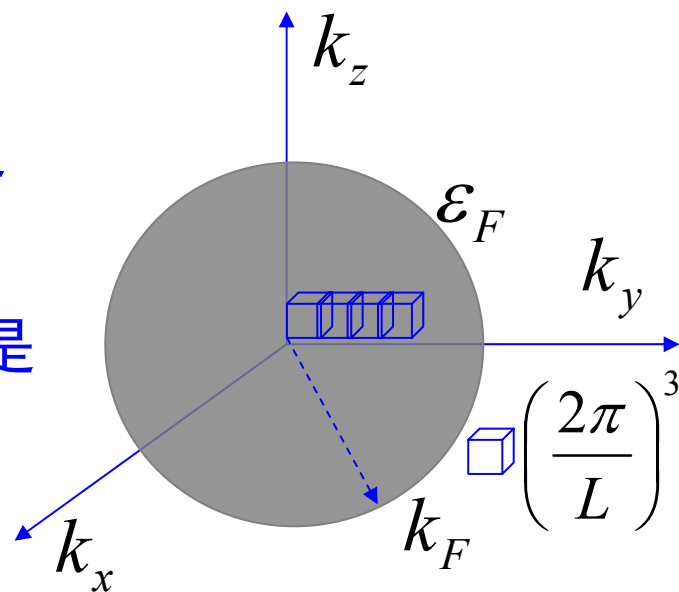
— 在费米球内，存在的电子（轨道）总数是

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

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}}$$

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

仅仅依赖于粒子浓度



费米能和电子浓度 N/V 联系起来

2.3 自由电子费米气体¹³

2.3.3 三维情况下的自由电子气

— \mathbf{k} 空间中球状等能面情况下的能态密度推导

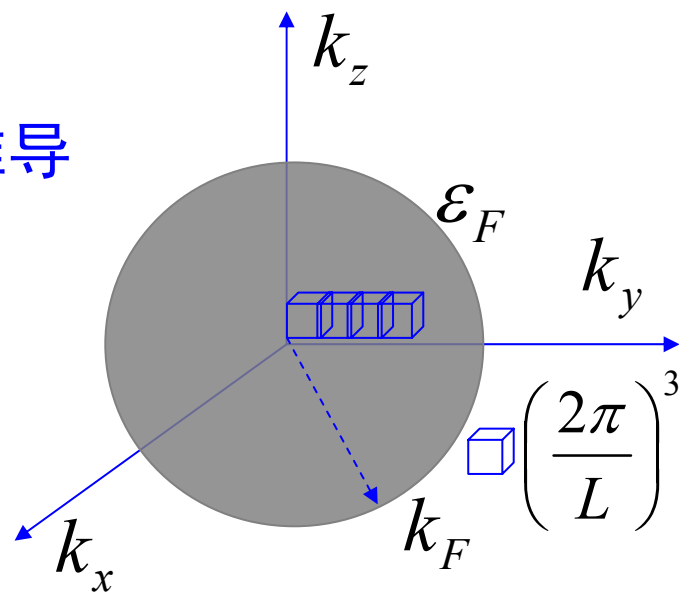
— 能量 $\leq \varepsilon$ 下，包含的轨道总数 N 表示为

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

$$\ln N = \frac{3}{2} \ln \varepsilon + \text{Const.}$$

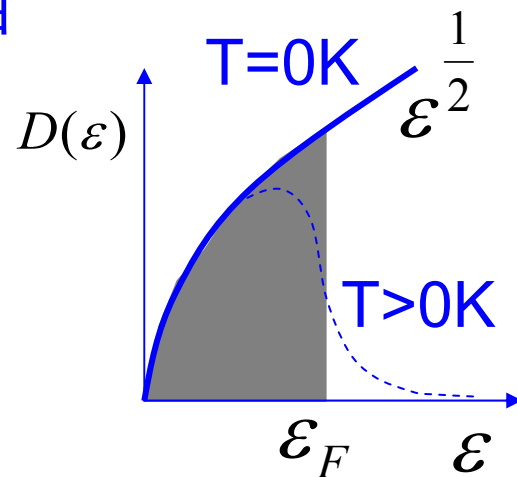
$$\frac{dN}{N} = \frac{3}{2} \cdot \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{3N}{2\varepsilon}$$



— 能态密度定义为单位能量间隔内的轨道数目

$$D(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon^{\frac{1}{2}}$$



2.3 自由电子费米气体¹⁴

- 练习：两维和一维情况下的能态密度

第二章 固体物理导论

2.1 晶体结构

2.2 晶体衍射和倒易点阵

2.3 自由电子费米气体

2.4 能带

2.5 半导体晶体

2.4 能带₁

金属的自由电子模型是我们对金属的热容、热导率、电导率等有了很好的了解，但是对于其他的大问题，这个模型就无能为力了：例如金属、半金属、半导体和绝缘体之间的区别，正值霍尔系数的出现，以及许多细致的输运性质。

为了理解绝缘体和导体之间的差别，必须将自由电子模型加以扩充，需要考虑固体周期性点阵的作用，因此需要在描述电子运动的薛定谔方程中考虑一个周期性势场的作用。这样做的一个重要结果是：能隙（禁带）的出现！

2.4 能带₂

2.4.1 近自由电子模型

—自由电子模型的回顾

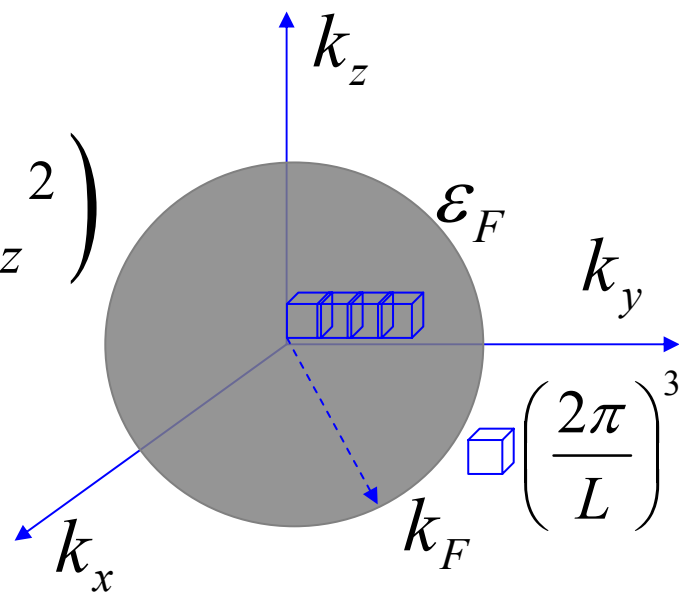
$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \pm \frac{2n\pi}{L}$$

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

—允许能值自零分布至无限

—波函数是个行波

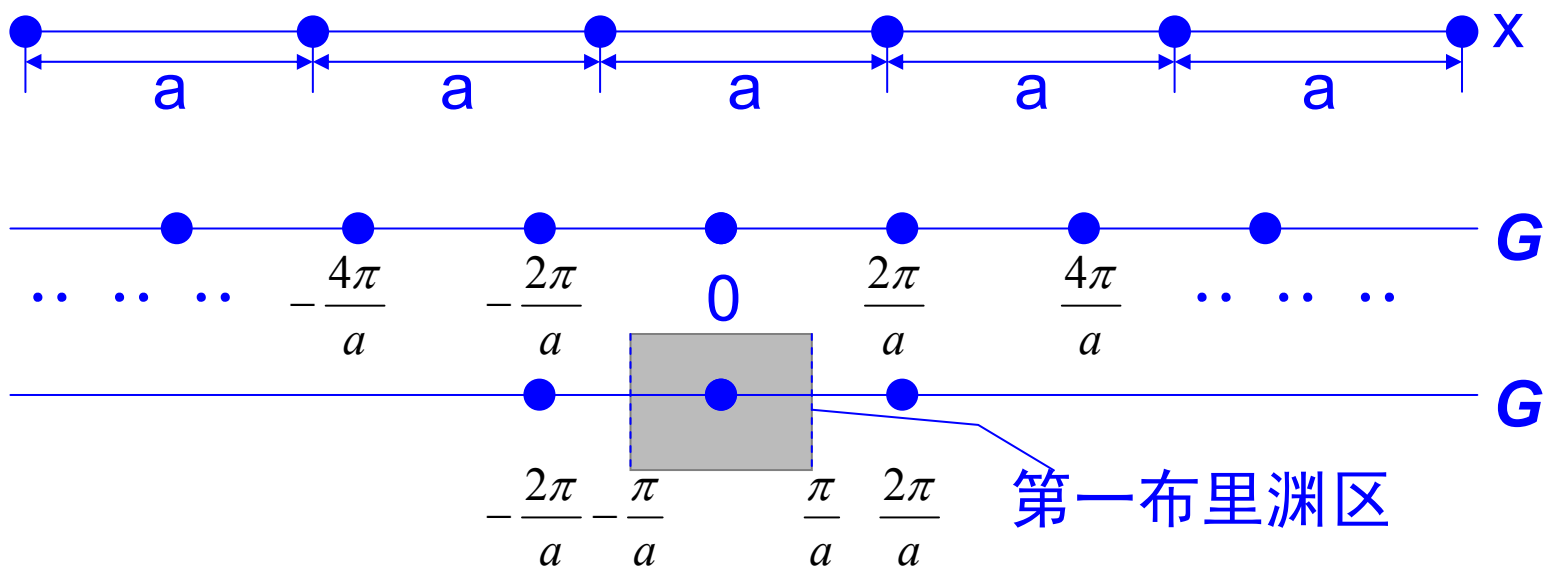


近自由电子模型：把能带电子看作是仅仅受到离子实的周期性势场微扰。

2.4 能带₃

2.4.1 近自由电子模型

— 以一维点阵常数为 a 的线形固体来了解近自由电子模型



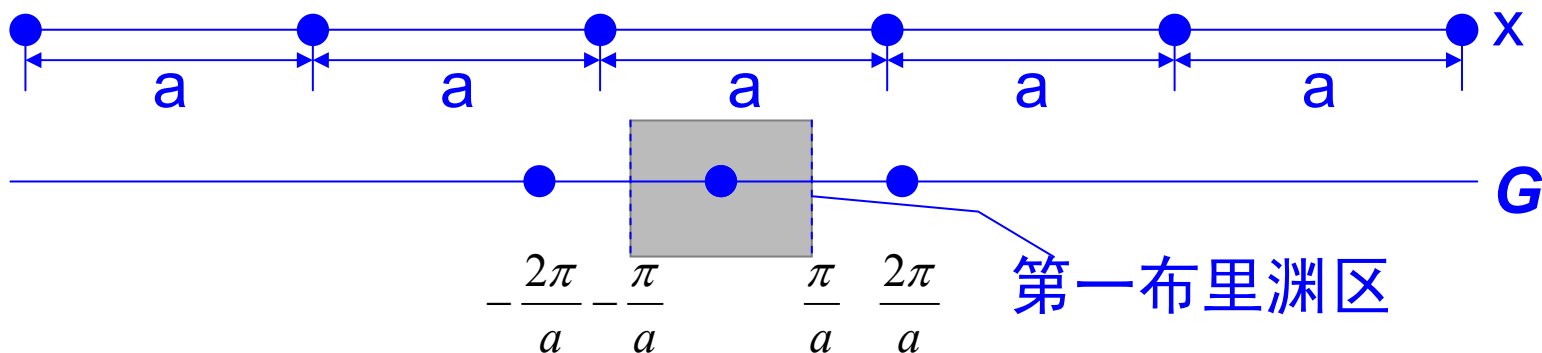
— 近自由电子模型：考虑了周期性势场，就要考虑电子波在周期性势场中可能发生的布喇格衍射！

— 波矢为 k 的电子波的布喇格衍射条件是：
$$(\vec{k} + \vec{G})^2 = k^2$$

— 一维情况简化为 $k = \pm \frac{n\pi}{a}$ ($n:0$ 和正整数)

2.4 能带₄

2.4.1 近自由电子模型



— 当电子波矢为 $\pm\pi/a$ 时，描述电子的波函数不再是行波，而是驻波（反复布喇格反射的结果）

— 两种形式的驻波：由向左、向右进行的两个行波等量构成

$$\psi(+) = e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \left(-x \rightarrow x, \psi \rightarrow \psi\right)$$

$$\psi(-) = e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2i\sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad \left(-x \rightarrow x, \psi \rightarrow -\psi\right)$$

2.4 能带⁵

2.4.2 能隙的起因

$$\psi(+)=e^{\frac{i\pi}{a}x}+e^{-\frac{i\pi}{a}x}=2\cos(\frac{\pi}{a}x); \quad \psi(-)=e^{\frac{i\pi}{a}x}-e^{-\frac{i\pi}{a}x}=2i\sin(\frac{\pi}{a}x)$$

—两个驻波使电子聚积在不同的空间区域内，因此考虑到离子实的排列，这两个波将具有不同的势能值。这就是能隙的起因。

—一个粒子的几率密度为 $\rho=|\psi|^2$ 。对于纯粹行波 e^{ikx} , $\rho=e^{ikx}\cdot e^{-ikx}=1$ ，因此电荷密度为恒量。

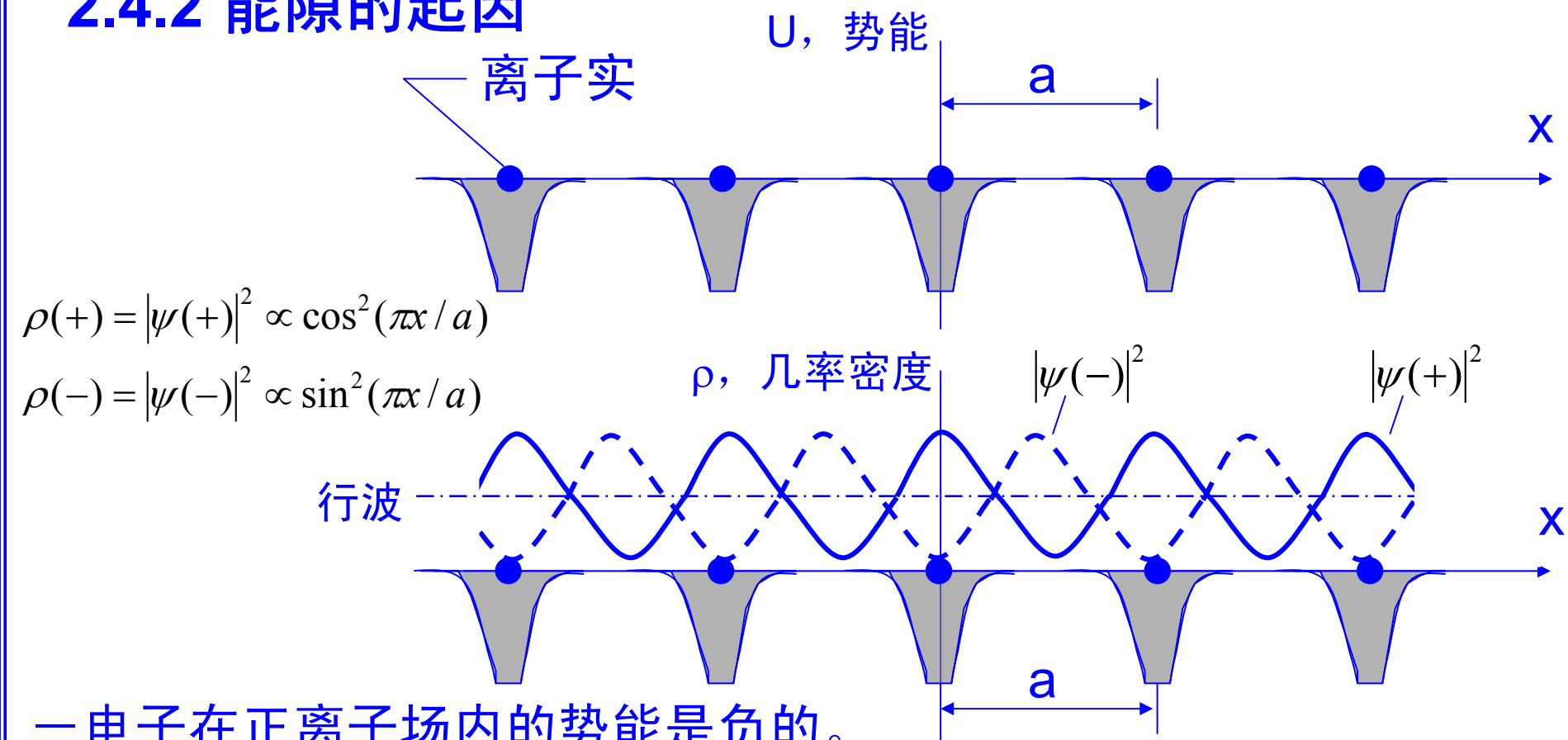
—对于平面波的线性组合，电荷密度却不是恒量

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2 \propto \cos^2(\pi x/a) \quad \text{负电荷聚积在中心在 } x=0, a, 2a, \dots \text{ 的正离子上}$$

$$\rho(-)=|\psi(-)|^2 \propto \sin^2(\pi x/a) \quad \text{负电荷聚积在相邻离子实的连线中点上}$$

2.4 能带₆

2.4.2 能隙的起因



— 电子在正离子场内的势能是负的。

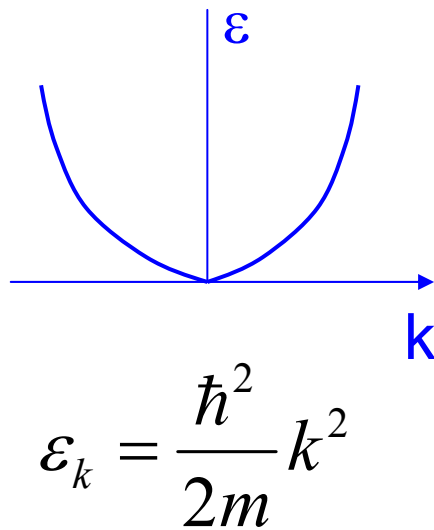
— 可以预期三种电荷分布的势能关系： $U(+)<U(\text{行波})<U(-)$

— 若 $U(-)$ 和 $U(+)$ 的能量相差 E_g ，那么能隙的宽度就是 E_g 。

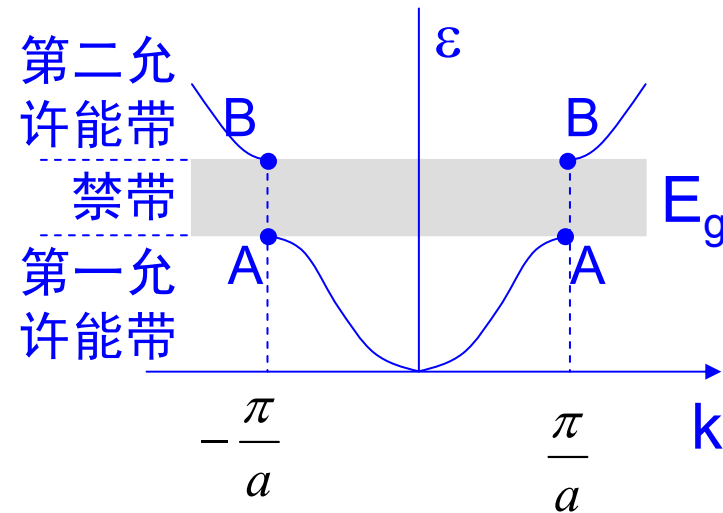
2.4 能带₇

2.4.2 能隙的起因

自由电子模型



近自由电子模型



—A点波函数就是 $\psi(+)$

—B点波函数就是 $\psi(-)$

能隙的起因：晶体中电子波的布喇格反射一周周期性势场的作用

2.4 能带⁸

2.4.3 布洛赫函数

布洛赫定理——对于考虑周期性势场的薛定谔方程，其解必定具有如下的特殊形式

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \leftarrow \text{布洛赫函数}$$

其中 $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ 具有晶体点阵的周期，即： $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$

一下标 \mathbf{k} 指明函数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 依赖于波矢 \mathbf{k}

一布洛赫函数可以由行波组成，它们叠加后可以称为波包，从而表示在离子实势场中自由传播的电子

一 \mathbf{k} 的值出现在晶体中电子碰撞过程的守恒定律之中，因此， $\hbar\vec{k}$ 称为电子的晶体动量

2.4 能带⁹

2.4.3 克朗尼格-朋奈模型

一维周期性方阱势场

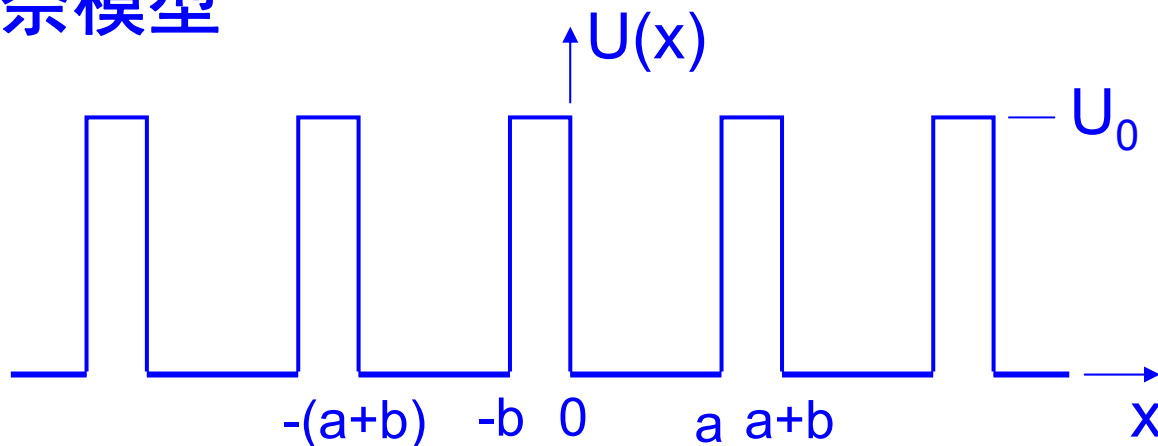
— $U(x)$ 是势能

— ε 是能量本征值

$$U(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ U_0 & (a < x < a + b) \end{cases}$$

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{iKx} + Be^{-iKx} & (0 < x < a) \\ Ce^{Qx} + De^{-Qx} & (a < x < a + b) \end{cases}$$

$$\varepsilon = \begin{cases} \frac{\hbar^2 K^2}{2m} & (0 < x < a) \\ U_0 - \frac{\hbar^2 Q^2}{2m} & (a < x < a + b) \end{cases}$$



$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi = \varepsilon\psi$$

常数 A 、 B 、 C 、 D 的选择

— ψ 和 $d\psi/dx$ 在 $x=0$ 和 $x=a$ 处连续

— ψ 和 $d\psi/dx$ 在 $x=a$ 处的值等于 $-b$ 处的值，但超前一个位相因子 $\exp[ik(a+b)]$

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad \text{布洛赫定理的要求}$$

2.4 能带₁₀

2.4.3 克朗尼格-朋奈模型

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{iKx} + Be^{-iKx} & (0 < x < a) \\ Ce^{Qx} + De^{-Qx} & (a < x < a + b) \end{cases}$$

$$\left[(Q^2 - K^2) / 2QK \right] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a + b)$$

只有上述关系式满足时，方程组才有解

$$\psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx}$$

为了简化结果，取 $b=0$ ， $U_0=\infty$ 的极限，同时保持 $Q^2ba/2=P$ 为一个有限量，约化后的关系式为

$$(P / Ka) \sin Ka + \cos Ka = \cos ka$$

$$-1 \rightarrow +1$$

2.4 能带¹¹

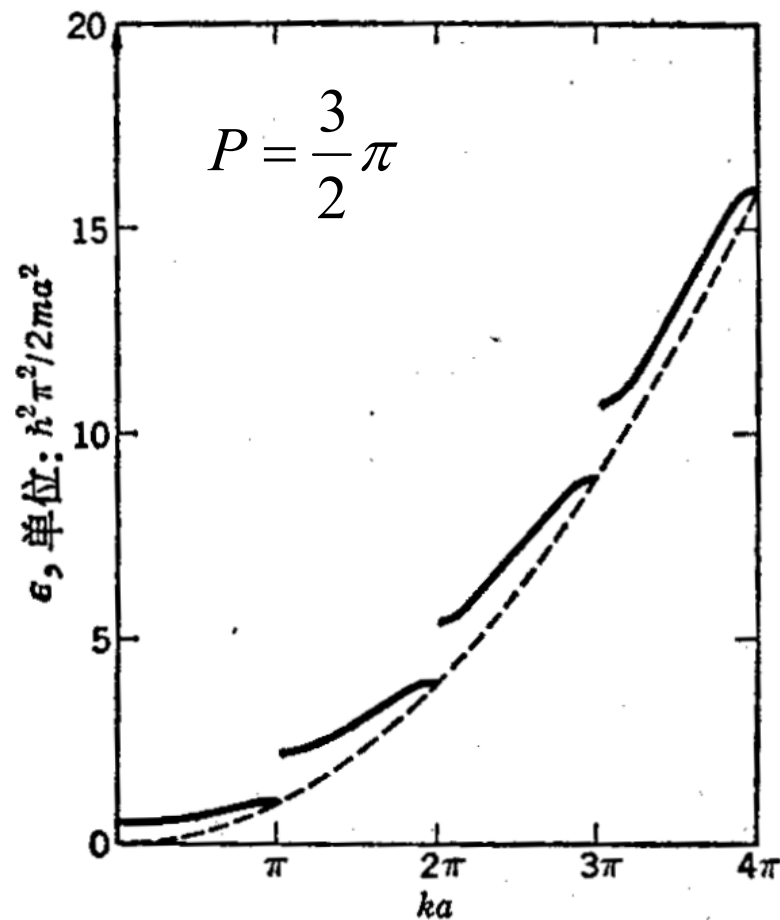
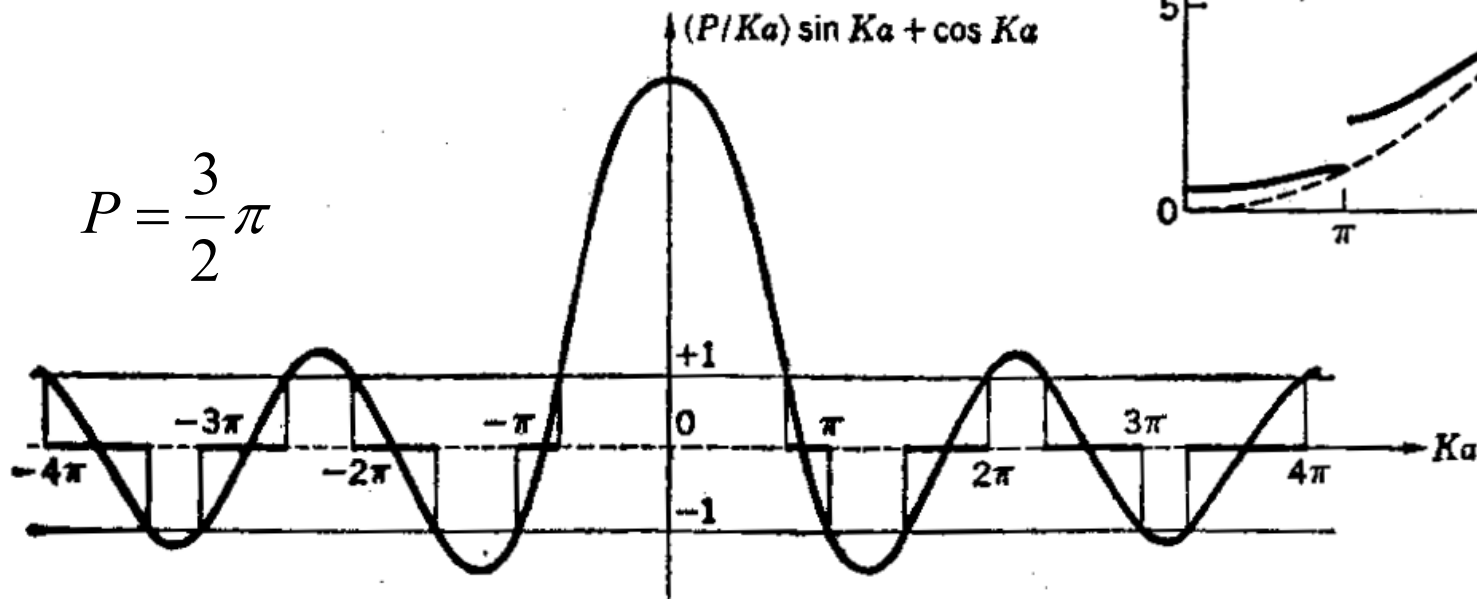
2.4.3 克朗尼格-朋奈模型

能隙的出现

$$(P/Ka)\sin Ka + \cos Ka = \cos ka$$

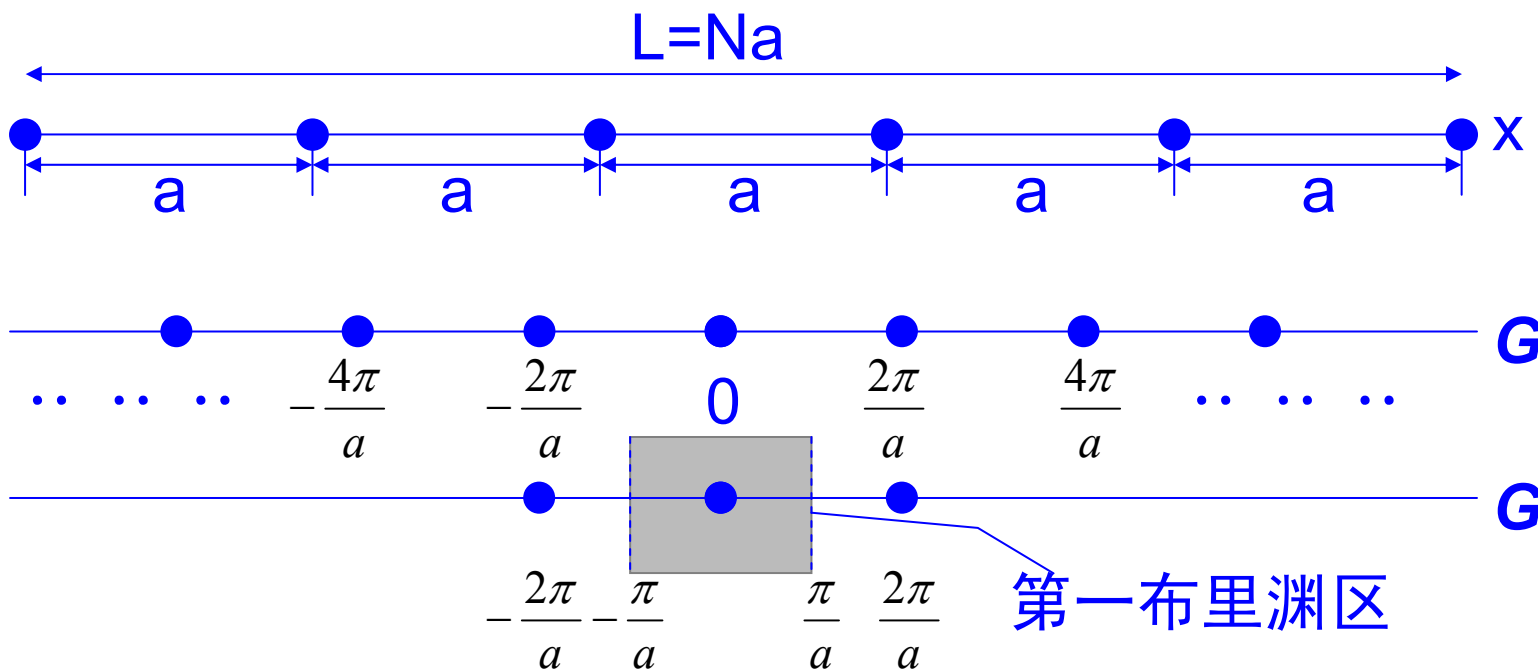
$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$$

$$P = \frac{3}{2}\pi$$



2.4 能带¹²

2.4.4 能带中轨道的数目



一线长为 L ，周期为 a 的一维线形晶体

— L 作为周期性条件，要求允许的波矢为 $k = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots; \frac{2n\pi}{L}$

—间隔 $2\pi/L$ 就有一个允许的波矢

—第一布里渊区内共有多少个允许波矢？

$$\frac{2\pi}{a} \bigg/ \frac{2\pi}{L} = N$$

2.4 能带¹³

2.4.4 能带中轨道的数目

— 第一布里渊区内允许的波矢总数=晶体中的初基晶胞数 N

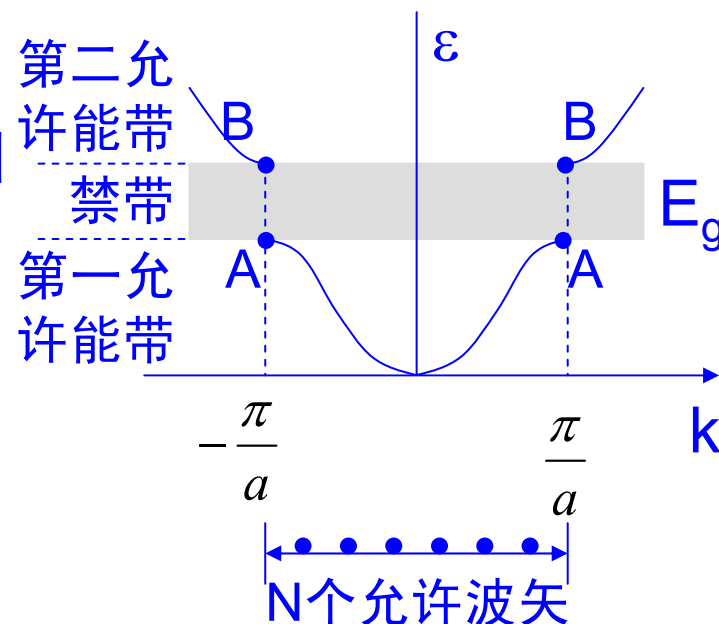
— 每个初基晶胞恰好给每个能带贡献一个独立的 k 值

直接推广到三维情况

— 考虑到同一能量下电子可以有两个相反的自旋取向，于是每个能带中存在
 $2N$ 个独立轨道

— 若每个初基晶胞中含有一个一价原子，那么能带可被电子填满一半

— 若每个原子能贡献两个价电子，那么能带刚好填满；初基晶胞中若含有两个一价原子，能带也刚好填满



2.4 能带¹⁴

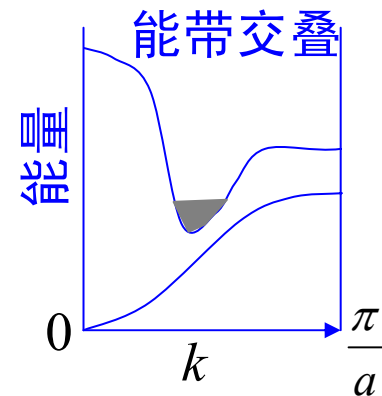
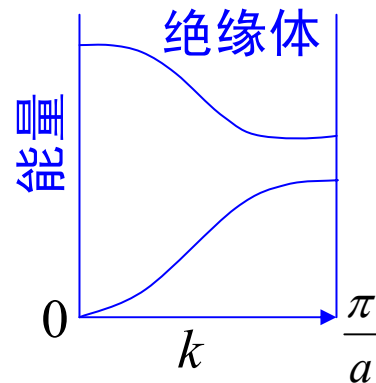
2.4.5 金属和绝缘体

—如果价电子刚好填满一个或者更多的能带，而其余能带仍然为全空，那么这个晶体将是一个绝缘体

—只有在晶体的初基晶胞内的价电子数目为偶数时，晶体才可能是绝缘体。但是，如果它的能带在能量上存在交叠，就可能给出金属性质的两个部分充满的能带，而不是一个构成绝缘体的满带

—碱金属和贵金属的每个初基晶胞含有一个价电子，因此他们必定是金属性的

—金刚石、硅和锗每个初基晶胞包含两个4价原子（8个价电子），能带不交叠，纯净晶体在绝对零度时为绝缘体



第二章 固体物理导论

2.1 晶体结构

2.2 晶体衍射和倒易点阵

2.3 自由电子费米气体

2.4 能带

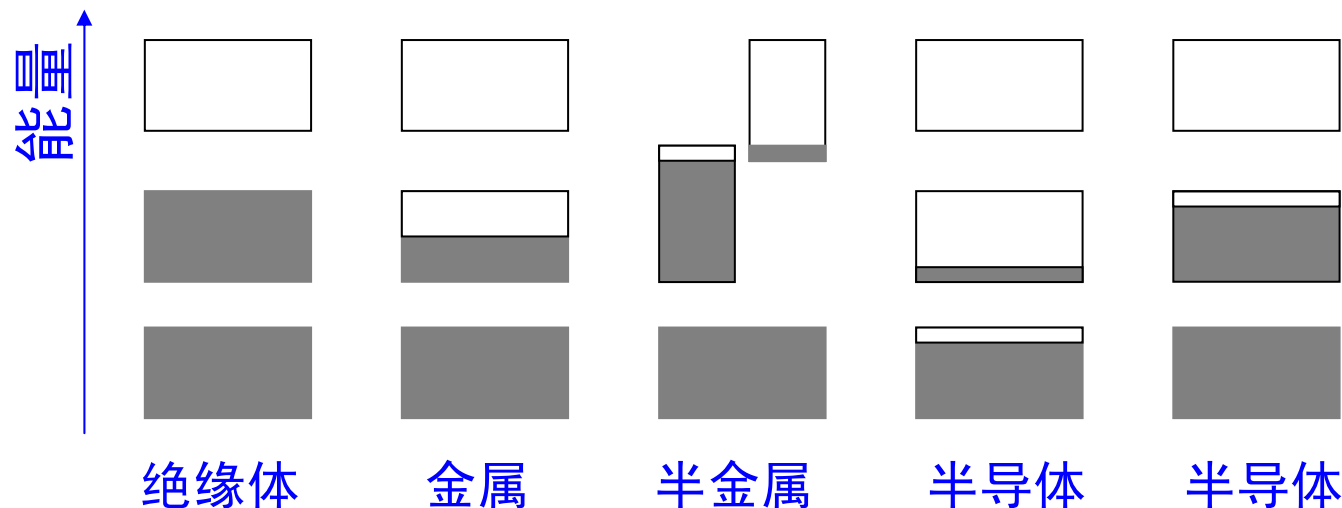
2.5 半导体晶体

2.5 半导体晶体₁

半导体（例如锗）和良导体（例如银...）之间存在一个基本的差异。良导体的电阻随着温度的降低而迅速减小，而不良导体的电阻在温度趋向绝对零度时则升高并且变得非常大。

—— A. H. Wilson

如果除了一个或两个能带是几乎空着或几乎充满以外，其余所有能带全部充满，则晶体就是半导体或半金属。



2.5 半导体晶体₂

2.5.1 能带隙

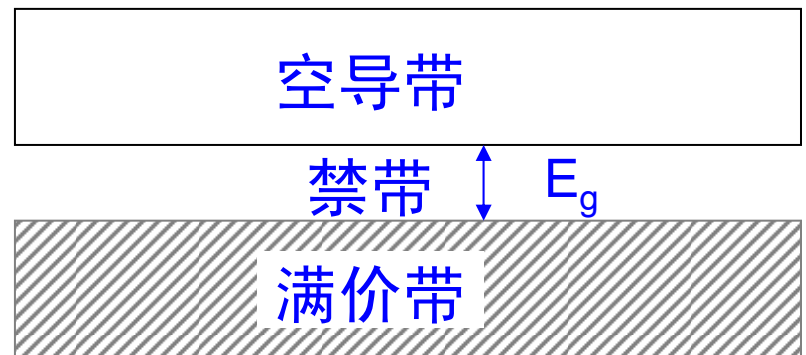
—高纯半导体在绝对零度时导带是空的，并且由一个能隙 E_g 与充满的价带隔开。

—能带隙是导带的最低点和价带最高点之间的能量差。

—导带的最低点称为导带底，价带的最高点称为价带顶。

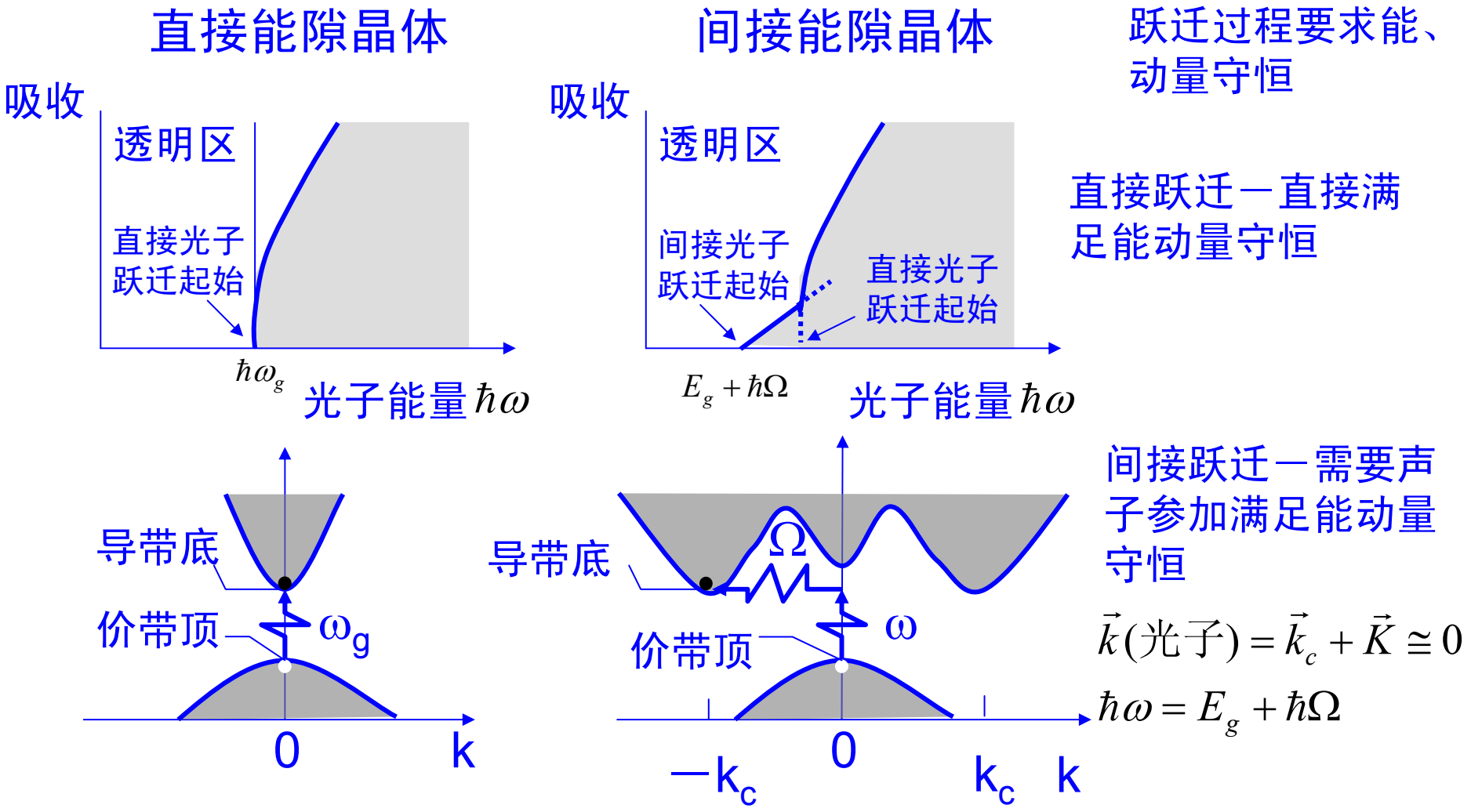
—当温度升高时，电子由价带被热激发至导带。导带中的电子和留在价带中的空轨道二者都对电导率有贡献。

能量
↑



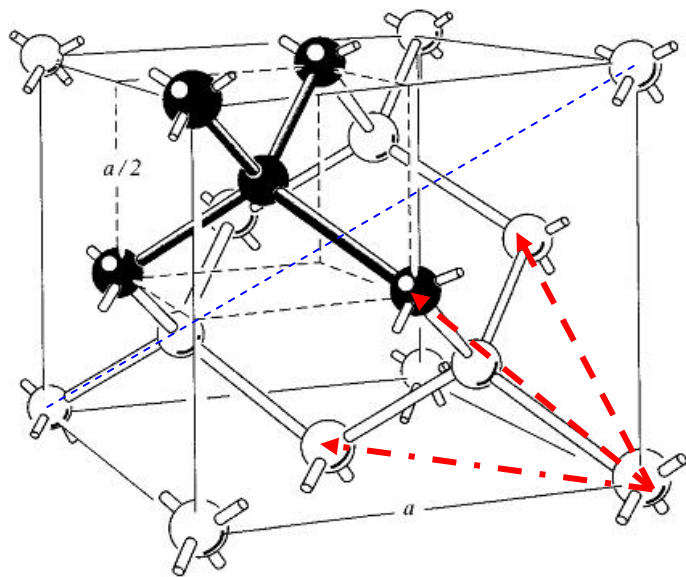
2.5 半导体晶体₃

2.5.1 能带隙



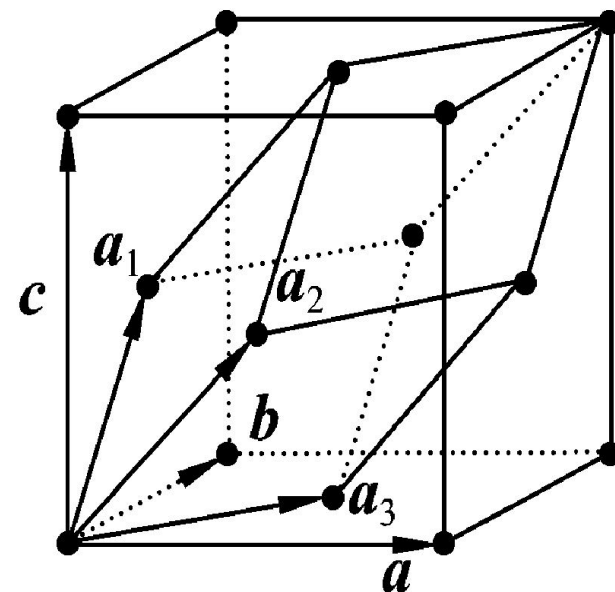
2.5 半导体晶体₃

2.5.2 重要半导体材料Si单晶的介绍



Si金刚石结构

面心立方+2Si原子

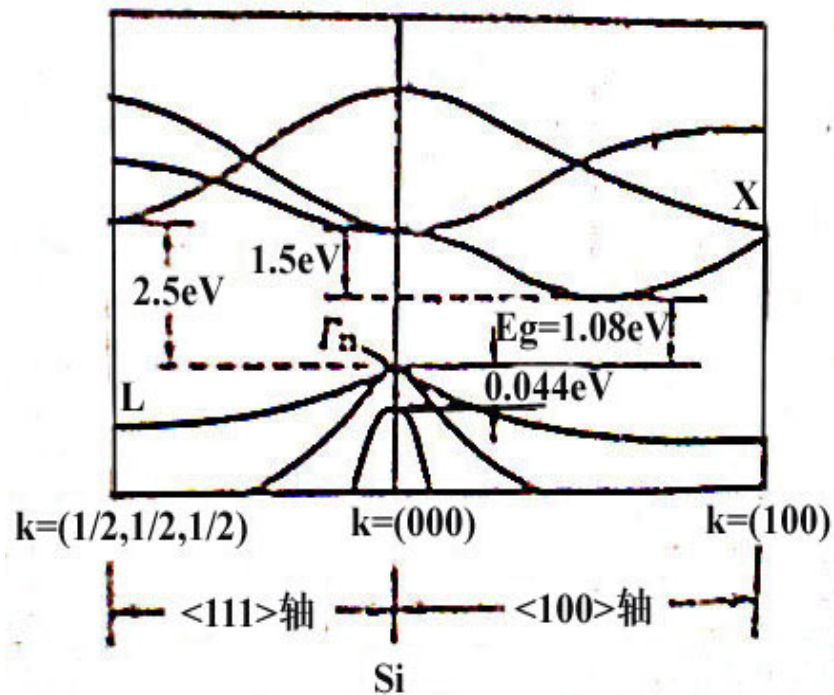


Si:两套面心立方点阵沿对角线平移
1/4套构而成;

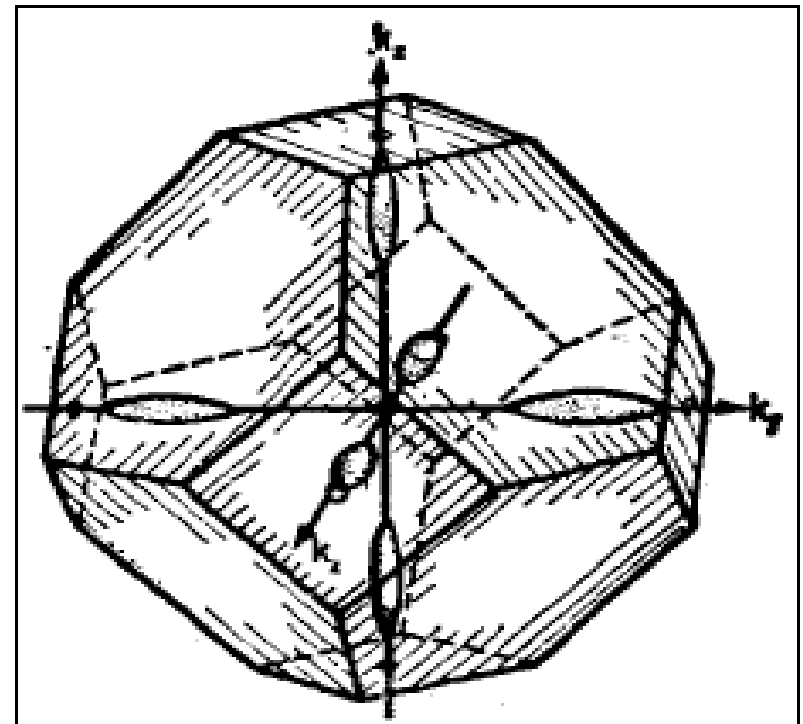
2.5 半导体晶体₄

2.5.2 重要半导体材料Si单晶的介绍

硅的能带结构



间接带隙



6个旋转椭球等能面