

上讲回顾：晶体电子的输运性质如何描写

- 晶体电子在外场(电场、磁场、...)作用下运动
 - * 可作为带有效质量（晶体场作用包含其中）的准经典粒子，条件是
 1. 外场变化的波长 $\lambda \gg a$
 2. 外场频率 $\hbar \omega \ll E_g$ ，禁止能带之间跃迁

$$r = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} t$$

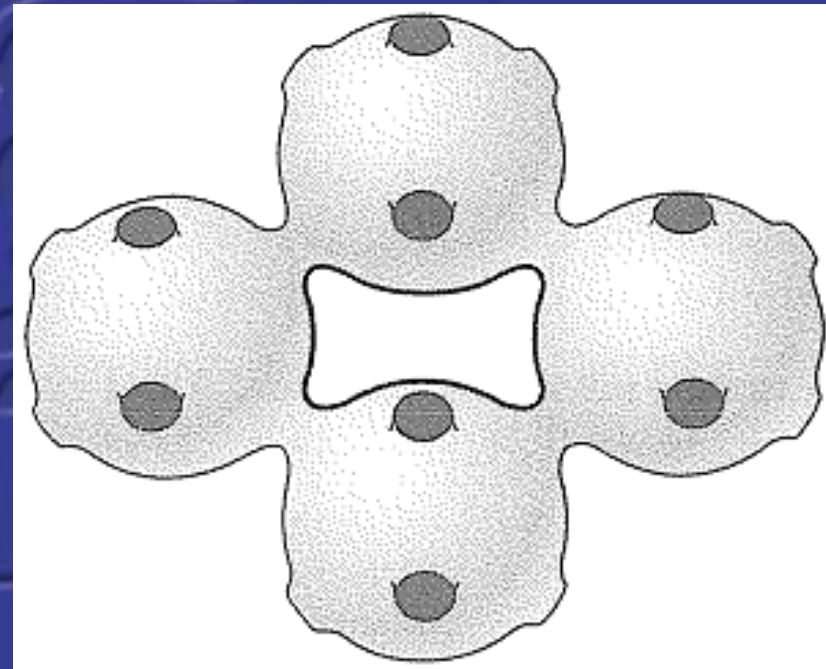
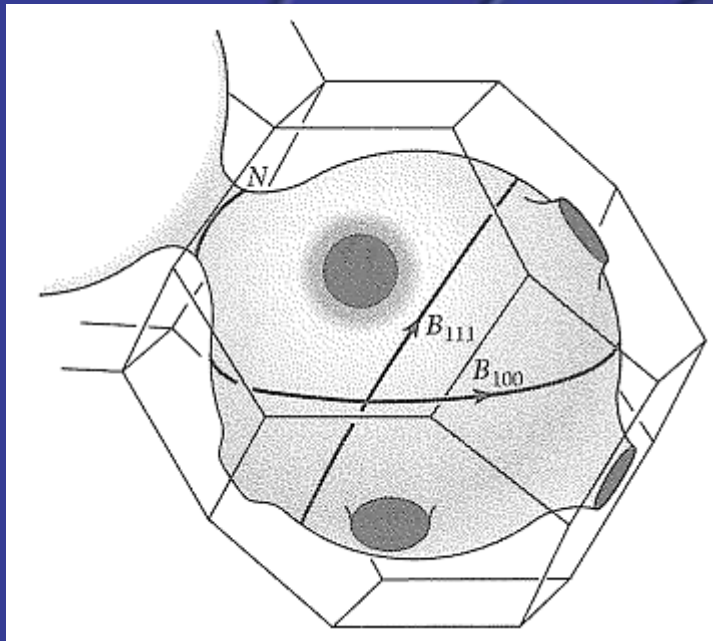
$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$$

$$F = m^* \frac{dv}{dt}$$

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

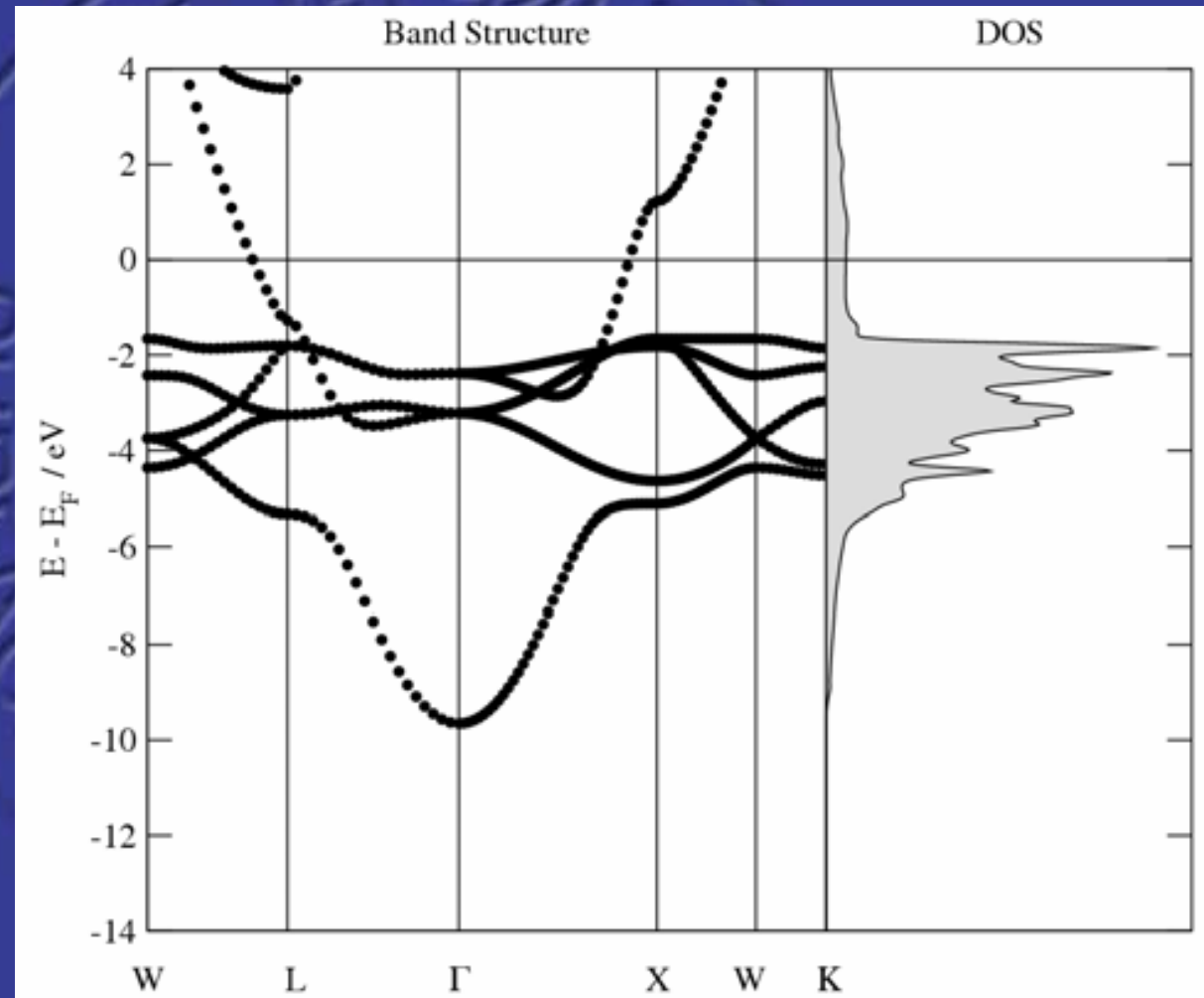
?

- Cu的费米面 (Fermi surface, FS)



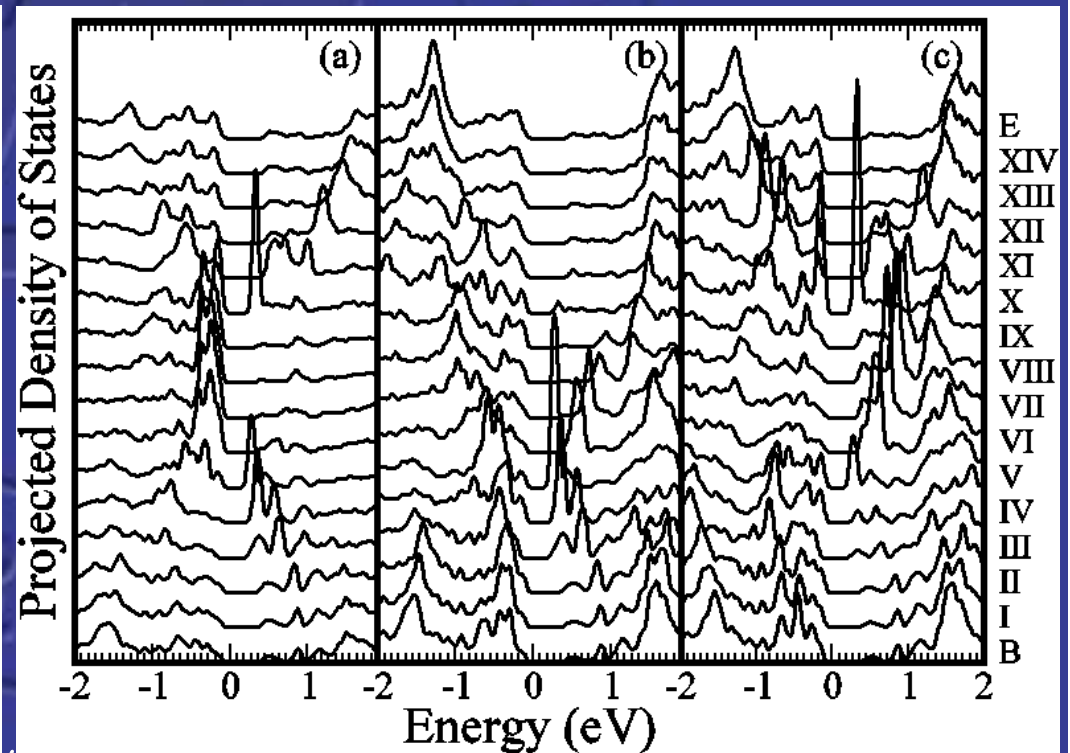
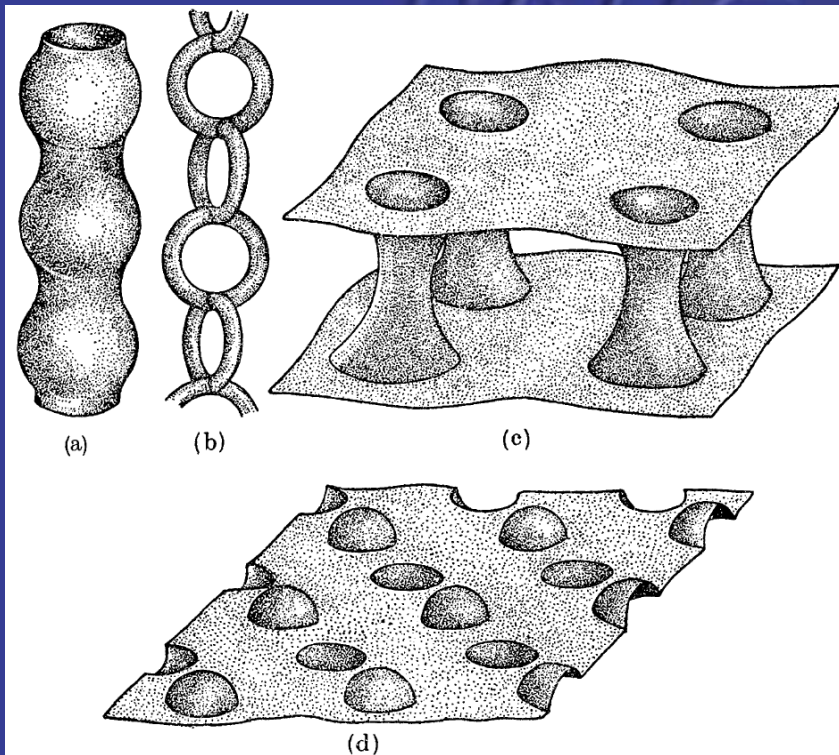
?

- Cu的能带和态密度 (density of states, DOS)



本讲目的：电子结构的其他信息？

- 能带还能给出电子结构的另外两个重要信息
 - * **费米面**：温度等于零度是最高占据能级的等能面
 - * **态密度**：能量空间的电子的状态密度



10.107.0.68/~jgche/

费米面和态密度

第21讲、费米面和态密度

1. 空穴

2. 金属费米面

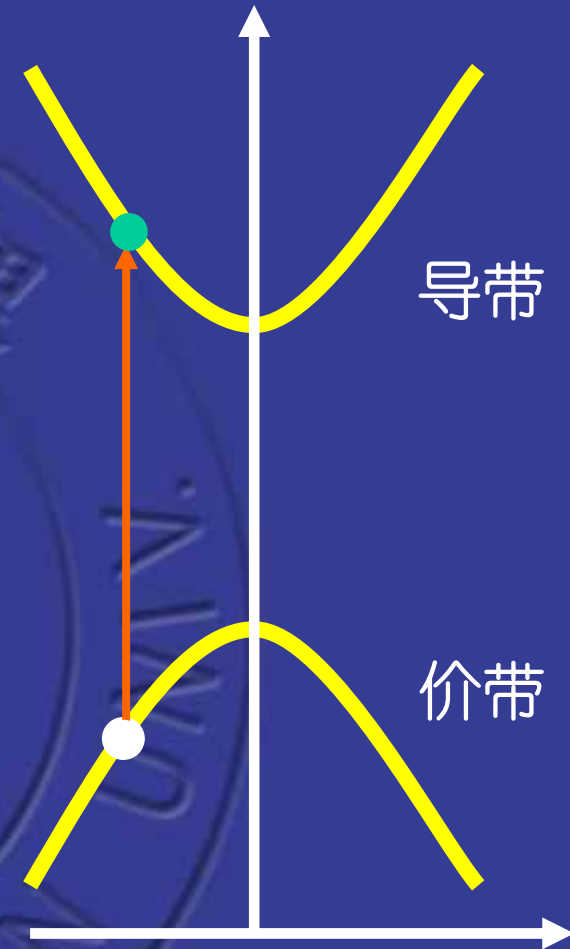
- * 费米面所含信息
- * 高布里渊区
- * 自由电子和金属费米面举例

3. 电子的能量状态密度

- * 态密度所含信息
- * 空晶格模型态密度
- * 过渡到近自由电子态密度

1、空穴

- 半导体中，费米能级以下为价带，以上为导带
- 如果被占满的价带中一个电子被激发至导带，在价带中留下一个空的状态
 - * 在外电场作用下，导带中的电子和价带中空穴都可以运动，都对电流产生贡献
 - # \rightarrow 分别称为，电子导电和空穴导电





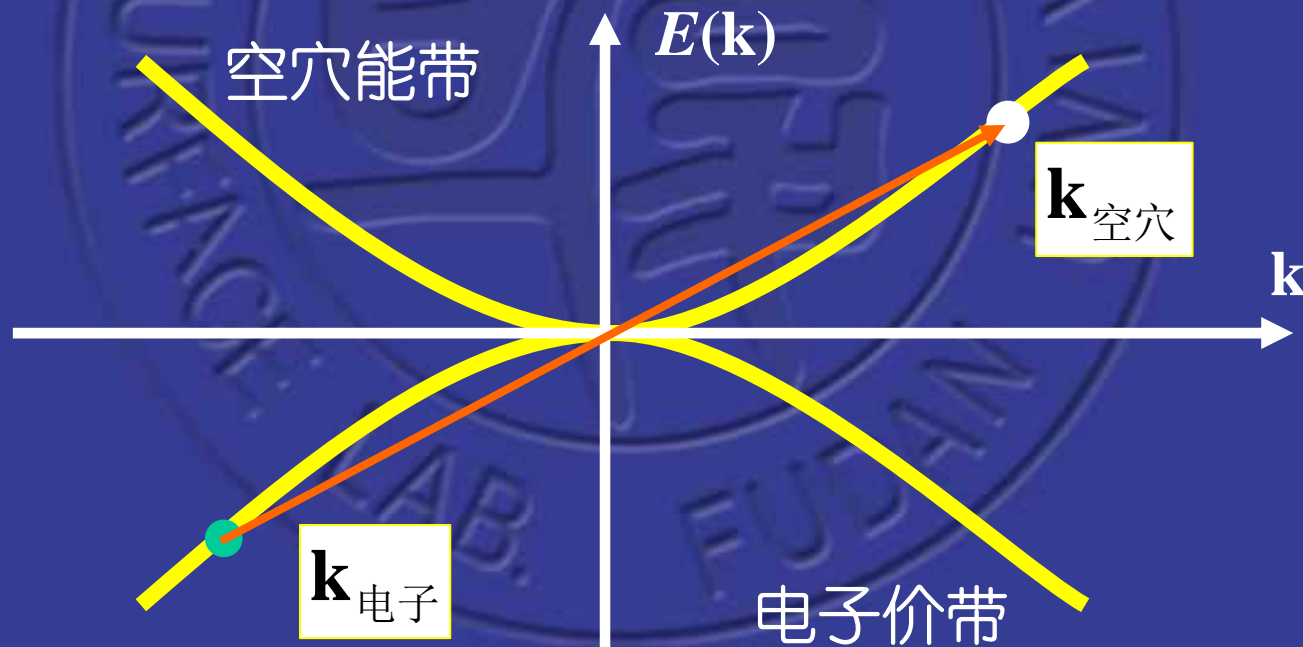
- 白点是空态，绿点被电子占据的态
 - * 在外电场作用下，电子就会填充这个位置，电子离开在原位就留下一个新的空的状态
- 这样空状态的移动(与电子移动的方向相反)，就象正的电子移动产生电流一样
- 这样的空态称为空穴，带有正电荷，具有波矢

$$\mathbf{k}_{\text{空穴}} = -\mathbf{k}_{\text{电子}}$$

- 空穴能带

- * 空穴能量是满带中失去电子后系统的能量变化
- * 如果价带顶位于能量零点，对应的空穴能带如图

$$E_{\text{空穴}}(\mathbf{k}_{\text{空穴}}) = -E_{\text{电子}}(\mathbf{k}_{\text{电子}})$$



- 由前图看到

$$\nabla_{\mathbf{k}_{\text{空穴}}} E_{\text{空穴}}(\mathbf{k}_{\text{空穴}}) = \nabla_{\mathbf{k}_{\text{电子}}} E_{\text{电子}}(\mathbf{k}_{\text{电子}})$$

- 所以空穴速度

$$\mathbf{v}_{\text{空穴}} = \mathbf{v}_{\text{电子}}$$

- 空穴有效质量

$$m_{\text{空穴}} = -m_{\text{电子}}$$

- 与电子有效质量相反，在价带顶，空穴有效质量为正，在导带底为负
- 空穴的运动方程就是带正电的粒子的运动方程

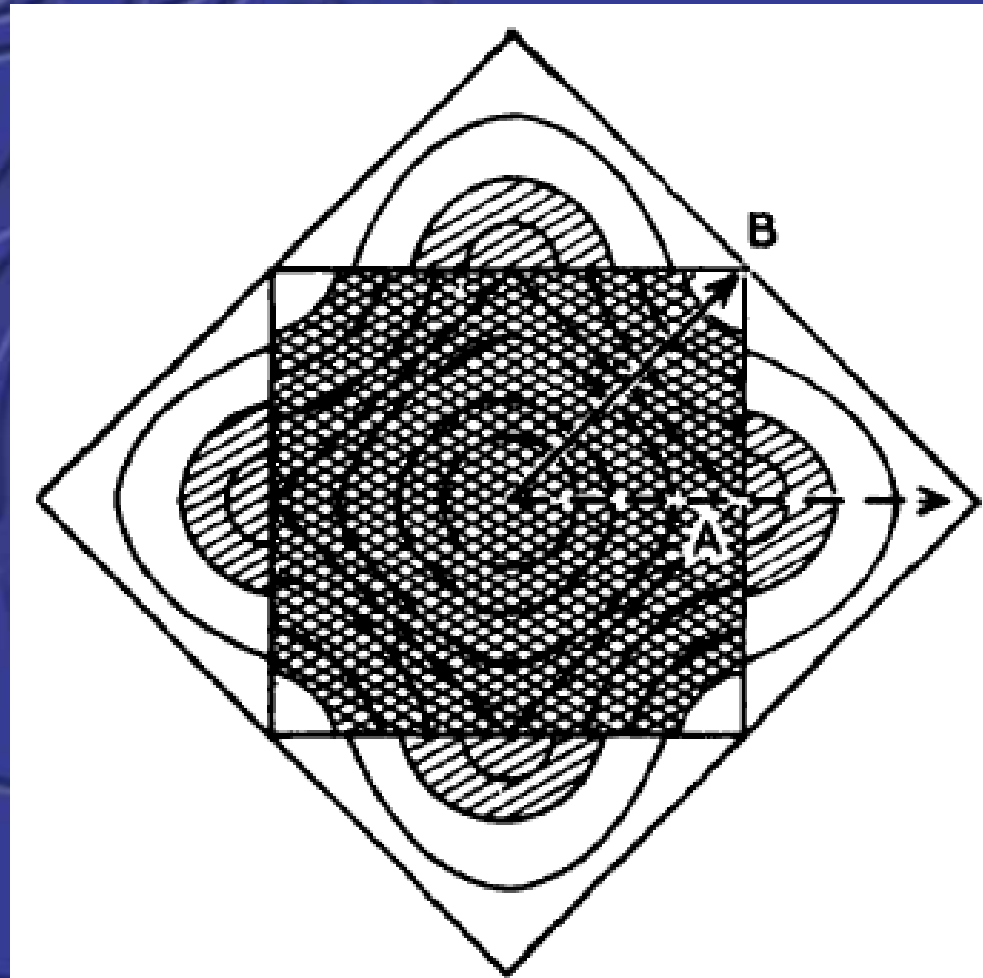
2、金属费米面

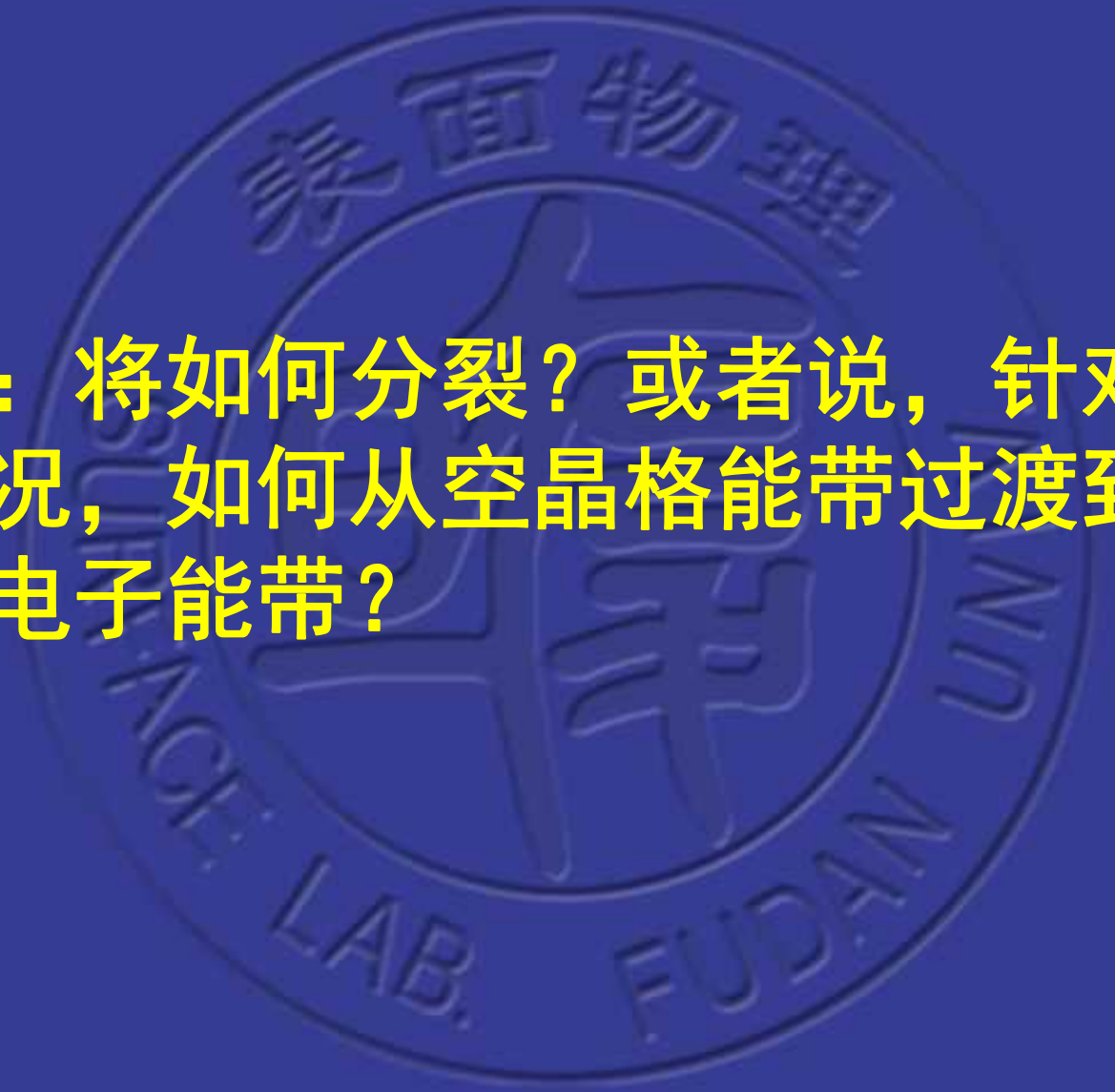
- 已经有能带结构，还要其他电子结构反映什么信息？

先看一个例子：二维正方格子能带

- 对于一维，布里渊区边界简并打开就是禁带。但高维，能带有可能重叠，并不一定是禁带

* A和B点都处在B区边界，但到中心的距离A短B长，因此，同样作为边界点，处在不同的能量位置：在边界处的分裂将决定性质

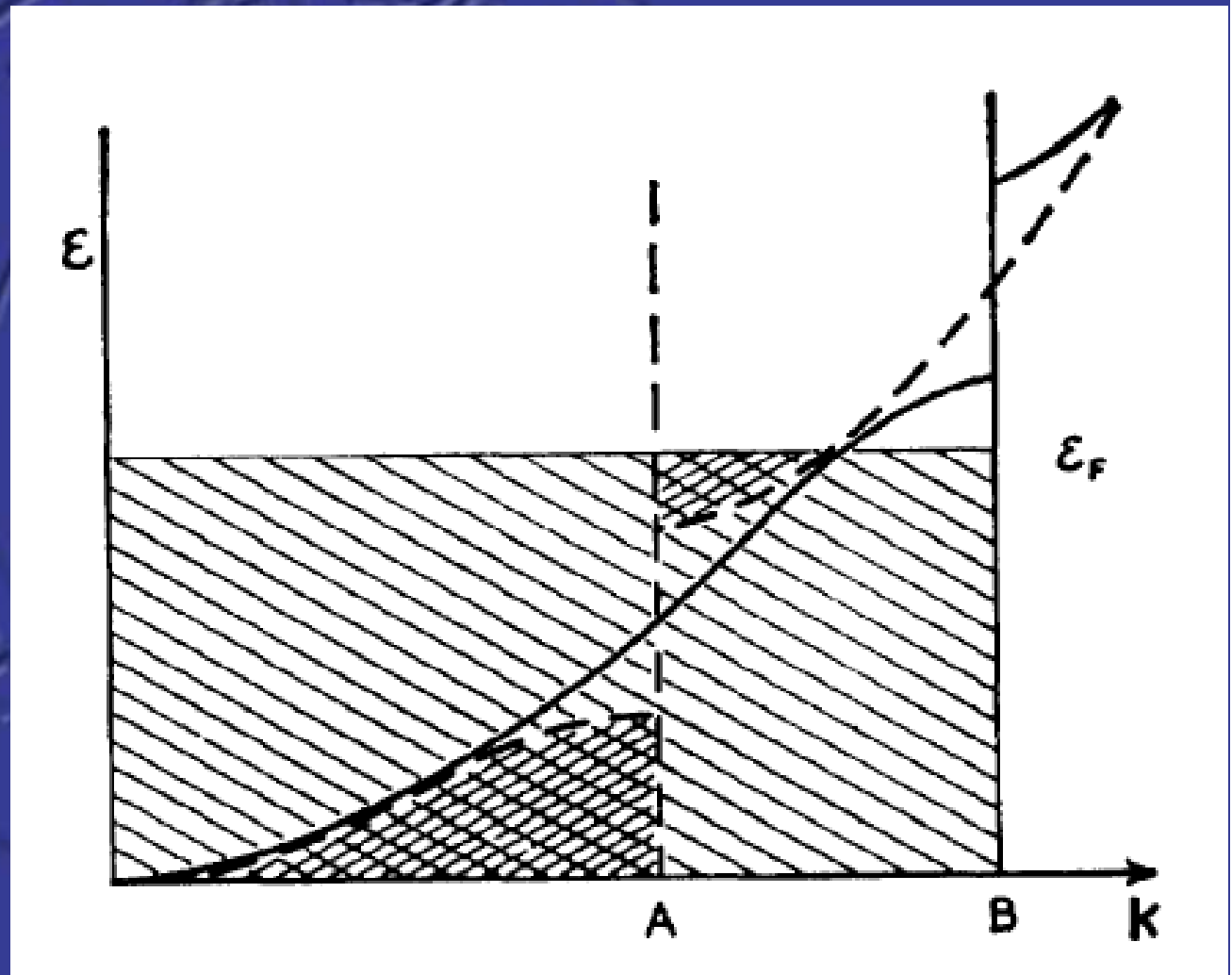


The background features a large, faint, circular logo of the Fudan University Surface Science Lab. The logo contains the text "表面物理" (Surface Physics) at the top, "FUDAN UNIVERSITY" at the bottom, and "SURFACE LAB" in the center. A stylized graphic is also present in the center of the logo.

思考：将如何分裂？或者说，针对这种情况，如何从空晶格能带过渡到近自由电子能带？

空晶格能带过渡到近自由电子能带

- 能隙有可能完全处于B点的能隙之下
 - * 显然导电性能不同
- 费米面和态密度可以显示这种不同来

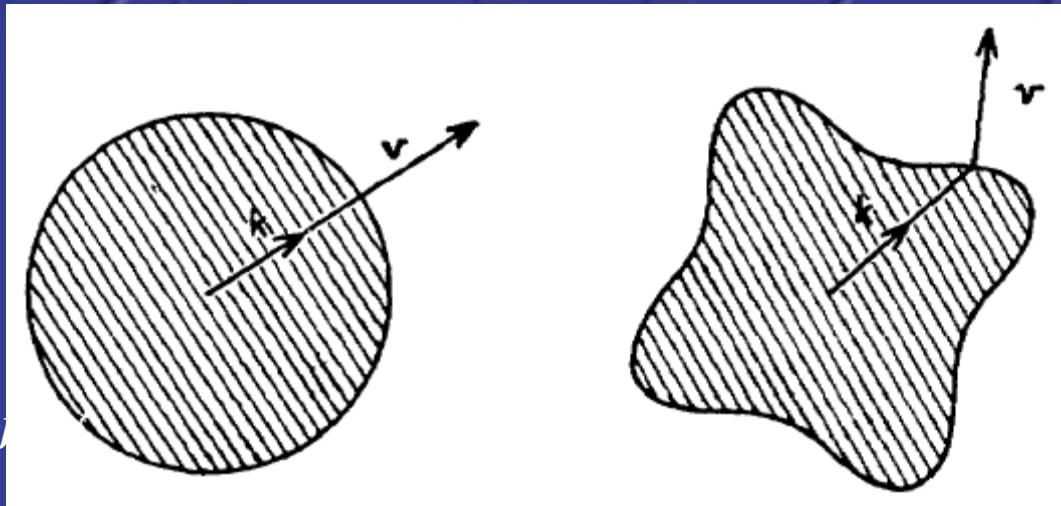


费米面能给出什么信息？

- 金属电子的输运性质，有费米面附近的电子行为决定。看速度，与等能面垂直

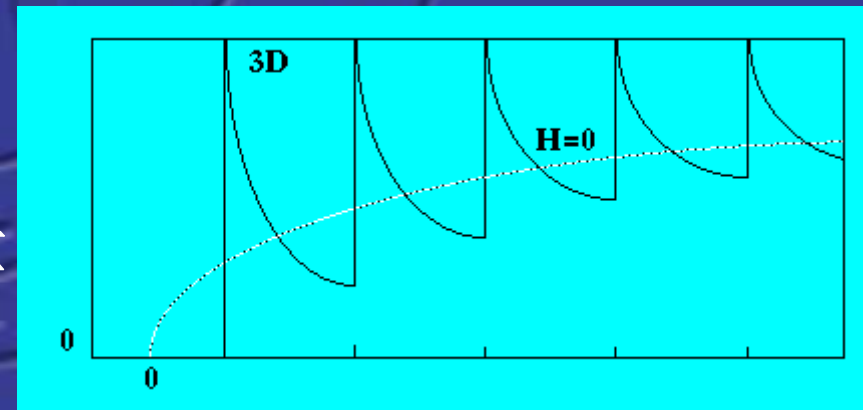
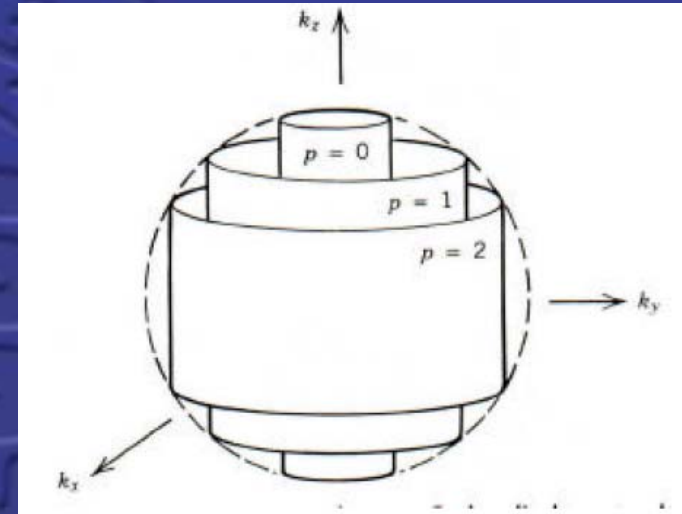
$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$

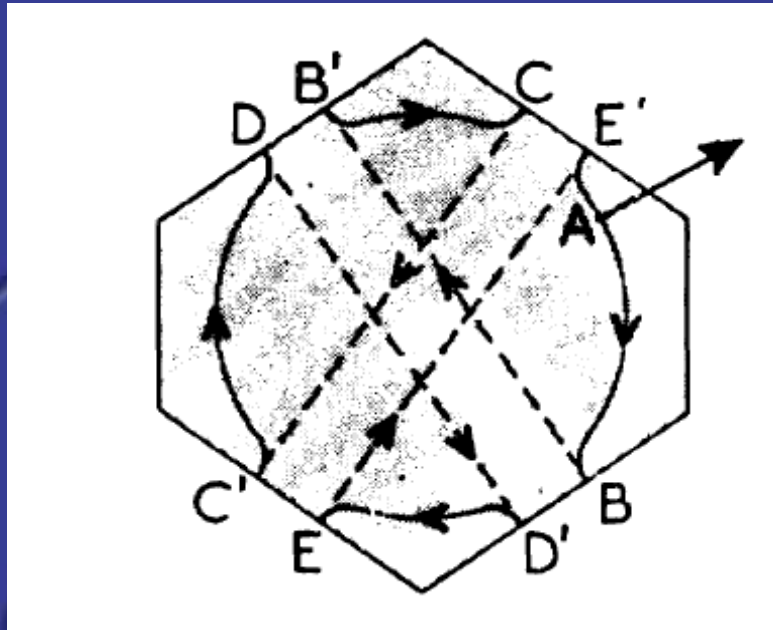
- * 对于自由电子来说，它的费米面是球面，因此，速度与波矢平行；但是对于非球面的费米面，电子的速度并不总是与波矢平行



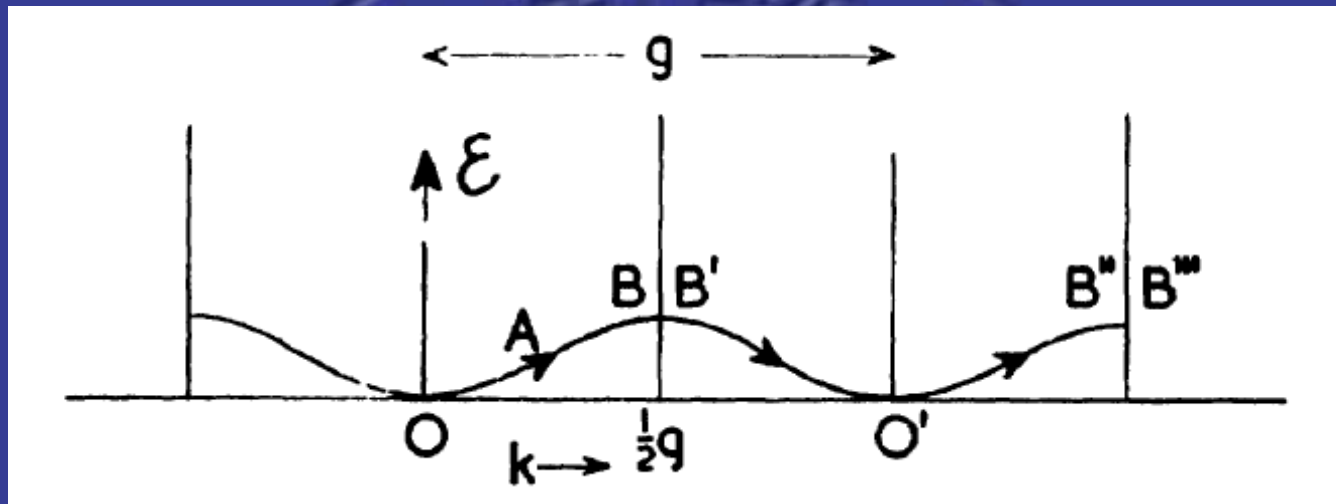
利用de Hass-van Alphen效应测量费米面

- 在外磁场下，电子能级分裂，处于一个Landau环
 - * 三维时 k 空间自由电子费米面
 - * 态密度与Landau能级关系
- de Hass-van Alphen效应
 - * 磁化率以与 $1/B$ 有关的周期振荡
 - * 原因： E_F 固定，改变 B ，峰的数量变化，发生振荡
 - * $\Delta(1/B) \sim 1/S$
 - # S =垂直于 B 方向费米面的截面面积，因此常被用来测量费米面

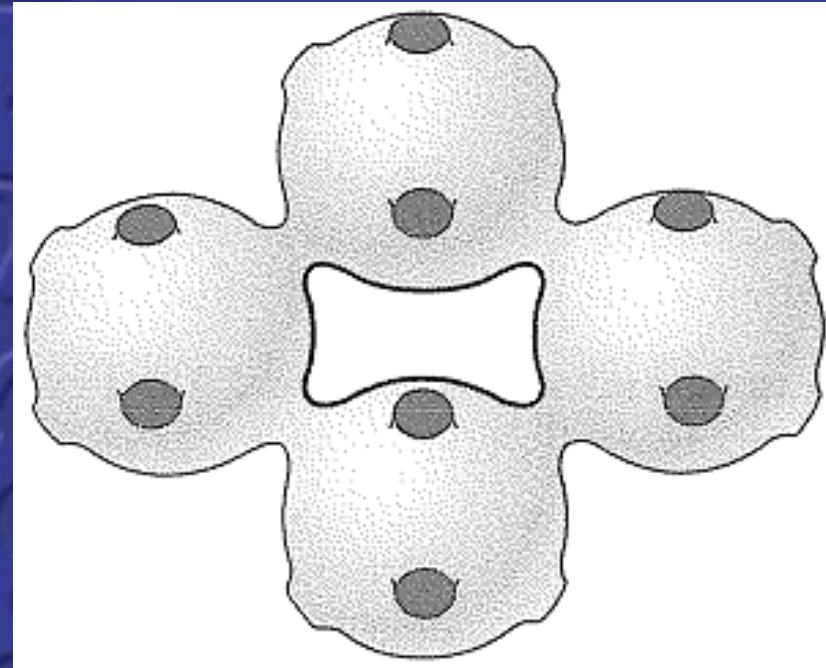
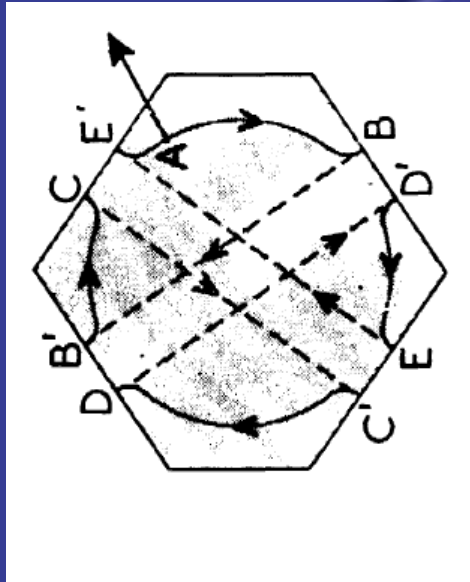




- 电子将沿费米面截面运动(以三维fcc结构为例)
- 三维情形中，类似一维穿越B区边界，跳变
 - * 由 $B \rightarrow B'$ ，沿一段轨道到C，由 $C \rightarrow C'$ ，沿轨道到D，由 $D \rightarrow D'$ ，等等。跳变是瞬时的，因而轨道恰恰是围绕费米面截面的四段实线(除了区界)
 - * 实际就是沿着实线的轨迹。在第一B区不太连贯

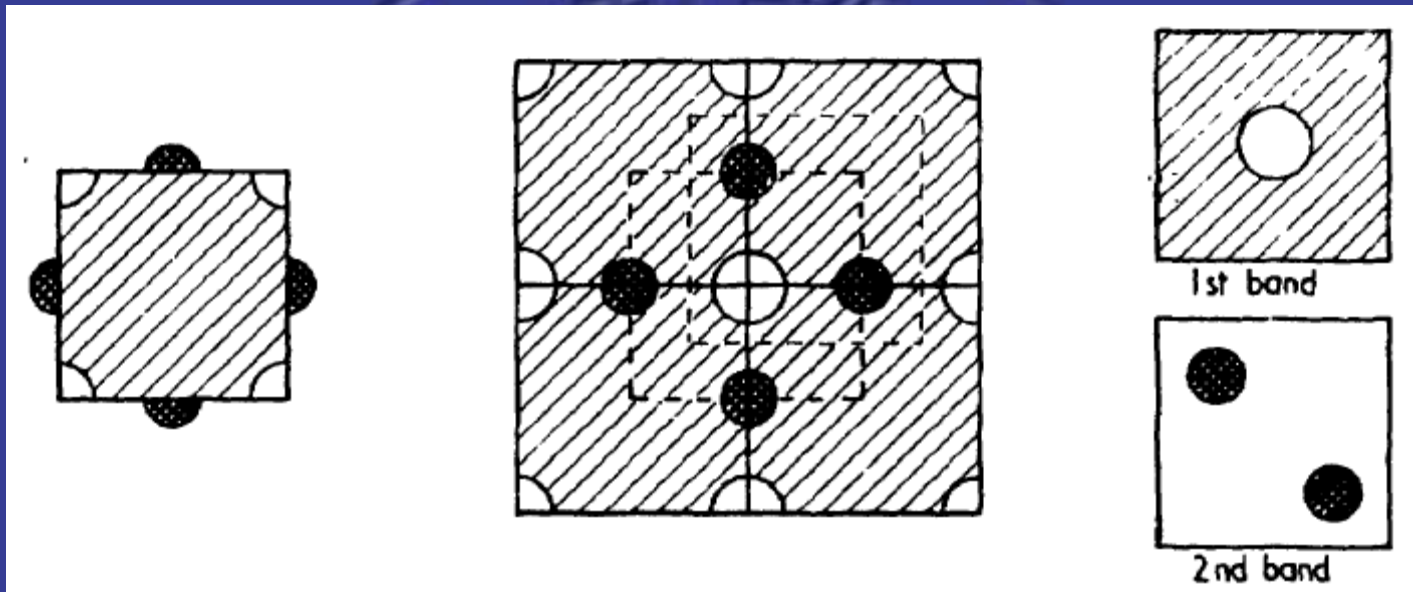


- 在广延图中表示这种运动比较自然，“省得”跳变



- 将沿着中间的连续轨道封闭地运动

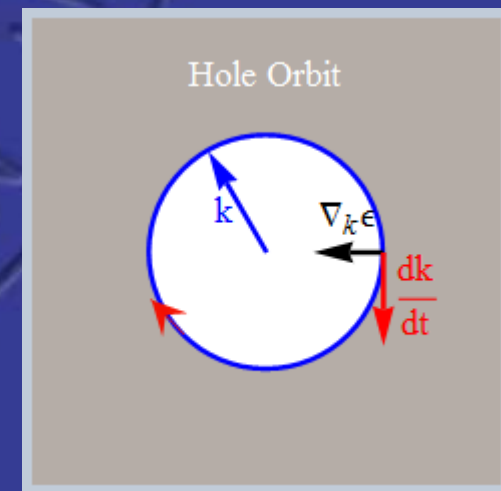
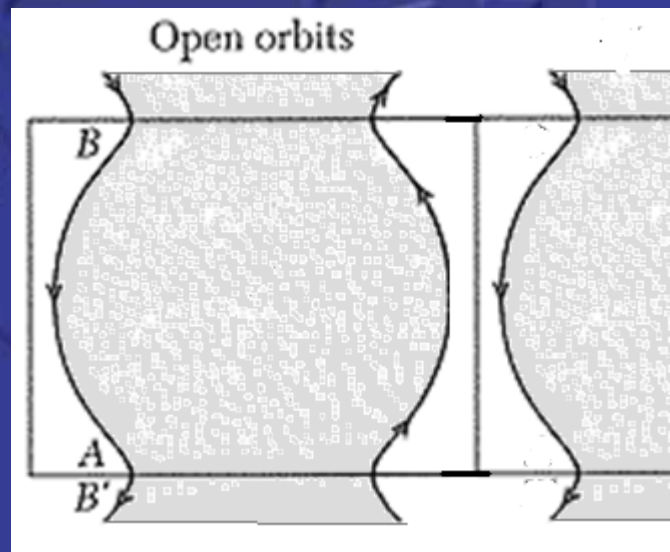
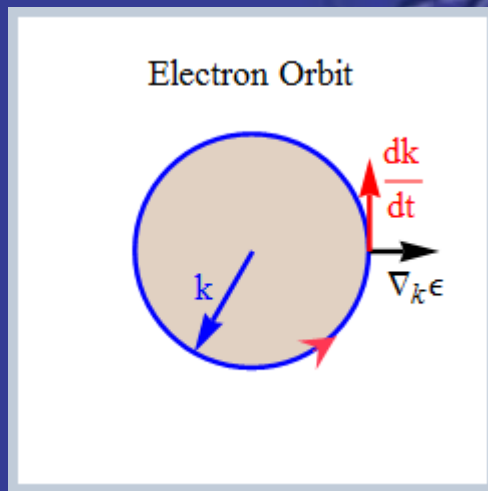
区分电子轨道、空穴轨道(二维正方格子)



- 简单立方，二价金属原子晶体的费米面
 - * 能带之间有重叠，第一能带和第二能带
 - * 封闭的空穴轨道涉及四个布里渊区
 - * 有些电子溢出到第二能带，形成封闭的电子轨道

电子轨道、空穴轨道、开放轨道

- 完整地处于布里渊区内部轨道 \rightarrow 电子轨道；
- 跨越几个布里渊区边界的封闭轨道 \rightarrow 空穴轨道
 - * 因为它在 k 空间中包围着一个空的区域，但是穿越一个多连通费米面
- 也可以一个边缘根本回不到起点的闭合曲线的截面——开放轨道

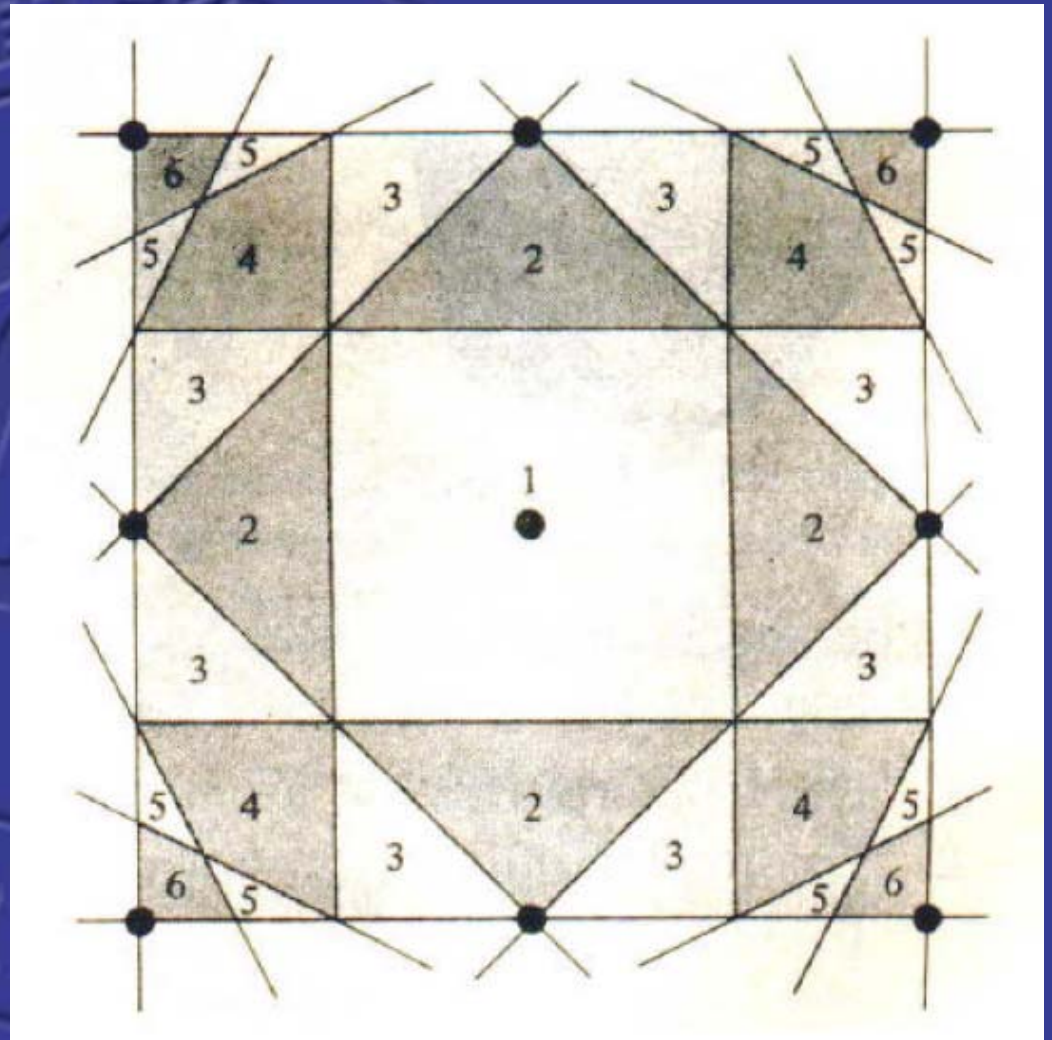


The background of the slide features a large, faint, circular logo of the Surface Physics Lab at Fudan University. The logo contains the Chinese characters '表面物理' (Surface Physics) at the top, '复旦' (Fudan) in the center, and 'SURFACE LAB. FUDAN UNIV.' around the bottom.

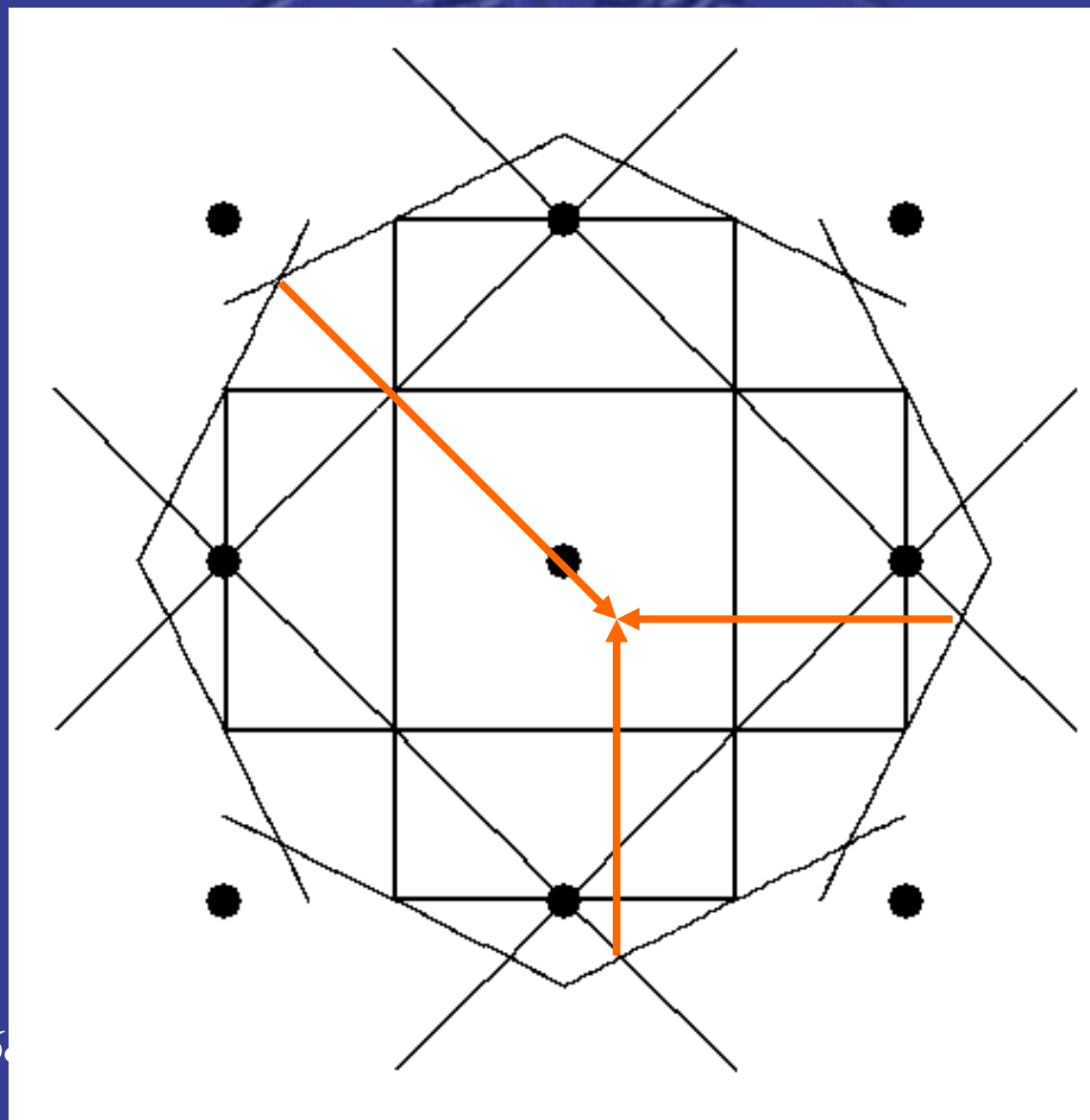
金属费米面在边界发生怎样的畸变？

高布里渊区

- 费米面是电子占据与非占据分界面
 - * 费米面根据原胞电子数的多少，会延伸至不同的高布里渊区。这样在简约布里渊区表示中，费米面形状会非常复杂
- 高布里渊区
 - * 用2, 3, 4, ...表示高布里渊区，由分离的碎片组成，但形状、面积等都与第一布里渊区完全相同



高布里渊区碎片移动组成布里渊区示意图



空晶格模型费米面

- $T=0$ 时电子的最高的填充能级 \rightarrow 费米能级 E_F
- 随波矢 \mathbf{k} 连续的变化了的 $E(\mathbf{k})=E_F$ 在 \mathbf{k} 空间构成一个等能面(曲面), 这样的曲面称为费米面
 - * 费米面是基态时电子占据态与非占据态的分界面
 - * 电子输运性质是由费米面及其附近($k_B T$)电子状态密度决定的, 因此, 了解费米面的结构非常重要
- 从能带结构可以知道, 由于周期性势场的作用, 一般的费米面形状可能很复杂,
 - * 从了解自由电子费米面开始
 - * 金属电子, 接近自由电子, 费米面是一畸变球面
 - * 半导体、绝缘体不用费米面, 而用价带顶概念

以四价原子、二维正方空晶格模型为例

- 金属(近自由电子)费米面可由自由电子费米面得到，因此先看自由电子费米面
 - * 价电子数 N 决定费米圆的半径 \rightarrow 费米波矢
 - * 自由电子费米波矢

$$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{三维}$$

$$k_F = \left(2\pi \frac{N}{A} \right)^{1/2} \quad \text{二维}$$

$$k_F = \left(\frac{\pi}{2} \frac{N}{L} \right) \quad \text{一维}$$

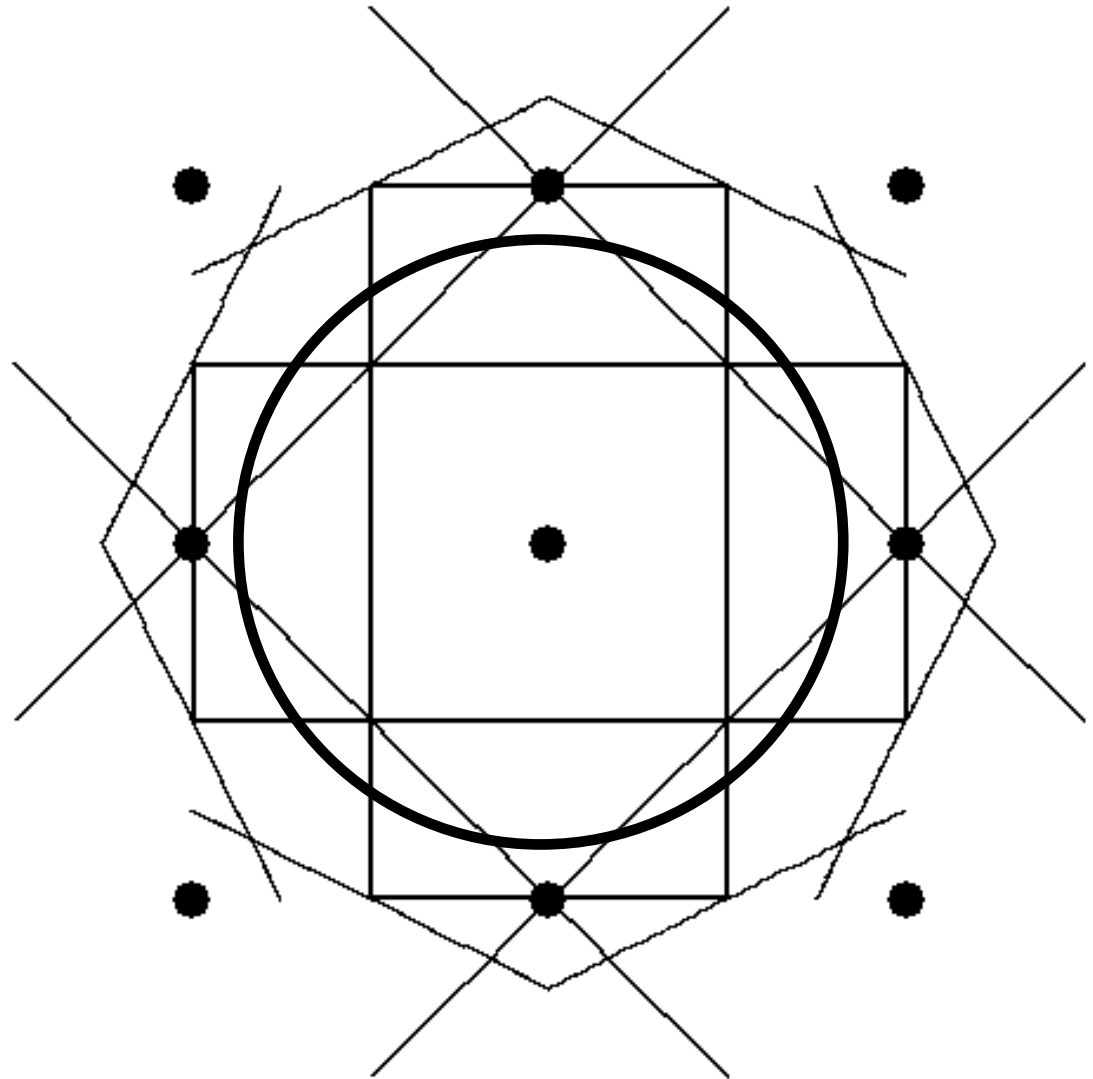
对四价原子

$$k_F = \left(2\pi \frac{4}{A} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2\pi}{a}$$

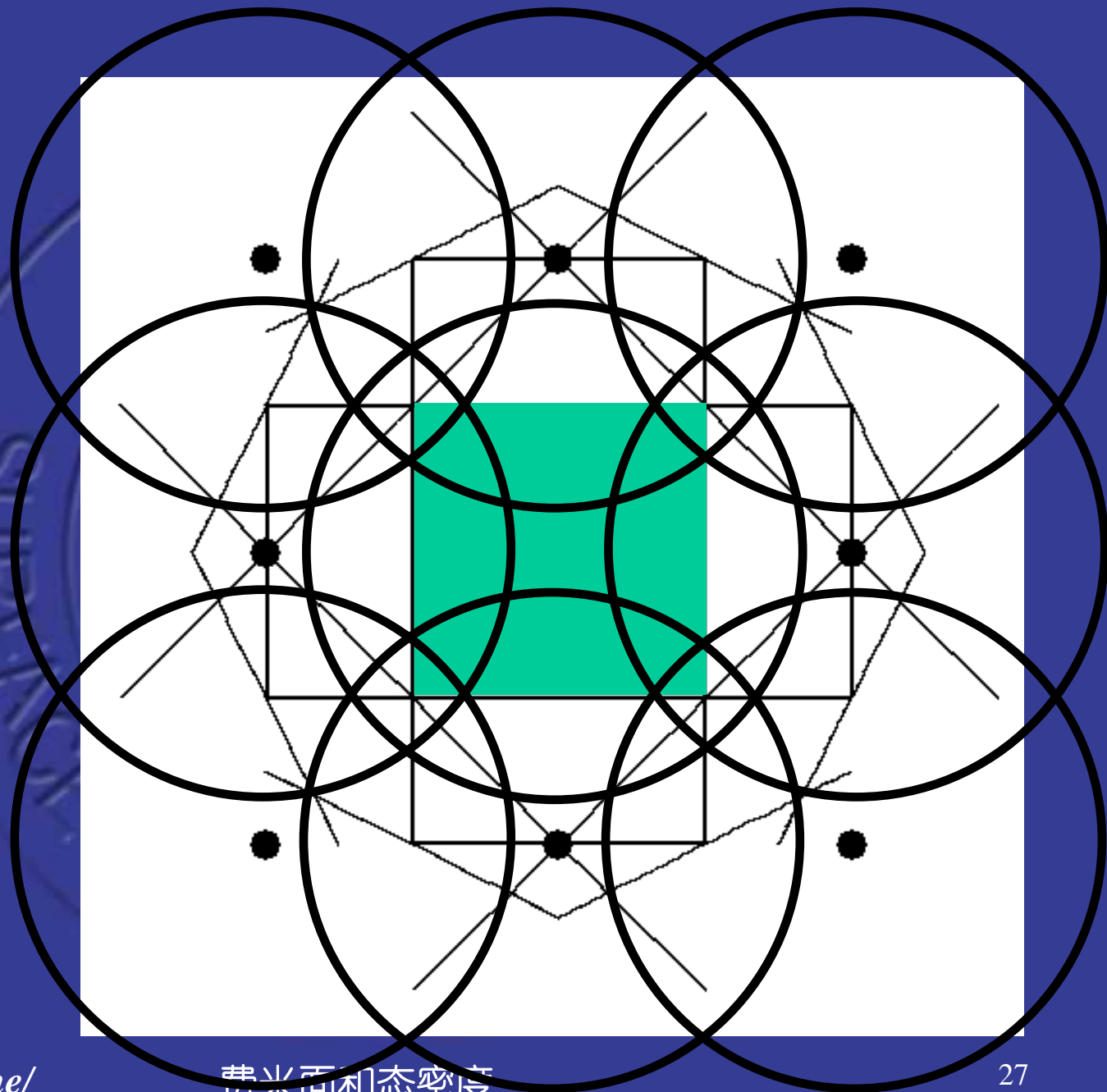
引入二维正方格子空晶格

- 作布里渊区图
 - * 以费米波矢 k_F 为半径作圆, 圆内全占据
 - * 这是广延图
- 第一布里渊区全部占据
- 费米圆与第二、三、四布里渊区相交
- 第二、三、四布里渊区部分占据

10.107.0.68/~jgche/



- 围绕着邻近的倒格点作半径为 k_F 的圆
* 周期图
- 周期图中可以看出每个高布区中碎片的形状



- 前面是费米面的周期图，第一布里渊区已被占满，第二、三、四布里渊区被部分占满
- 通常在简约布里渊区作费米面
- 移动各个分片，即第二、三、四布里渊区的分片到第一布里渊区，按不同能带作费米面



1



2



3



4

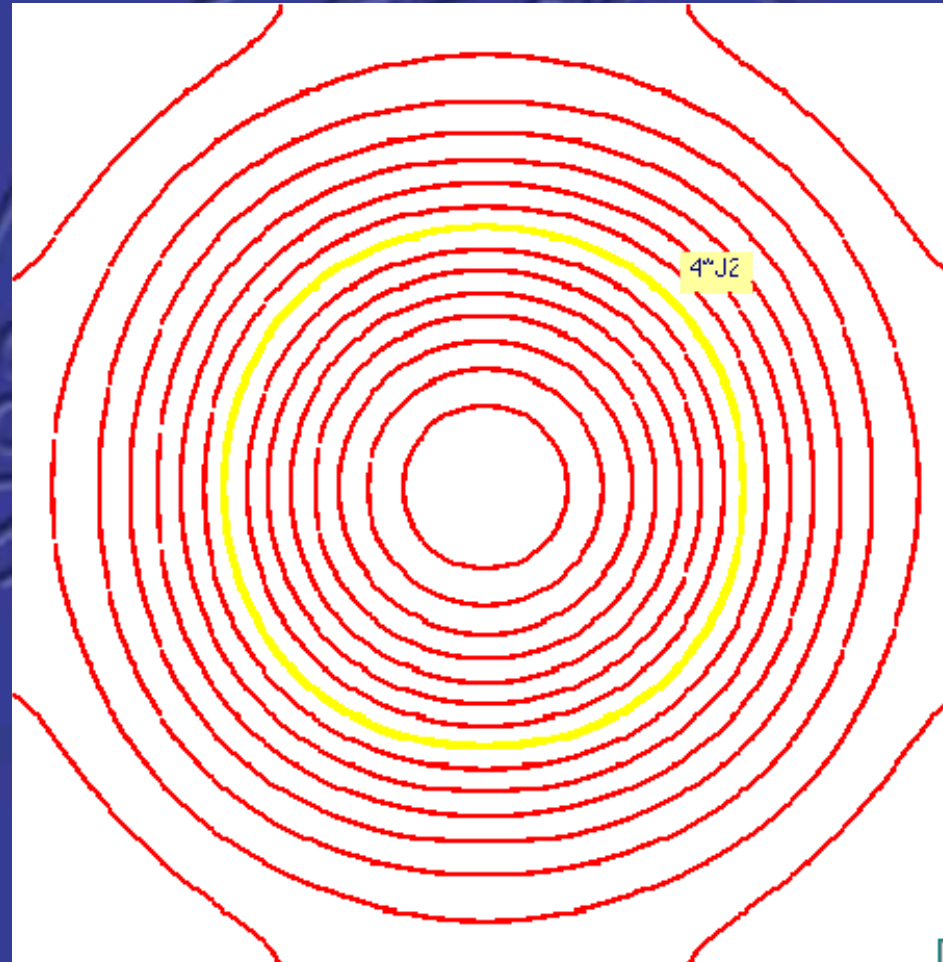
过渡到近自由电子费米面

- 费米面是能级等于费米能级的等能面
 - * 在 k 空间, 自由电子的等能面是球面, 所以, 自由电子的费米面是个球面
- 已知: 能带在跨越布里渊区边界时, 会有畸变
→ 能隙
 - * 那么, 费米面在跨越布里渊区边界会如何变化呢?
→ 靠近布里渊区边界处, 费米面也有畸变
- 下面以近自由电子近似的观点看这种畸变
→ 近自由电子费米面——定性描述
 - * 定量的要通过实验测量或具体计算才能得到

费米面的畸变

- 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，电子能量随波数 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

等能面：二维正方格子等能面







费米面Harrison作图法

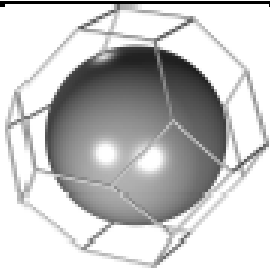


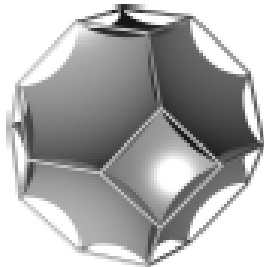
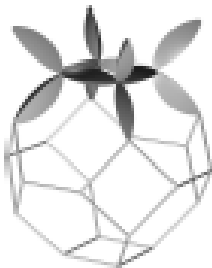
- 倒格子——画布里渊区
- 自由电子：画半径与电子浓度有关的球
- 将处在第二、三、…布里渊区的费米面碎片分别移到第一布里渊区
- 变形费米面，使满足
 1. 与布里渊区边界垂直相交
 2. 尖角钝化
 3. 费米面 包围的总体积不变

自由电子和金属费米面举例








- 简约图：将高布里渊区的费米面移到简约布里渊区表示
- fcc结构，空晶格模型费米面，原胞内3电子
 - * 第一布里渊区全部填满，费米面延伸到第2第3布里渊区

Brillouin zone	Extended zone scheme	Reduced zone scheme
	Empty	Empty
First		
Second		
Third		

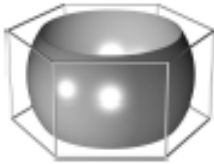
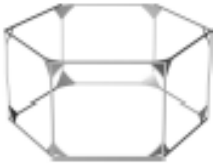


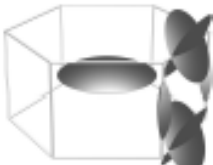

自由电子(fcc空晶格模型)费米面

Brillouin zone	1 electron/cell	2 electrons/cell	3 electrons/cell
First			
Second			
Third			

自由电子(bcc空晶格模型)费米面

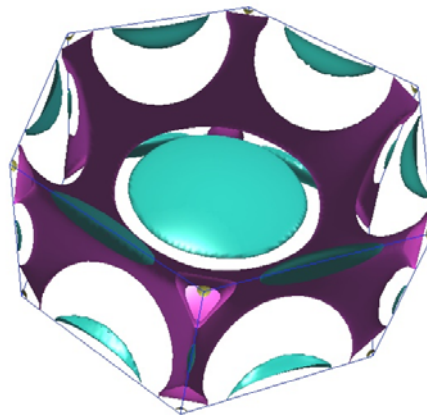
Brillouin zone	1 electron/cell	2 electrons/cell	3 electrons/cell
First			
Second			
Third			
Fourth			

自由电子(hcp空晶格模型)费米面

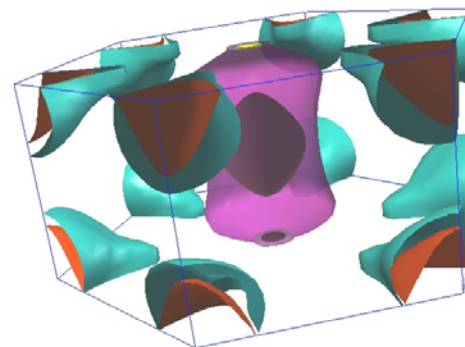
Brillouin zone	2 electrons/cell	4 electrons/cell
First		
Second		
Third		
Fourth		

实际费米面

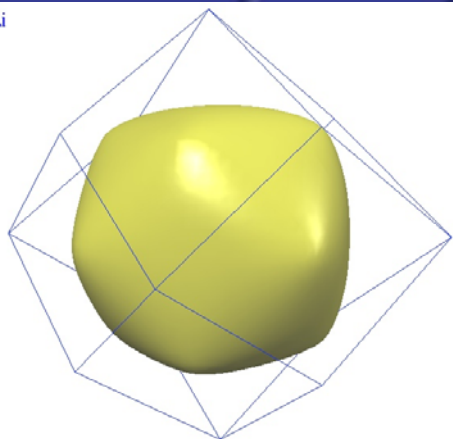
Mg



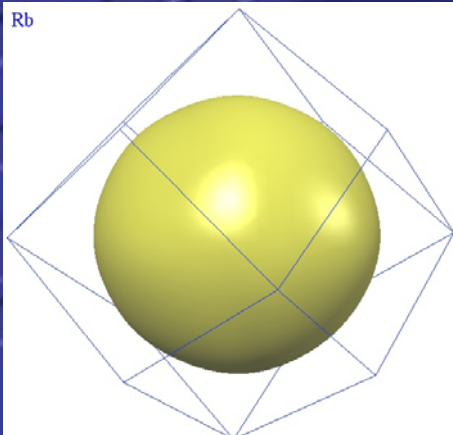
Ti



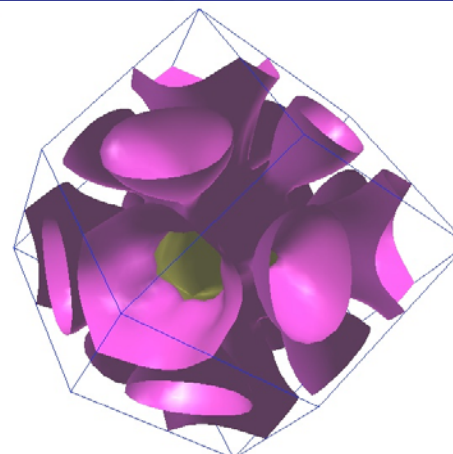
Li



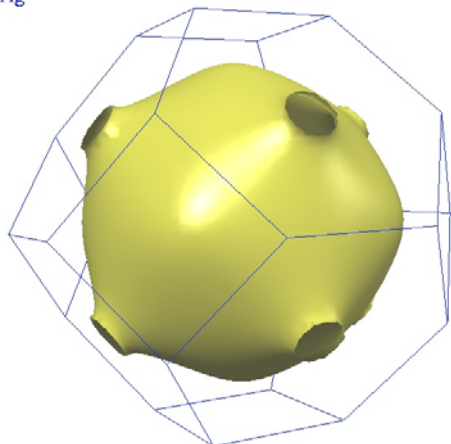
Rb



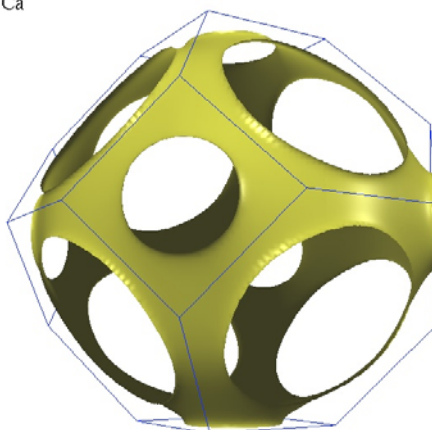
V



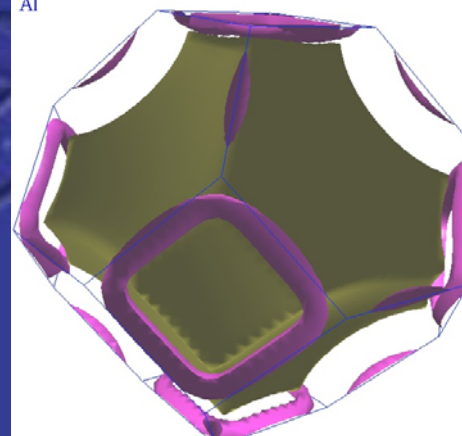
Ag



Ca



Al

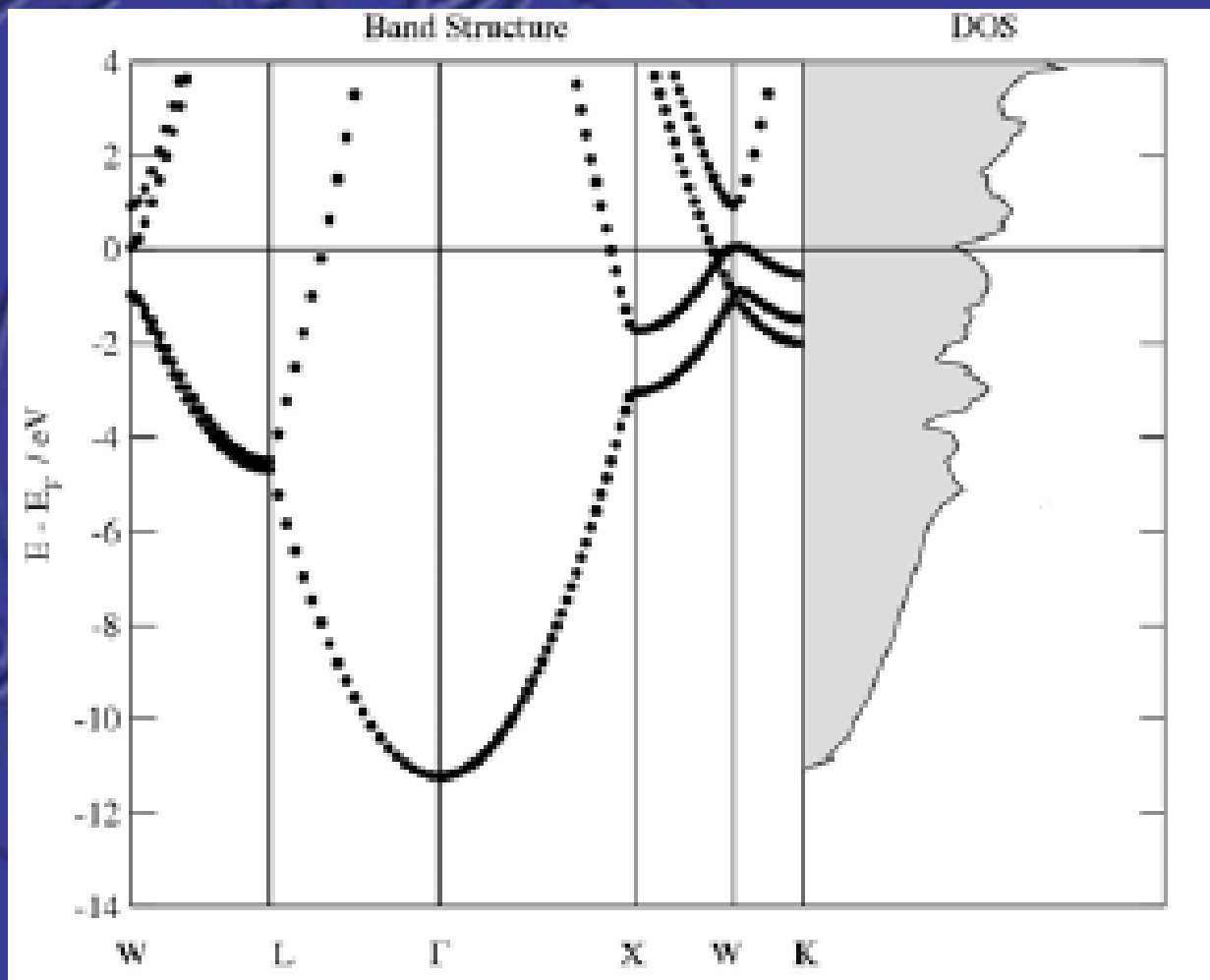


3、电子的能量状态密度

- 费米面给出的是处于最活跃的能量范围的电子结构信息
- 那么，其他能量区间呢？
 - * 电子的能量状态密度能给出什么电子结构的信息？

先看一个例子：Al的能带和态密度

- 能带和态密度
 - * 与自由电子比较



能量状态密度

- 孤立原子中，能级分裂，每个能级能填两个不同自旋状态的电子；
- 而晶体中，能级准连续分布形成能带（能级间隔 10^{-21}eV ）。电子能级非常密集，标明每个能级没有意义
- 但能级密集的程度直接反映有多少电子可以存在于这一能量区域！比如说，高温超导材料的一个特征就是费米面附近的能级密度非常高
- 如何表示这种情况下到底密集到什么程度呢？
- 能量态密度就是表示这种密集程度的量

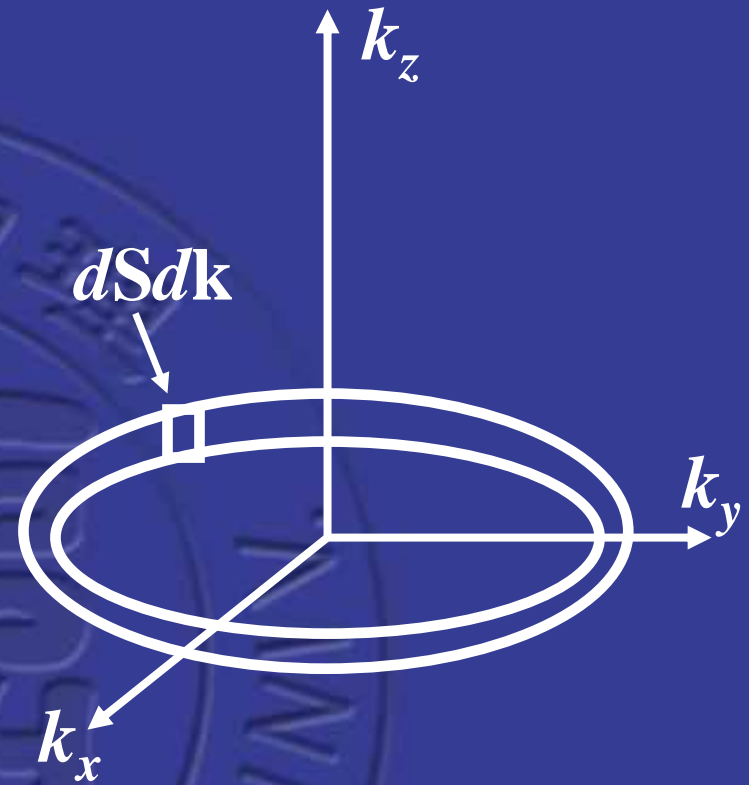
能态密度的定义

- 能量间隔在 $E \sim E + dE$ 中的状态数
 - * 如果 dZ 表示状态数目，则态密度为

$$D(E) = \frac{dZ}{dE}$$

能带与态密度的关系

- 自由电子气模型中，已知在 k 空间(也称状态空间)，状态分布是分立的，均匀的，密度为 $V/(2\pi)^3$ 。
- 因此，在 k 空间，如图两个 E 和 $E+dE$ 等能面之间的状态数为



$$\Delta Z = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int dS d\mathbf{k}_\perp$$

考虑自旋

$$\Delta E = |\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| d\mathbf{k}_{\perp}$$

$$d\mathbf{k}_{\perp} = \frac{\Delta E}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}$$

• 于是

$$\Delta Z = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{S} d\mathbf{k}_{\perp} = \left(\frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} \right) \Delta E$$

• 所以

$$D(E) = \frac{\Delta Z}{\Delta E} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}$$

• 如将积分区间限制在第一布里渊区，则 $E(\mathbf{k})$ 是一多值函数，不止一条能带，则

$$D(E) = \sum_j \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{S}}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})|}$$

空晶格模型态密度

- 能带

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

- 在 \mathbf{k} 空间等能面是球面，半径为

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

- 在球面上

$$|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

- 球面面积为

$$\int dS = 4\pi k^2$$

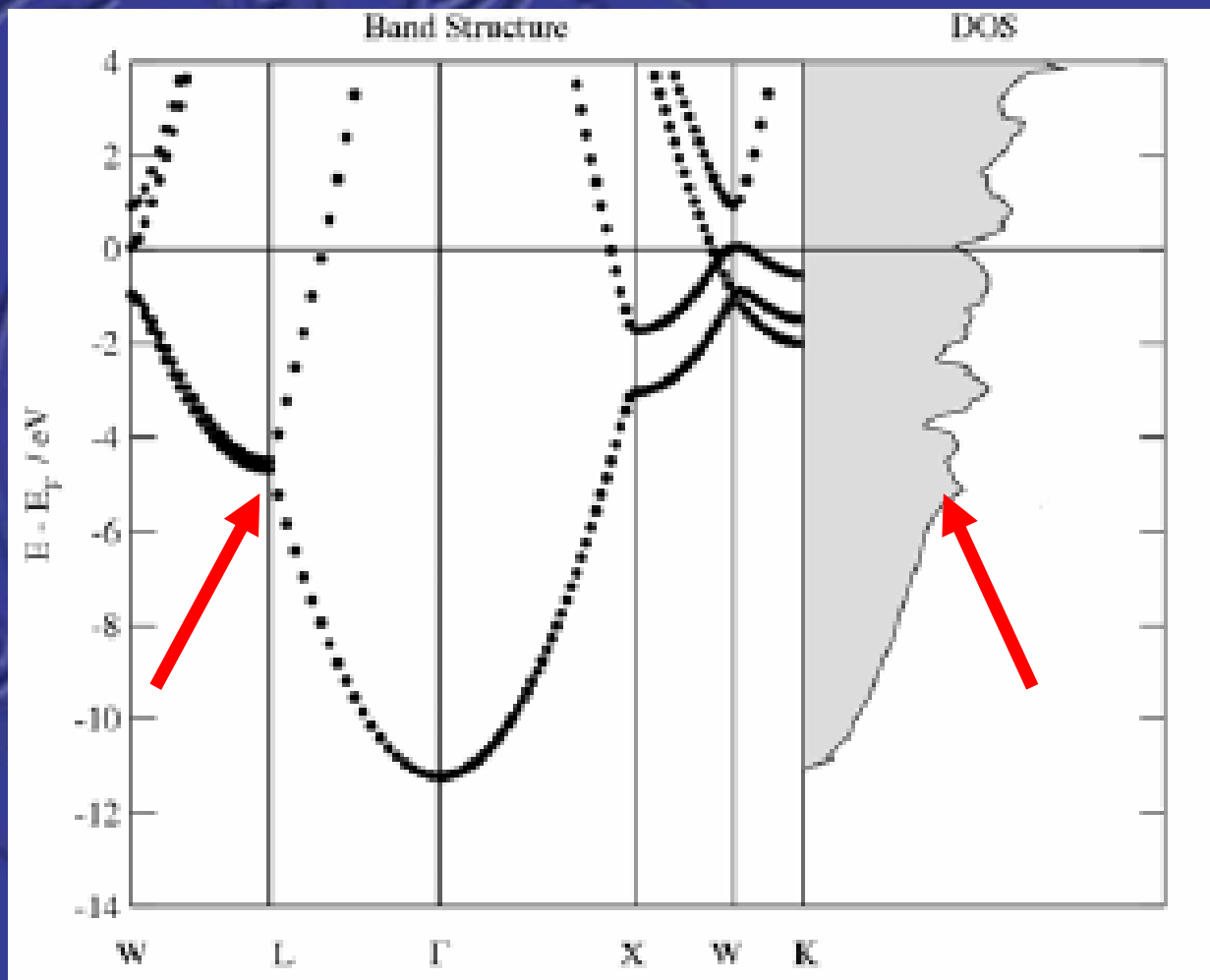
- 所以

$$D(E) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2 = C\sqrt{E}$$

- 对近自由电子，在远离B区边界，类似自由电子，可以看作自由电子态密度的迭加
 - * 靠近B区边界时，不连续，从原点开始，靠近边界，向外凸出；过边界，向内凹缩，等能面不是闭合的

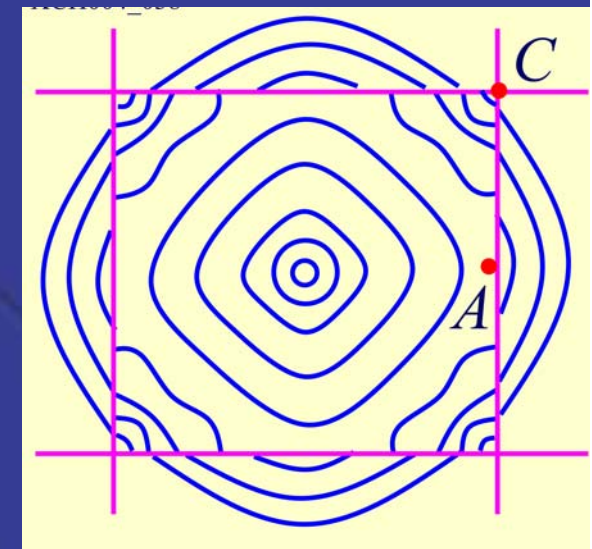
回到前面例子：Al的能带和态密度

- 注意箭头所指位置
 - * 在此以下，接近自由电子态密度
 - * 对应第一个出现的B区边界

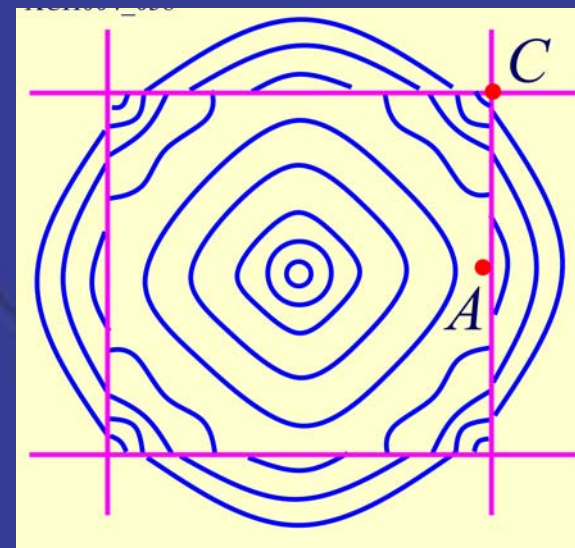


如何过渡到近自由电子态密度？

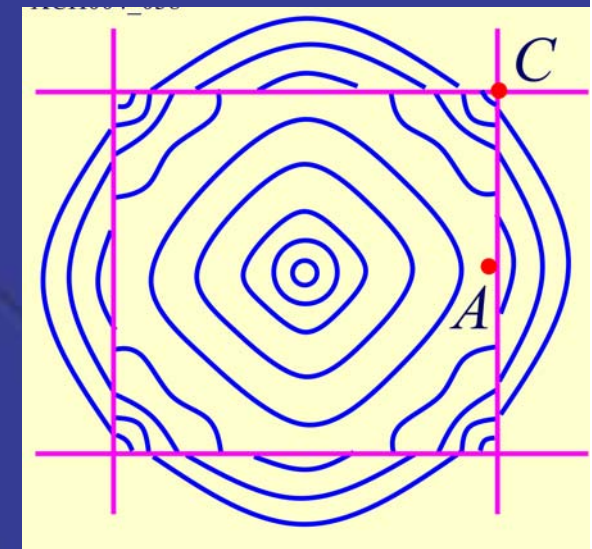
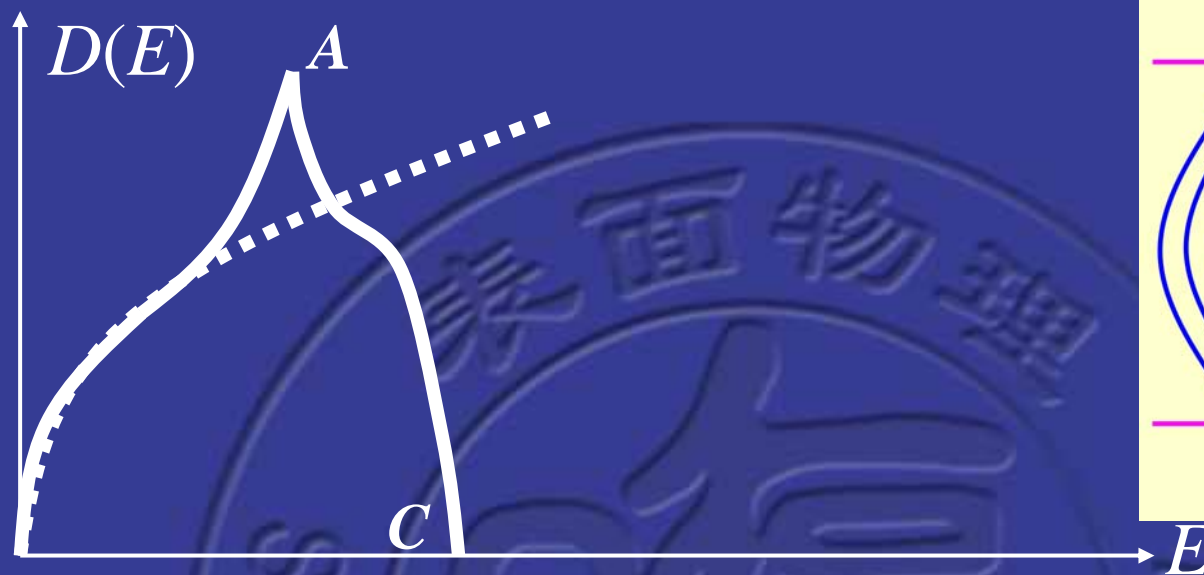
关键是布里渊边界会产生畸变



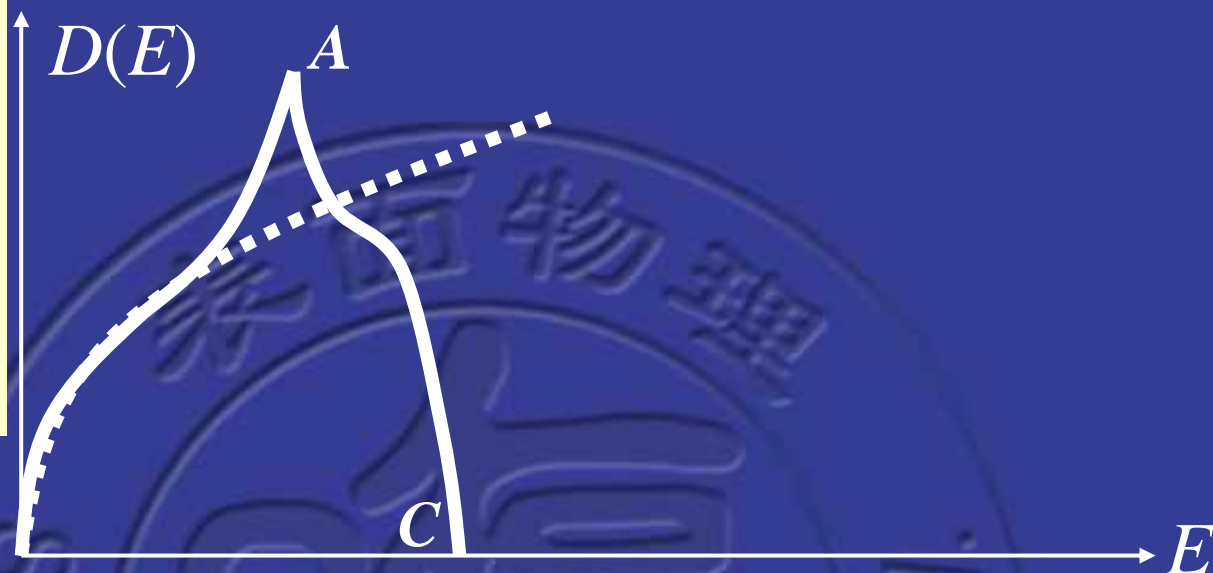
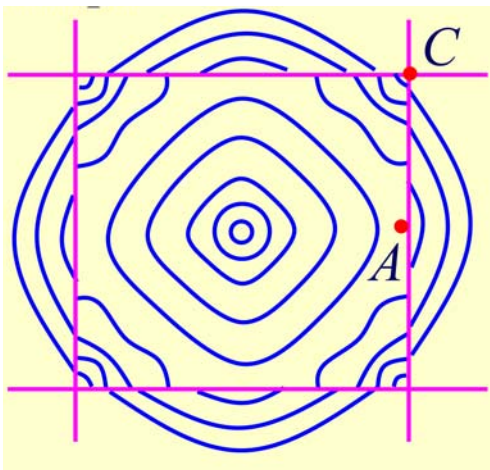
- 以3D正方格子为例，来说明近自由电子态密度(实线)与自由电子态密度(虚线)的差别(第一B区)
 - * 态密度定义： $E \sim E + dE$ 间隔的状态数=两个等能面 E 和 $E + dE$ 之间的面积！
- 现在用这个观点来看态密度
 - * 态密度的物理意义就是简并的程度
 - * 实际上， $D(E)$ ，不同 E 的简并度就是看等能线段的长度！



思考：态密度的最高点、最低点应该对应布里渊区中的哪些位置？

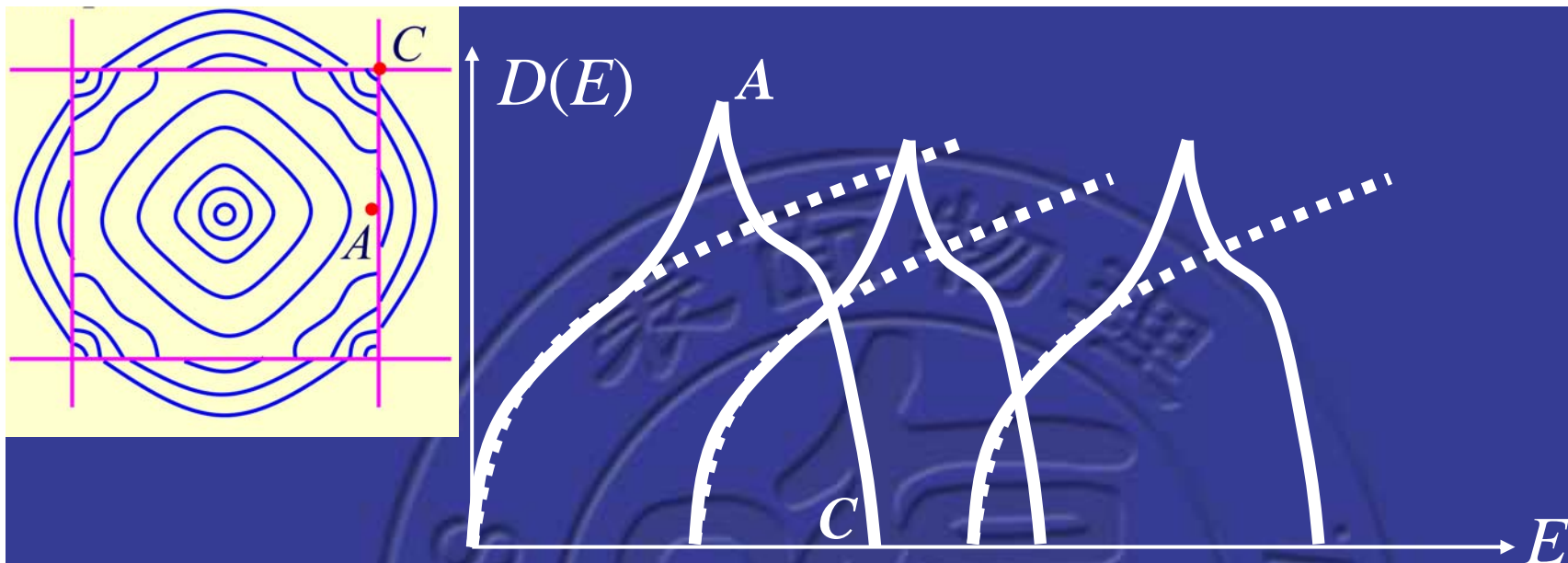


- 在等能面还没有接近布里渊区边界A点时，一个个圆环，与自由电子的结果差不多；
- 接近A时，等能面向外凸出，两个等能面之间的面积增加，故比自由电子大；
- 超过A后，在四个角（3D则是八个角）上收缩成几片，面积急剧减少，直至到C点为零



- 当等能面超过第二布里渊区最低能量后，第二条能带，重复刚才分析，可得态密度

但是，第二个B区贡献的态密度的最低点应该出现在那里？



- 如果没有能隙，即能量不允许的区间
- 否则，如果能隙很大，则分成两部分
- 总的态密度是这些态密度之和

→视野拓展→态密度的van Hove奇点

$$D(E) = \sum_j \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})|}$$

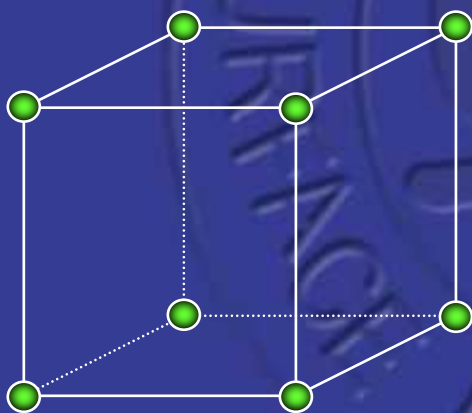
- 如果

$$|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| = 0$$

- 能态密度表达式里的被积函数发散，但可积
 - * 这种发散点称为van Hove奇点
- 这样能量态密度的一阶导数是不连续的
 - * 由于 $E(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 的周期函数，会出现：极大值、极小值、鞍点

例：简立方s能带的van Hove奇点

- 以简立方s能带为例：对处于顶角位置的原子，有六个最近邻，即：



$$\begin{aligned}\mathbf{R} &= a \{(1,0,0), (-1,0,0)\} \\ &= a \{(0,1,0), (0,-1,0)\} \\ &= a \{(0,0,1), (0,0,-1)\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} &= e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} \\
 &\quad + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a} \\
 &= 2(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)
 \end{aligned}$$

$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = -2aJ(\sin k_x a \hat{\mathbf{i}} + \sin k_y a \hat{\mathbf{j}} + \sin k_z a \hat{\mathbf{k}})$$

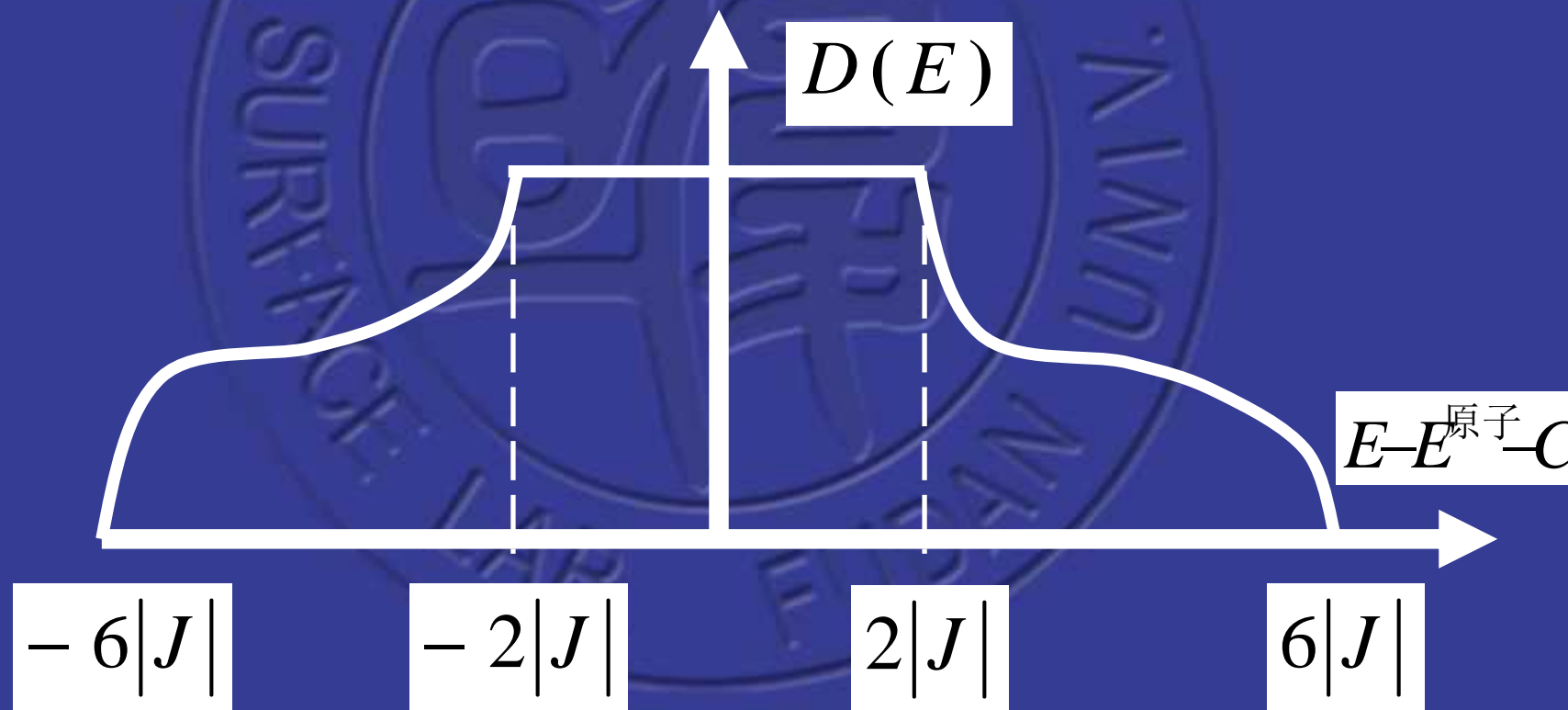
$$|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})| = 2a|J|\sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}$$

- (单位== π/a): 极大点(1,1,1), 极小点(0,0,0),
M点(1,1,0), X点(1,0,0)

- 出现奇点的能量位置

$$E = E^{\text{原子}} + C \pm 2|J|$$

$$E = E^{\text{原子}} + C \pm 6|J|$$



本讲小结

- 空穴的概念
- 费米面意义
- 布里渊区
- 自由电子费米面过渡到近自由电子费米面
 - * 费米面在布里渊区边界处的畸变
 - * 边界处畸变引起的能量与 \mathbf{k} 的关系的变化
- 能带与能量态密度的关系

$$D(E) = \sum_j \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_j(\mathbf{k})|}$$

新引入的概念

- 空穴
- 费米面
- 费米面在布里渊区边界处的畸变
- 晶体电子的态密度

习题

21. 原子排列成平面正六角形结构，六角形边长为 a ，

- * 画出前三个布里渊区；
- * 如果每个原子有一个电子，在简约布里渊区画出费米圆；
- * 如果每个原子有两个电子，在简约布里渊区画出费米圆；
- * 如果费米圆恰是内接圆，求所对应的每个原子平均电子数；
- * 计算它的结构因子，用近自由电子近似，讨论对能隙的影响，讨论对费米圆在布里渊区边界处形状的影响，即如何修饰布里渊区边界处的畸变。

课堂讨论题

- 相对于自由电子的费米面，畸变费米面在 k 空间所包围的总体积是否相同？为什么？