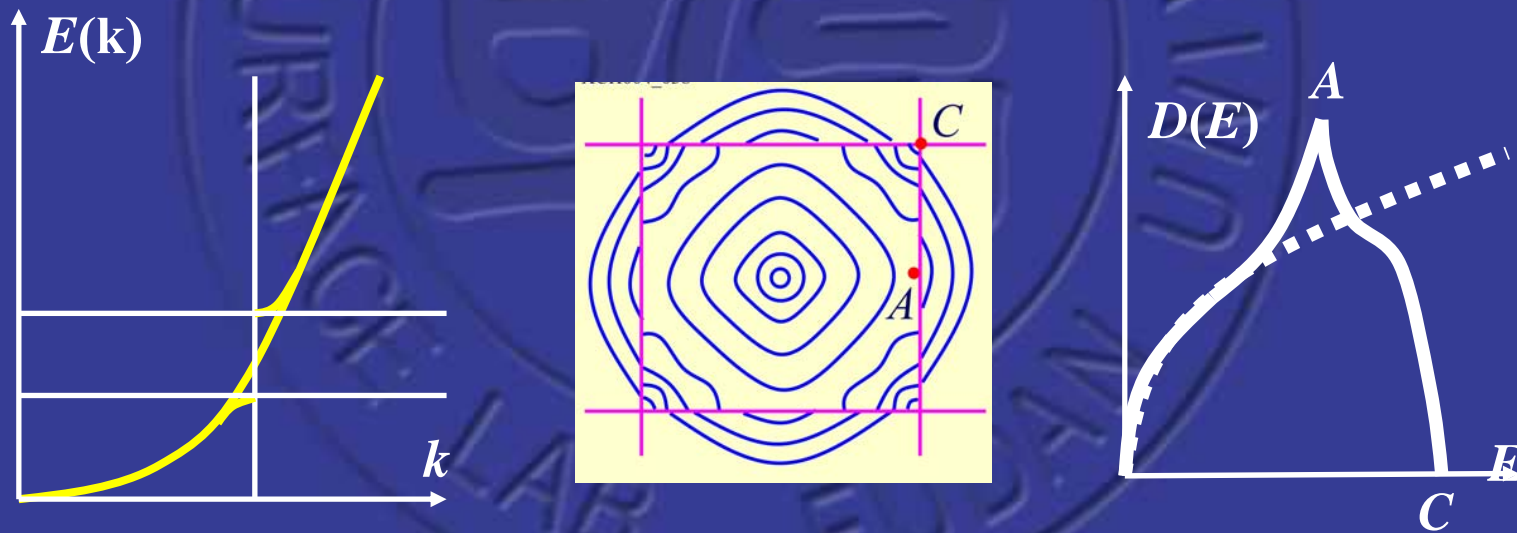


# 上讲回顾：费米面和能量态密度

- 从空晶格模型过渡到近自由电子近似
  - \* 特征：在布里渊区边界处的畸变



# 本讲目的

- 典型能带的一些特征
- 能带理论小结和例题

# 第22讲、典型能带结构分析

1. 能带测量: ARPES

2. 典型能带

- \* 惰性气体晶体
- \* 离子晶体
- \* 共价晶体
- \* 金属

3. 能带理论小结

- 例题讲解

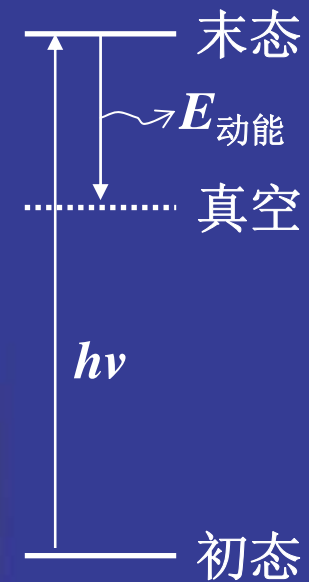
# 1、能带测量 (ARPES)

- 角分辨光电子谱 Angle-resolved photoemission spectroscopy

- \*  $h\nu \rightarrow <40\text{eV}$  (紫外)  $\sim 1\text{keV}$  (X射线)

- 原理

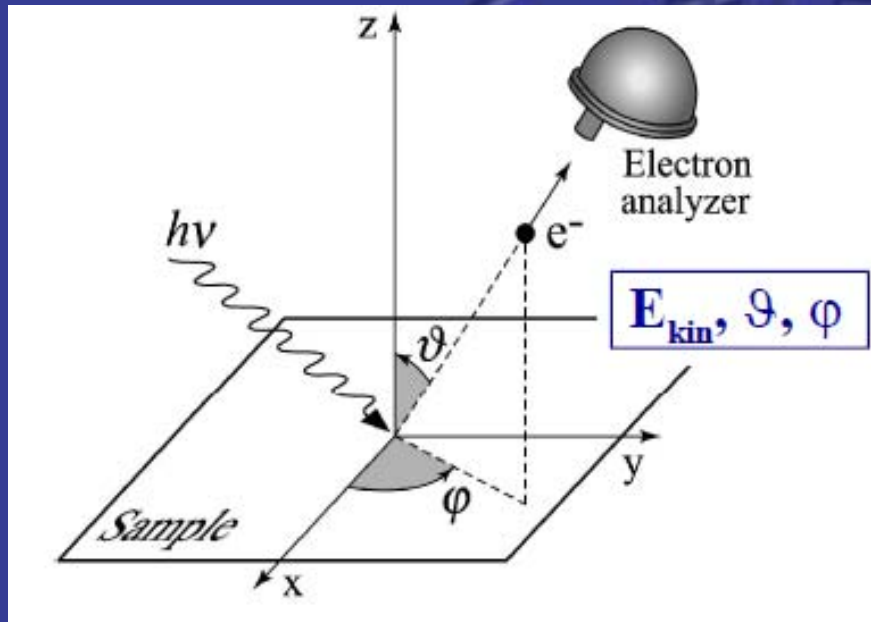
- \* 占据带电子吸收光子能量，被激发到空态，带有一定动能逸出体外



$$E_{\text{动能}} = E_{\text{末态}} - E_{\text{真空}} = E_{\text{初态}} + h\nu - E_{\text{真空}}$$

- \* 收集电子动量能够分辨的，可与能带直接进行比较

# 实验原理示意图

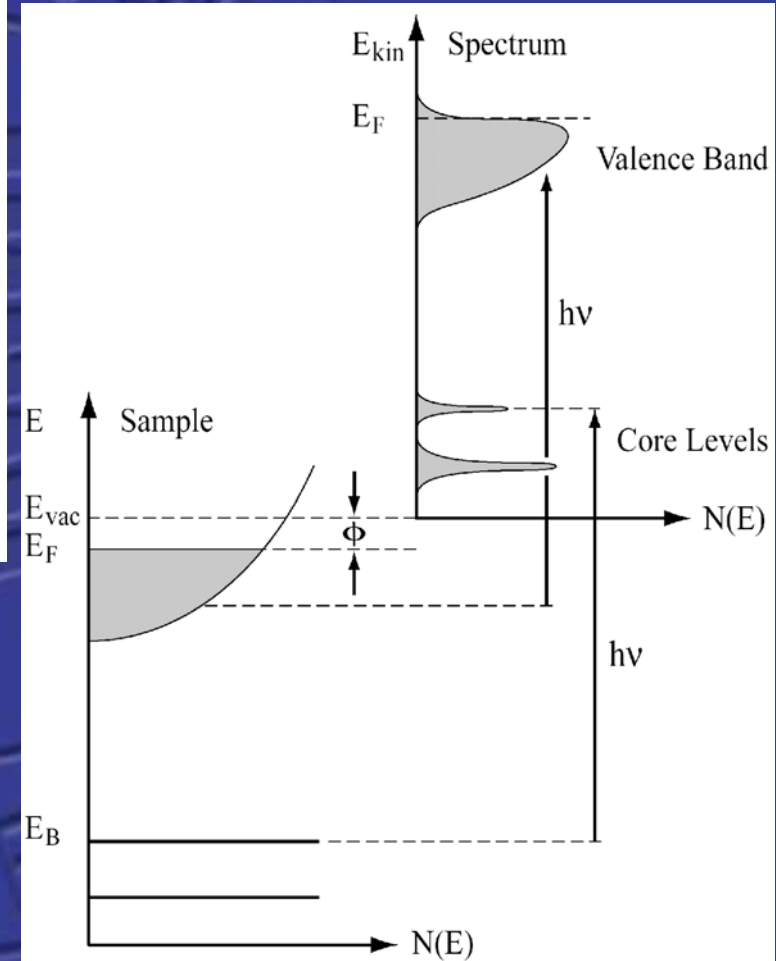


Energy Conservation

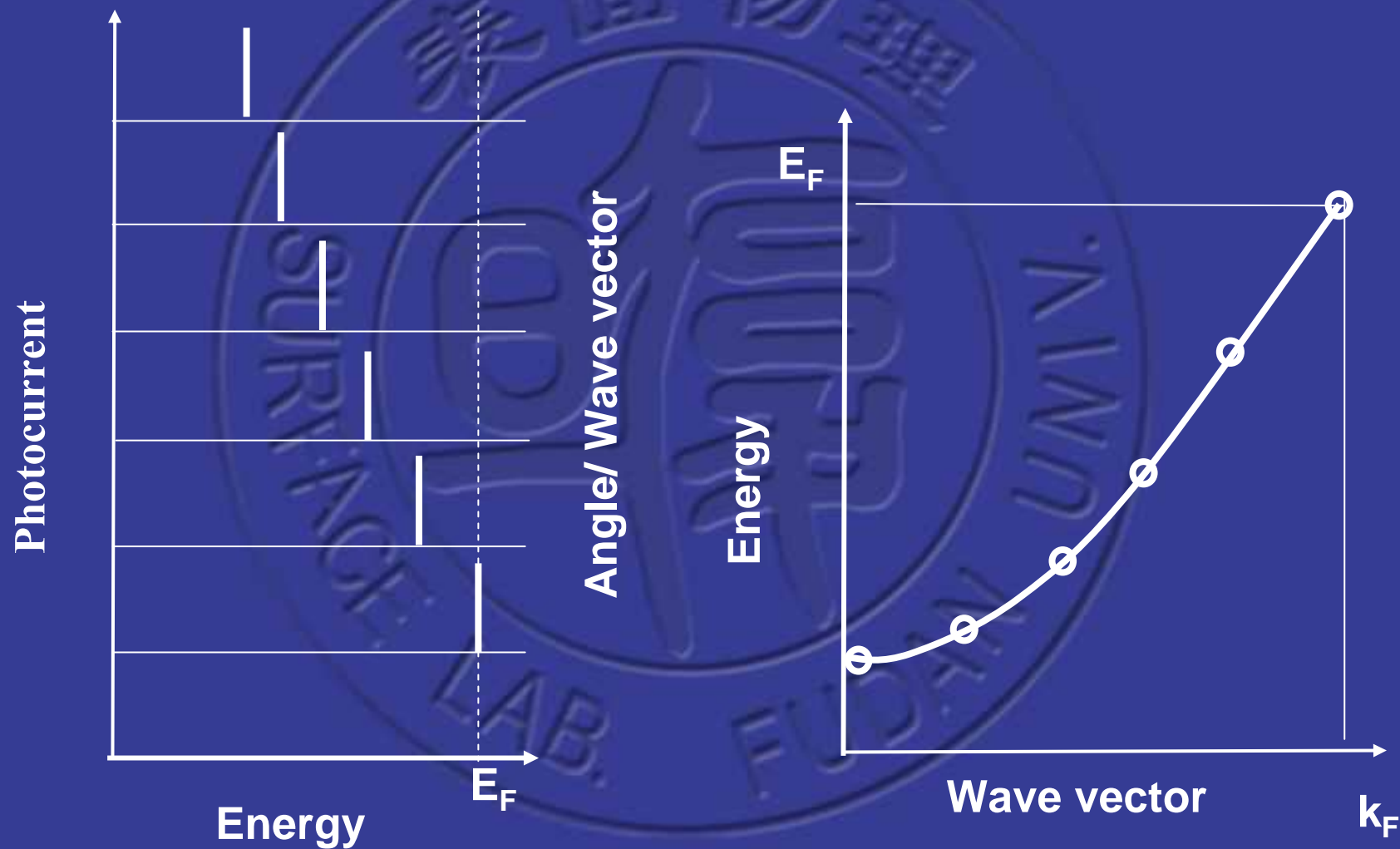
$$E_{kin} = h\nu - \phi - |E_B|$$

Momentum Conservation

$$p_{||} = \hbar k_{||} = \sqrt{2m E_{kin}} \cdot \sin\theta$$

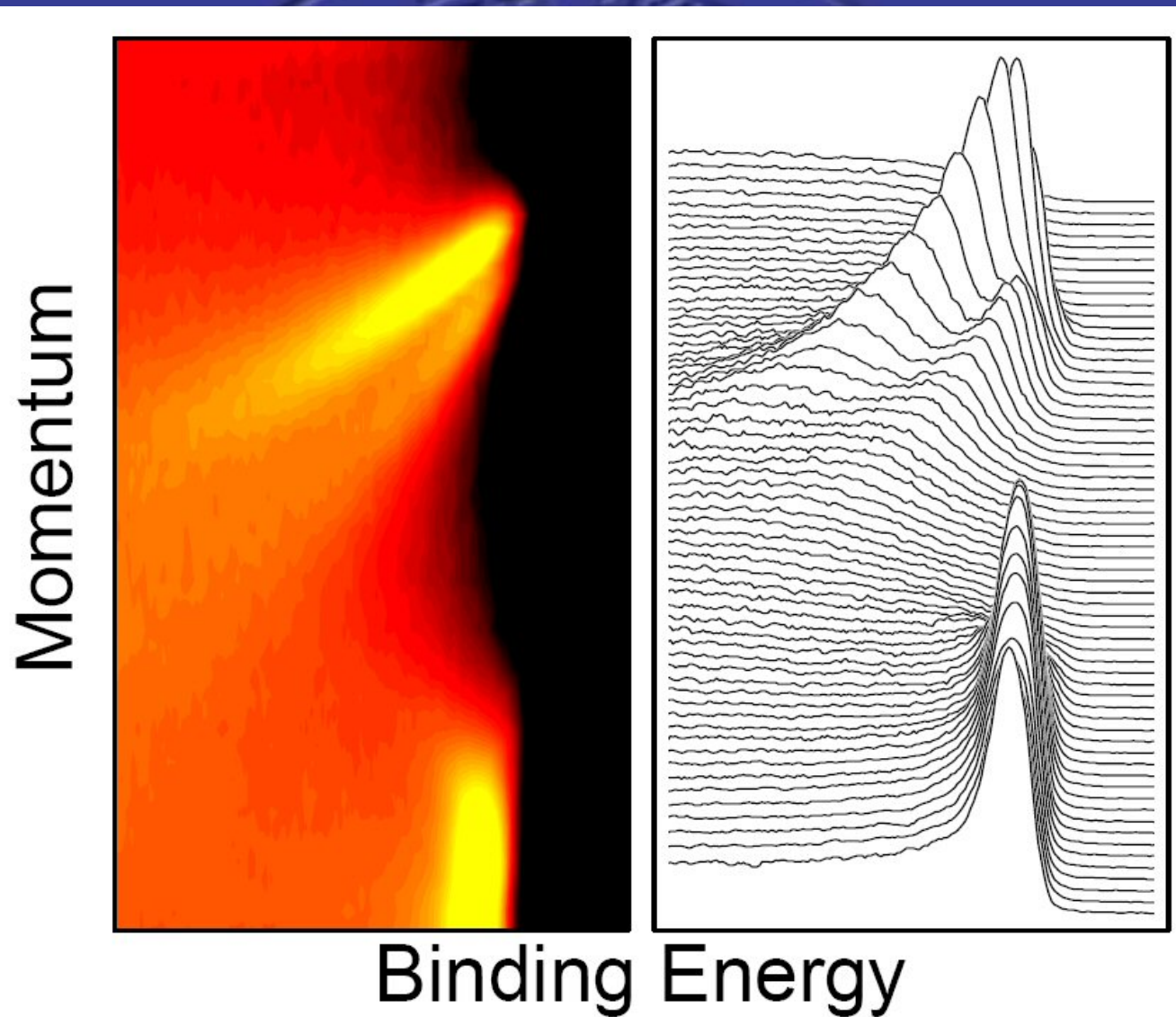


# ARPES与能带



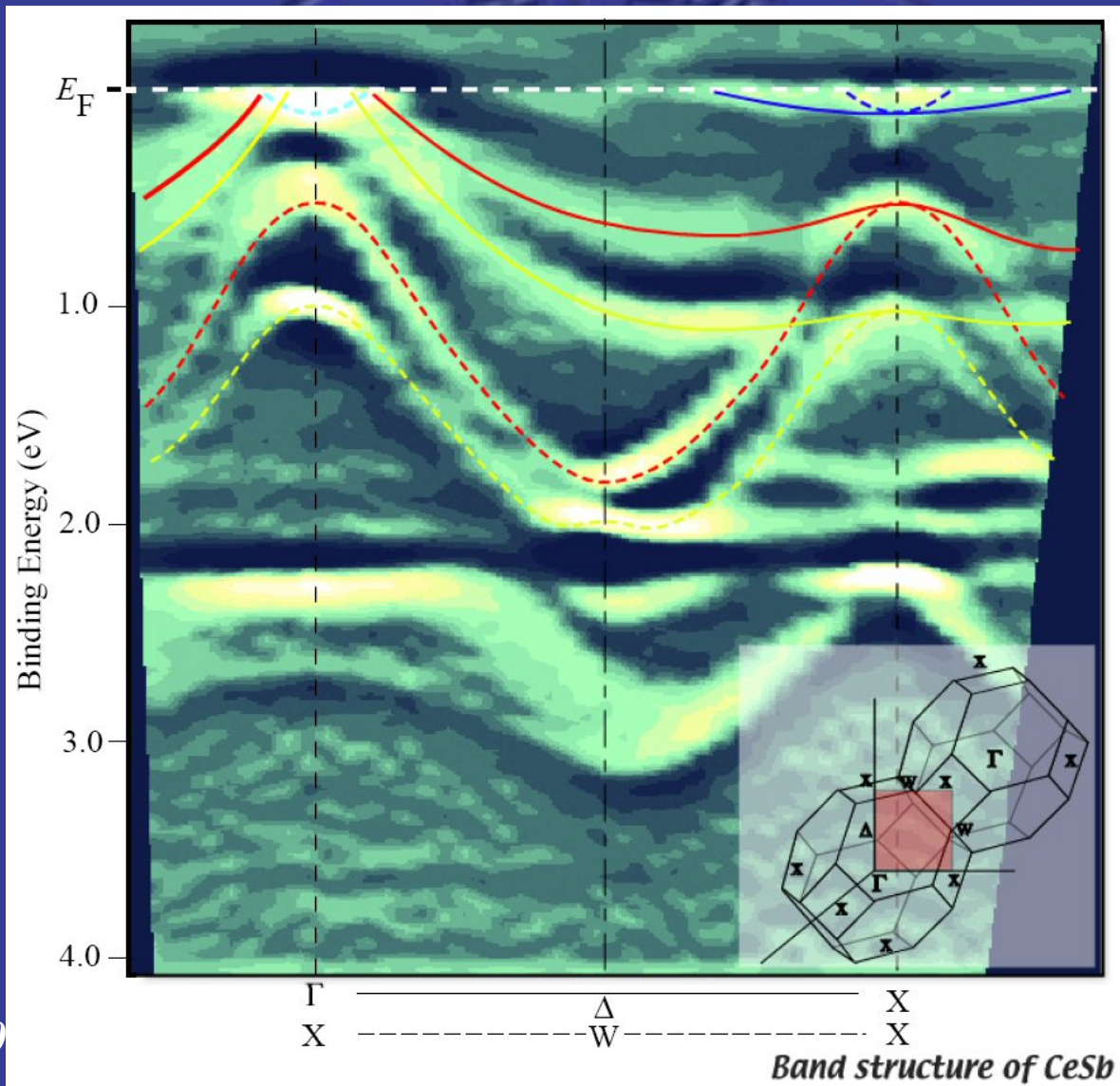


# 例子



<http://10>

# 例子：CeSb能带

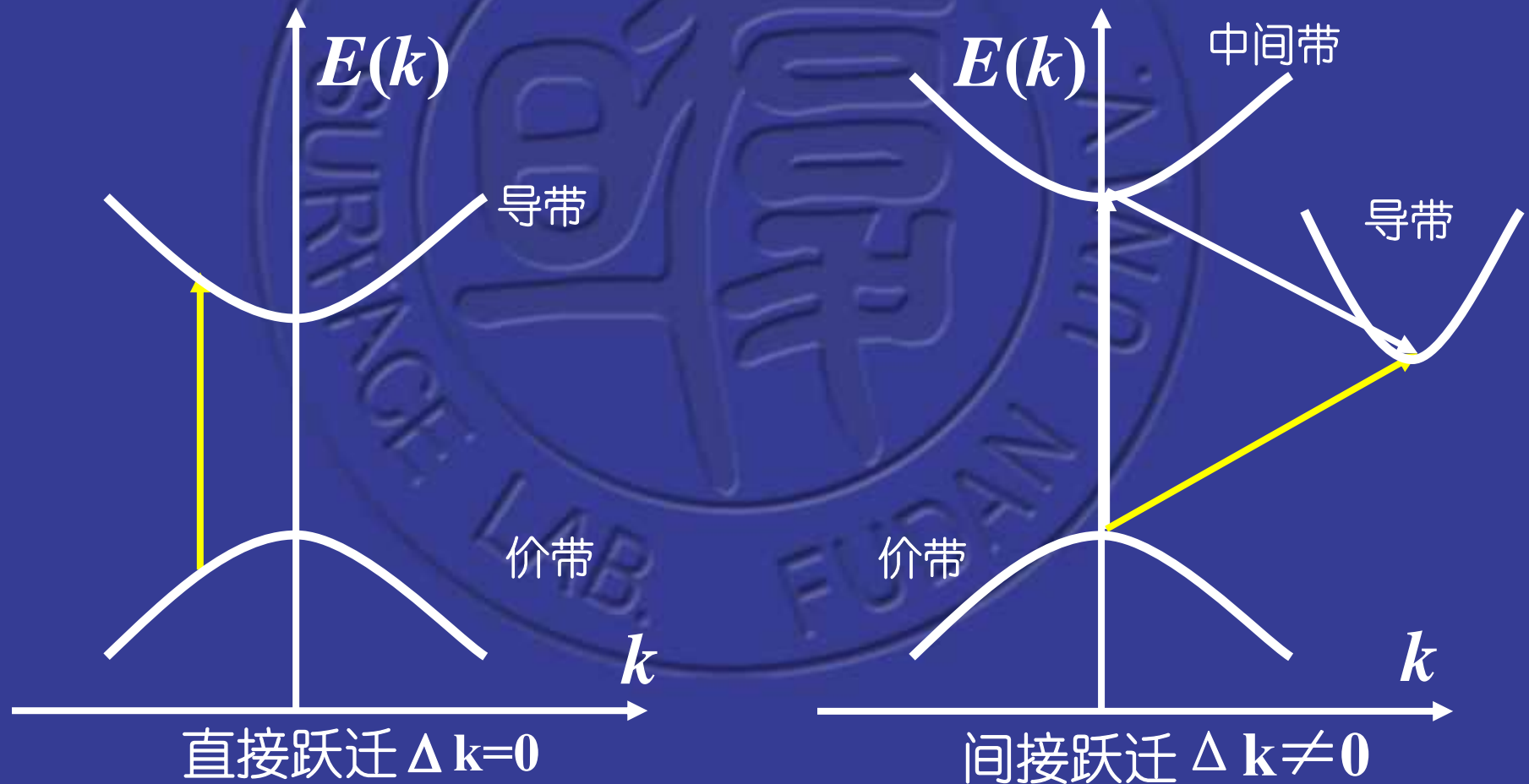


<http://10>



# 直接跃迁和间接跃迁

- 价带电子吸收能量，跃迁到导带，应满足能量和动量守恒



# 半金属 (semimetal) 能带

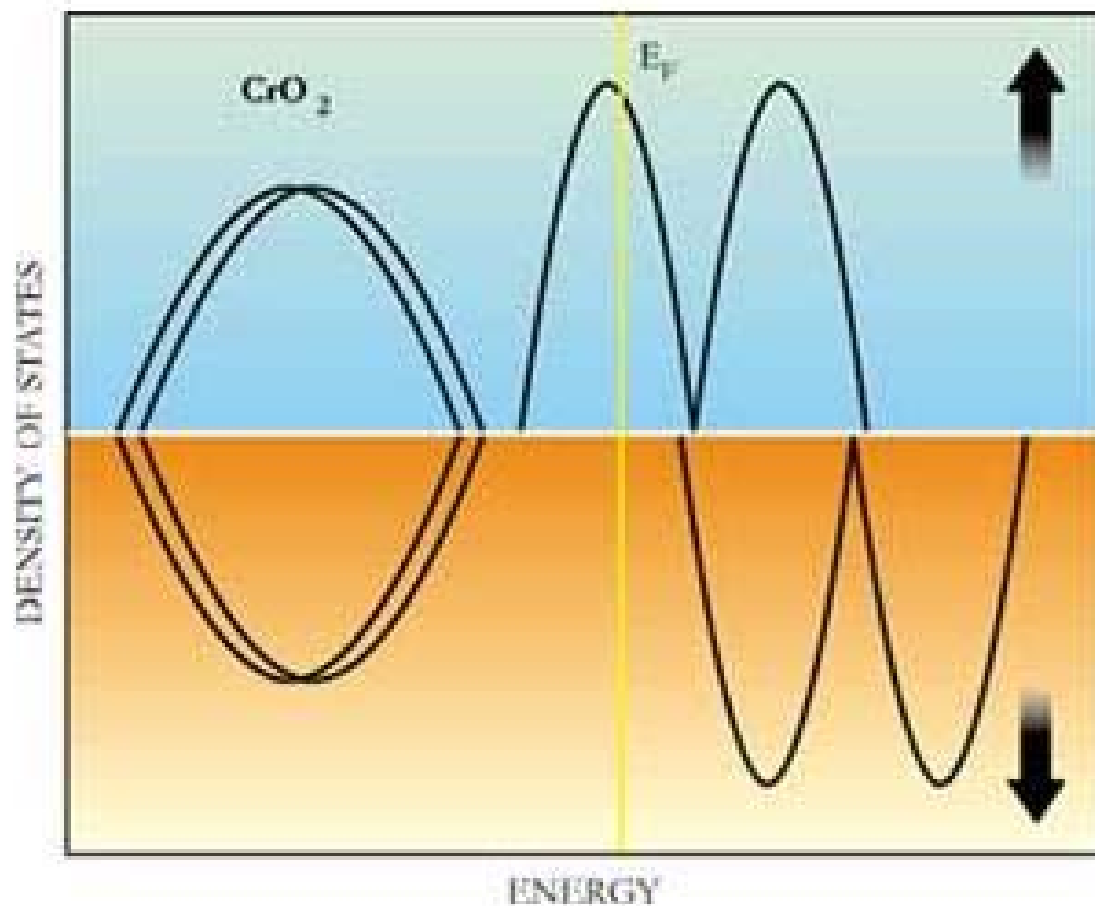
- 能带在能量上有交迭，但未连通
  1. 费米能级位于两个能带之间，两个能带均未满
  2. 两个能带之间没有能隙，下一能带全填满
- 这样的能带结构虽是金属，但导电能力差
  - \* 区别与铁磁性半金属 (half-metal)



# 铁磁性半金属(half-metal)

- 能量态密度的示意图

- \* 黄色垂直线表示费米能级位置
- \* 自旋向上电子态密度显示是金属
- \* 自旋向下电子态密度显示是绝缘体

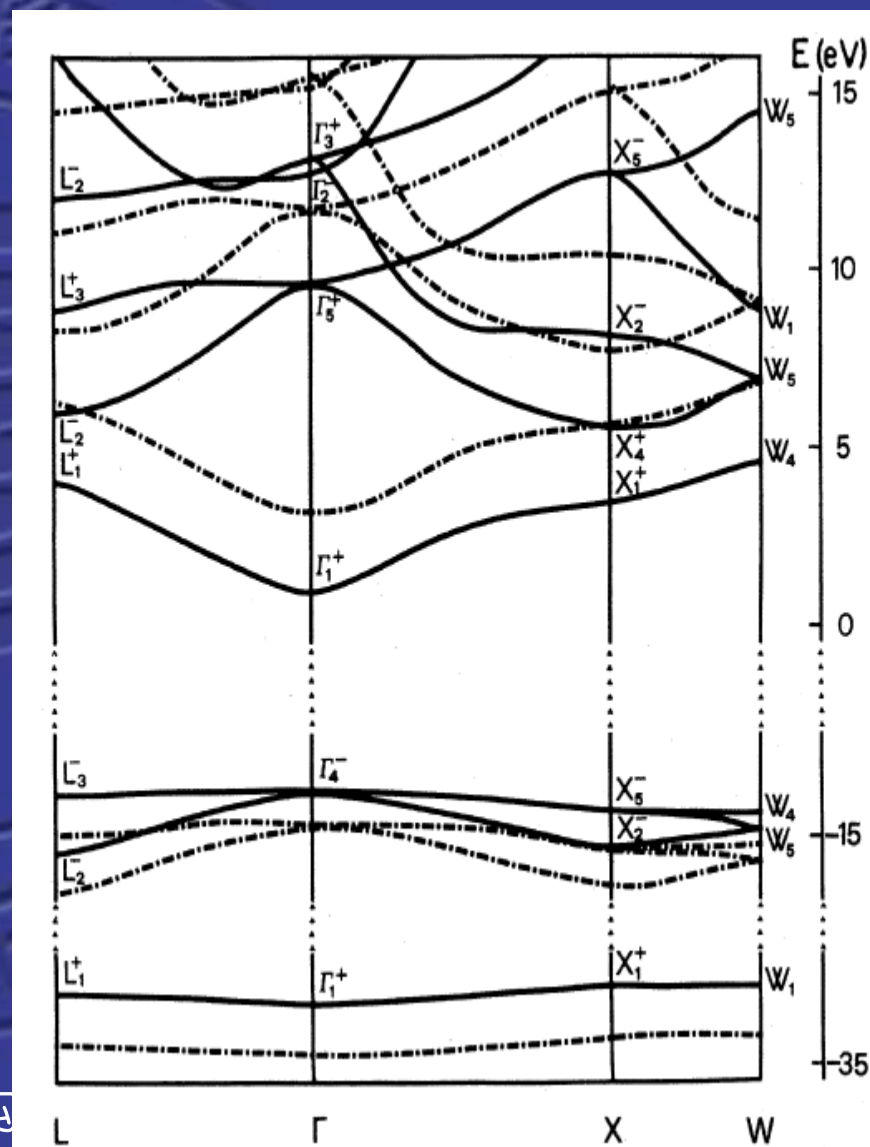


## 2、典型能带

- 惰性气体晶体
- 离子晶体
- 共价晶体
- 金属

# 惰性气体晶体: Ar

- 由于都是满壳层, 电子转移较少, 因此, 表现为占满的价带色散比较小, 导带类近自由电子
  - \* 虚线H-F, 实线LDA
  - \* LDA能隙=14.6eV
  - # 实验=14.2eV
  - \* 类 $p$ 态: 价带顶在 $\Gamma$ 点, 三度简并, 离开 $\Gamma$ 点就下降
  - \* 类 $s$ 带也是紧束缚特征





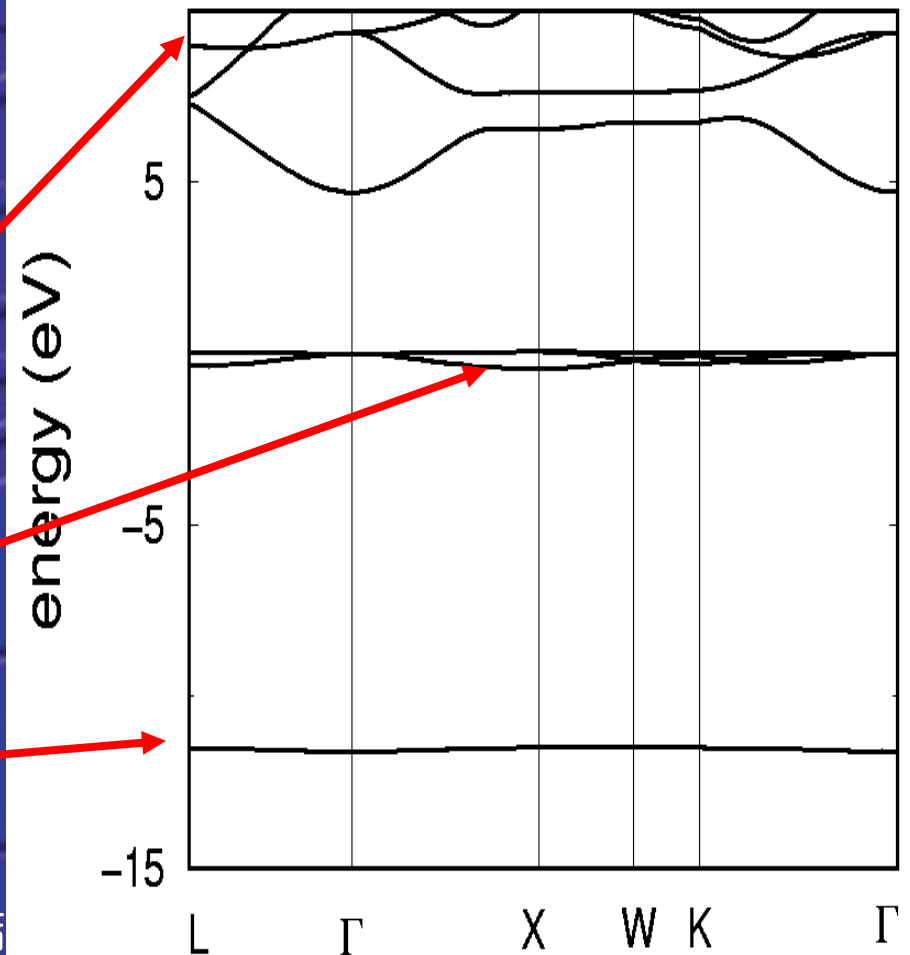
# 离子晶体 (localized features)

- 特征：满壳层，电子交叠少
- 直接能隙，大，绝缘体
- 电荷完全转移，所以非常局域，几乎没有色散
- 价电子紧紧束缚在Cl上
- 禁带宽度~  $E_s^c - E_p^a$
- K 的4s和3d态空，近自由
- Cl的3p 色散（变化）很小，形成很窄的能带
- Cl的3s, 芯态，紧束缚，色散小

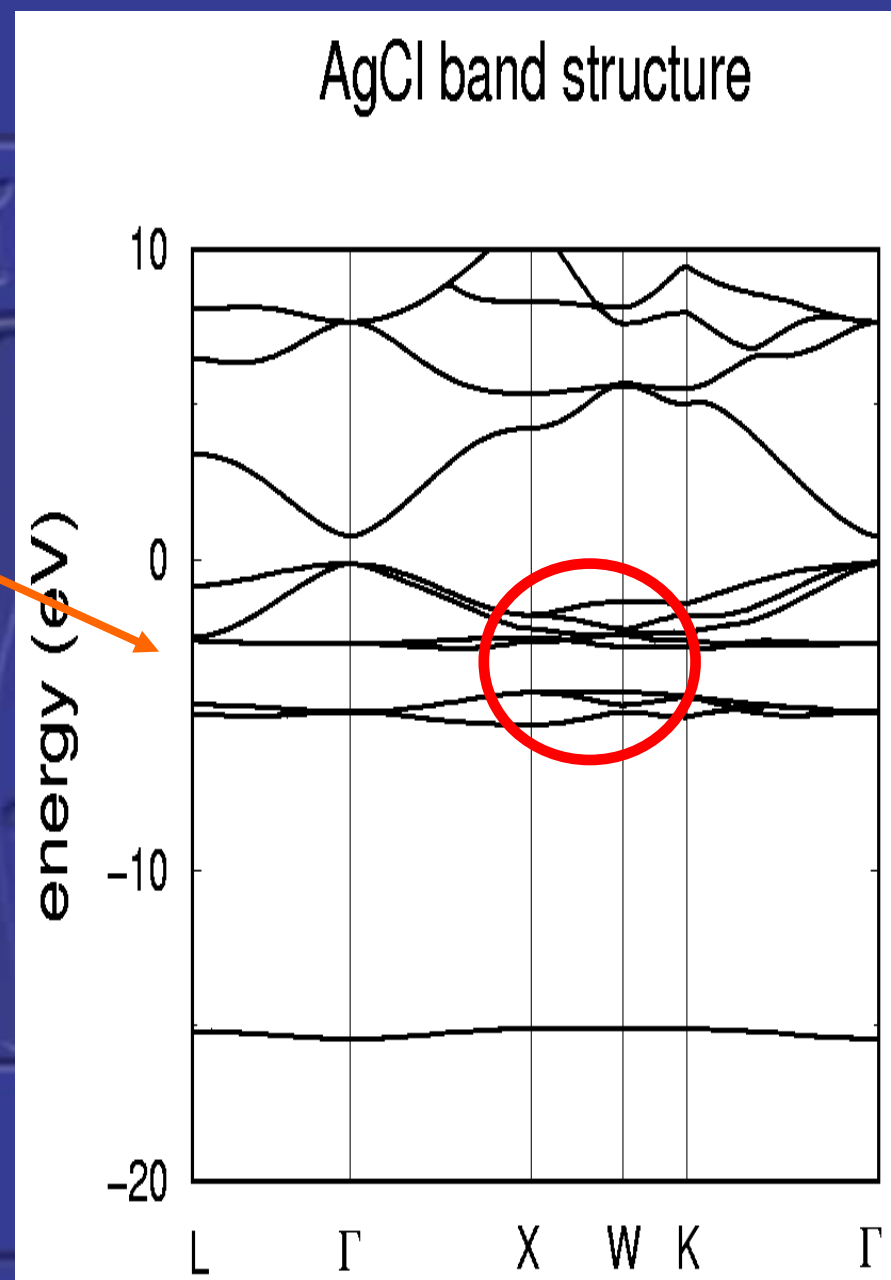
<http://10.107.0.68/~jgche/>

典型能带结

KCl band structure



- AgCl, 半导体
- Ag 的4*d* 与 Cl 的3*p* 几乎处于同一能级→必须把4*d*当作类价态
- Ag 的4*d* 与 Cl 的3*p* 相互作用导致价带增宽
- 相互作用在整个B区不同
  - \* 这是因为*d*和*p*态间不同的对称性, 在  $\Gamma$  点, 轨道的交叠抵消, 或说混合最小; 而在有些点如  $\pm \pi/a$  点, 轨道混合最大



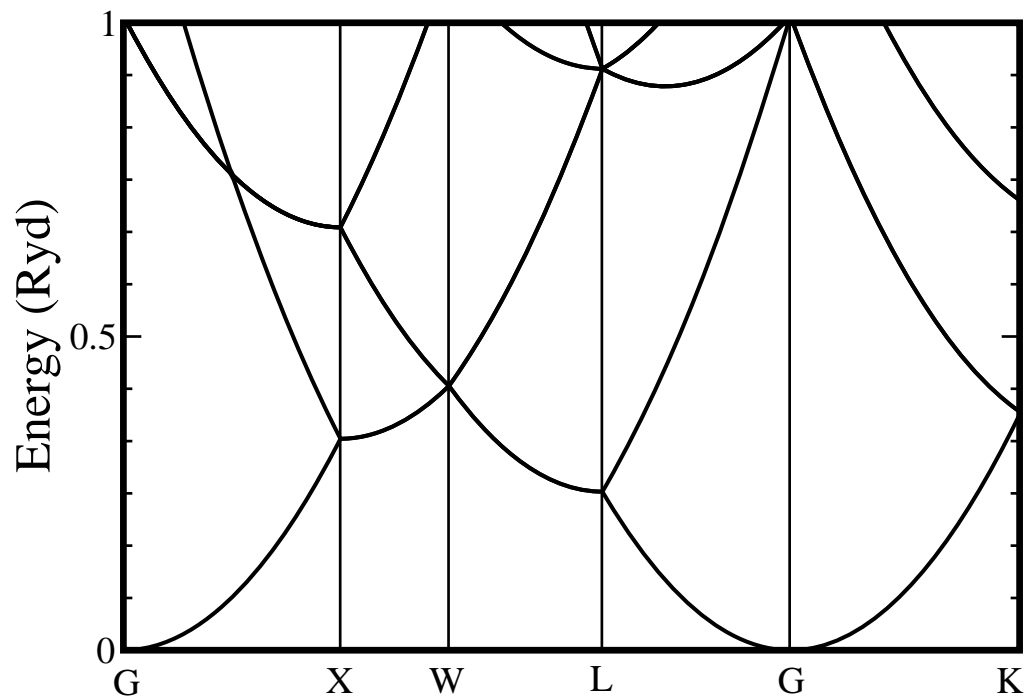
# 共价键晶体 (delocalized)

- 典型的是Si和Ge
- 典型的共价键
- 具有很强的混合，退局域化  
→导致能带宽度比离子晶体大
- 元素半导体
- III-V化合物半导体
- 绝缘体

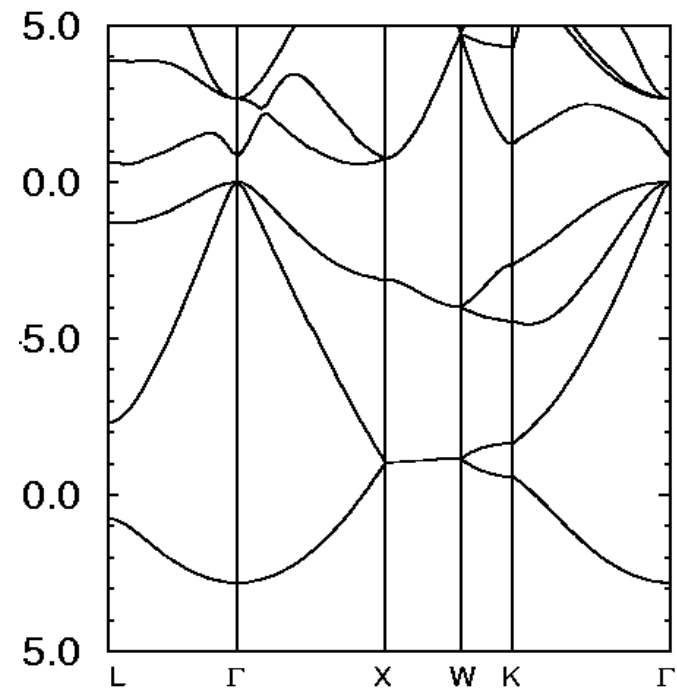
# 元素半导体

- 与空晶格能带有些相象之处
  - \* 价带的底部，导带的上部。但在B区边界明显分裂

free electron band structure in fcc



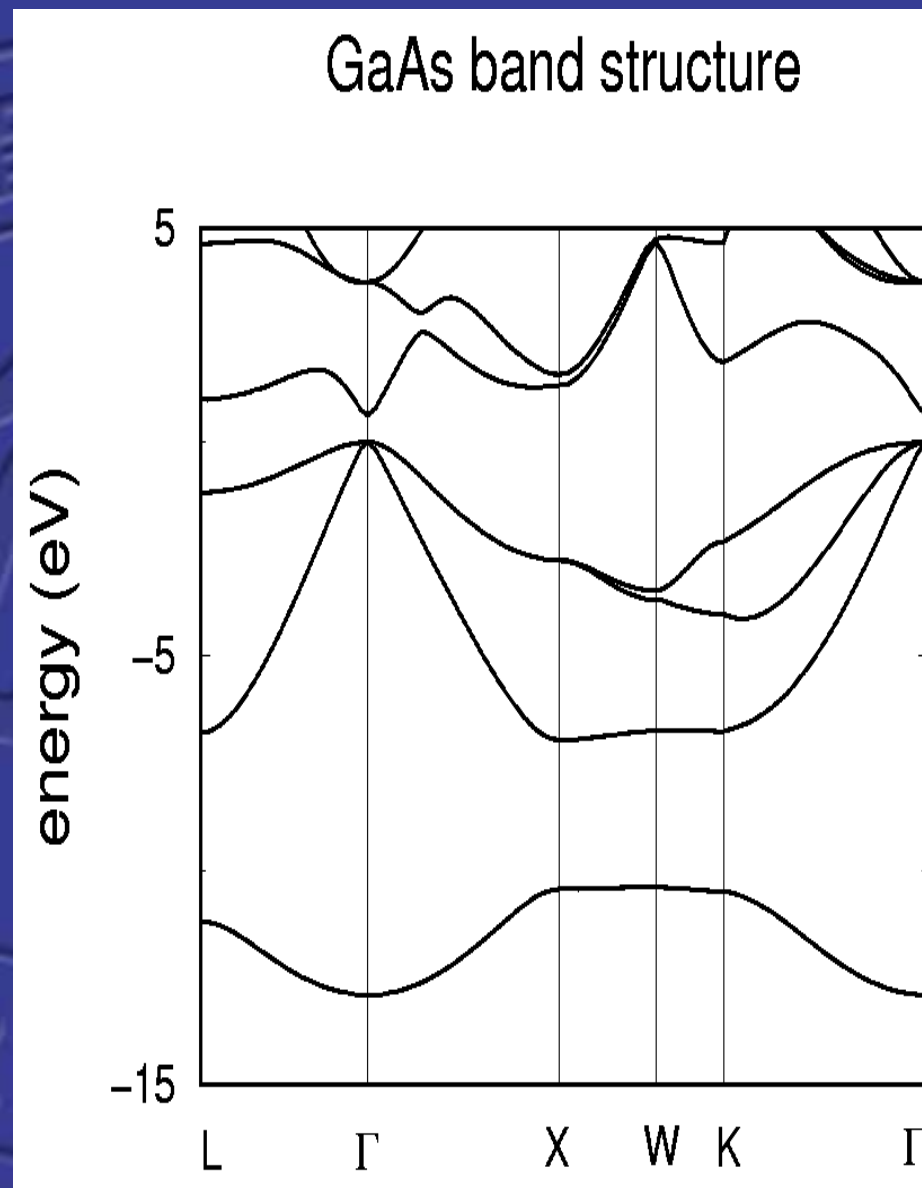
Ge band structure



# III-V族半导体

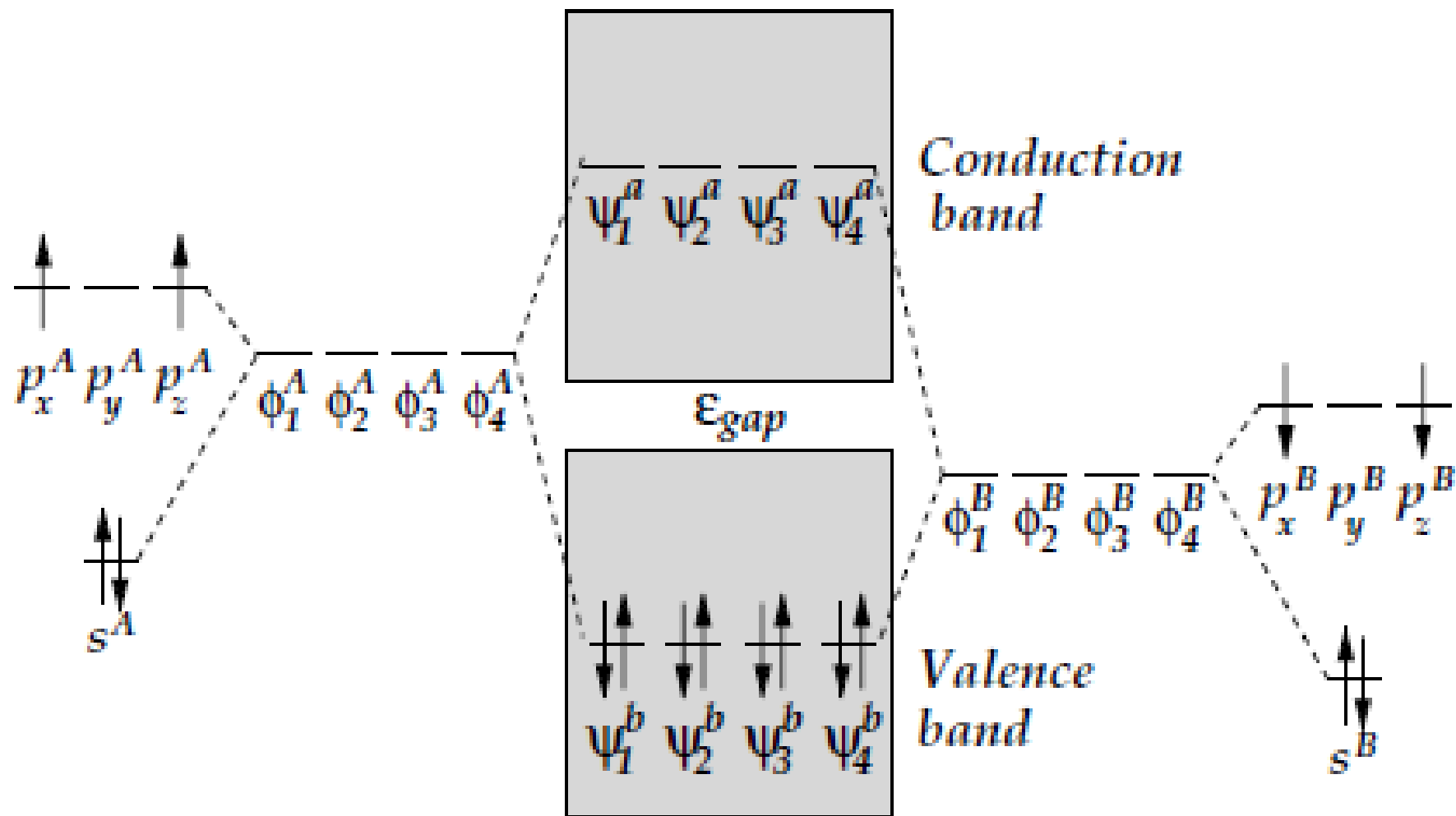
- GaAs

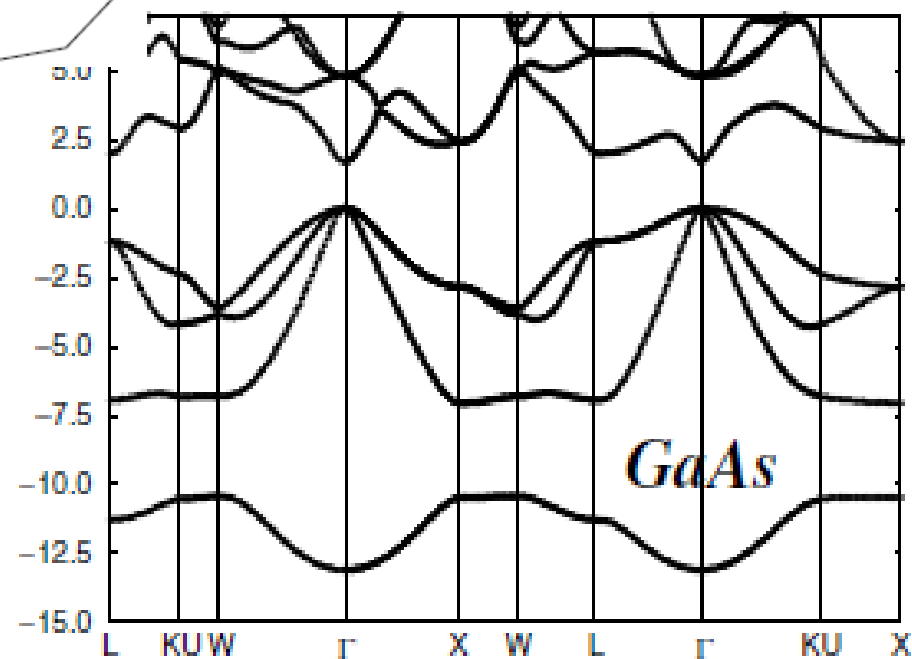
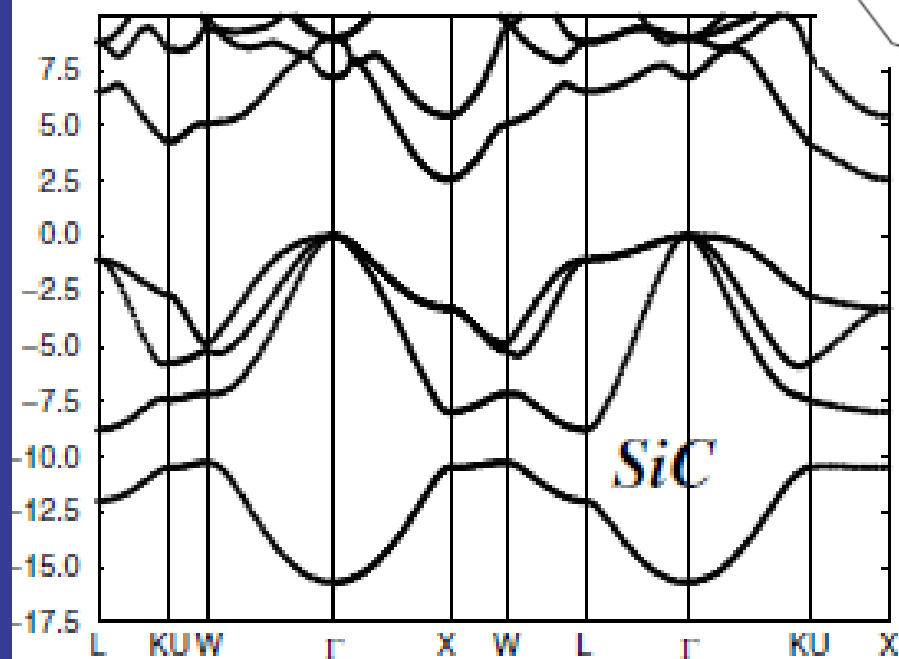
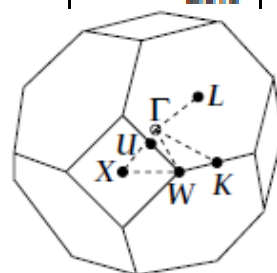
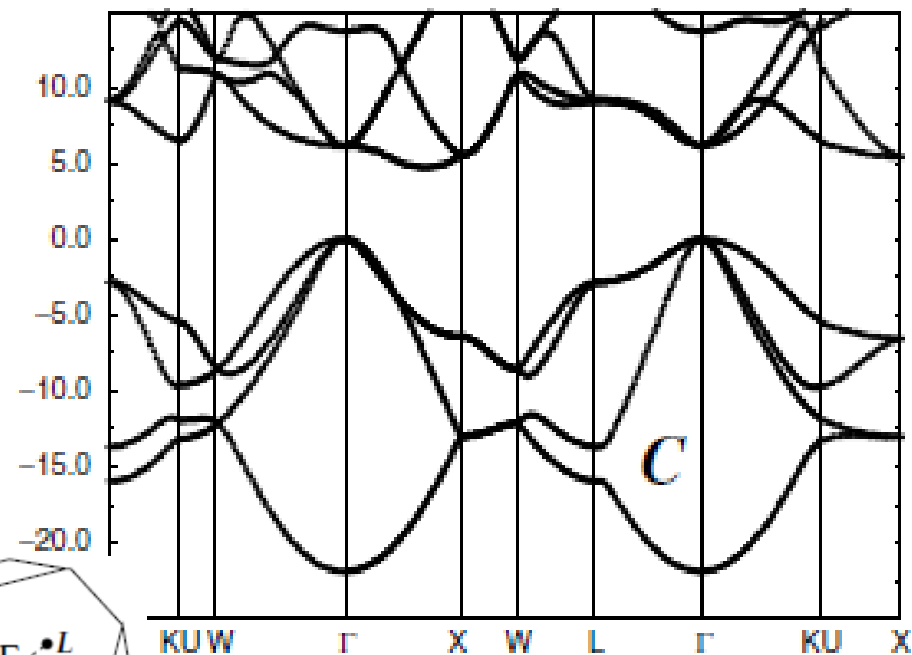
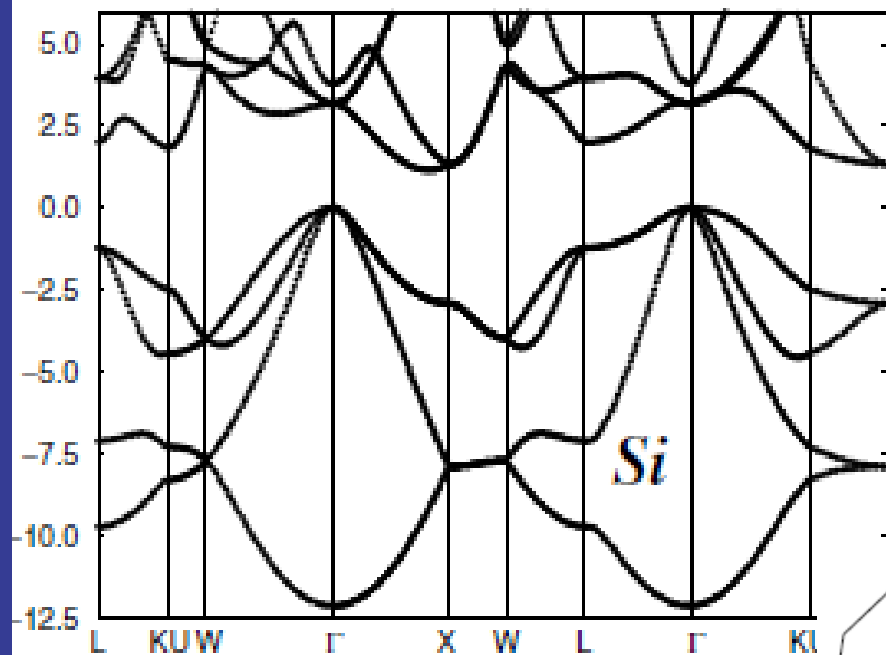
- \* 直接带隙
- \* 价带中有“gap”，是由于闪锌矿结构引起的，所有这种结构的能带特征





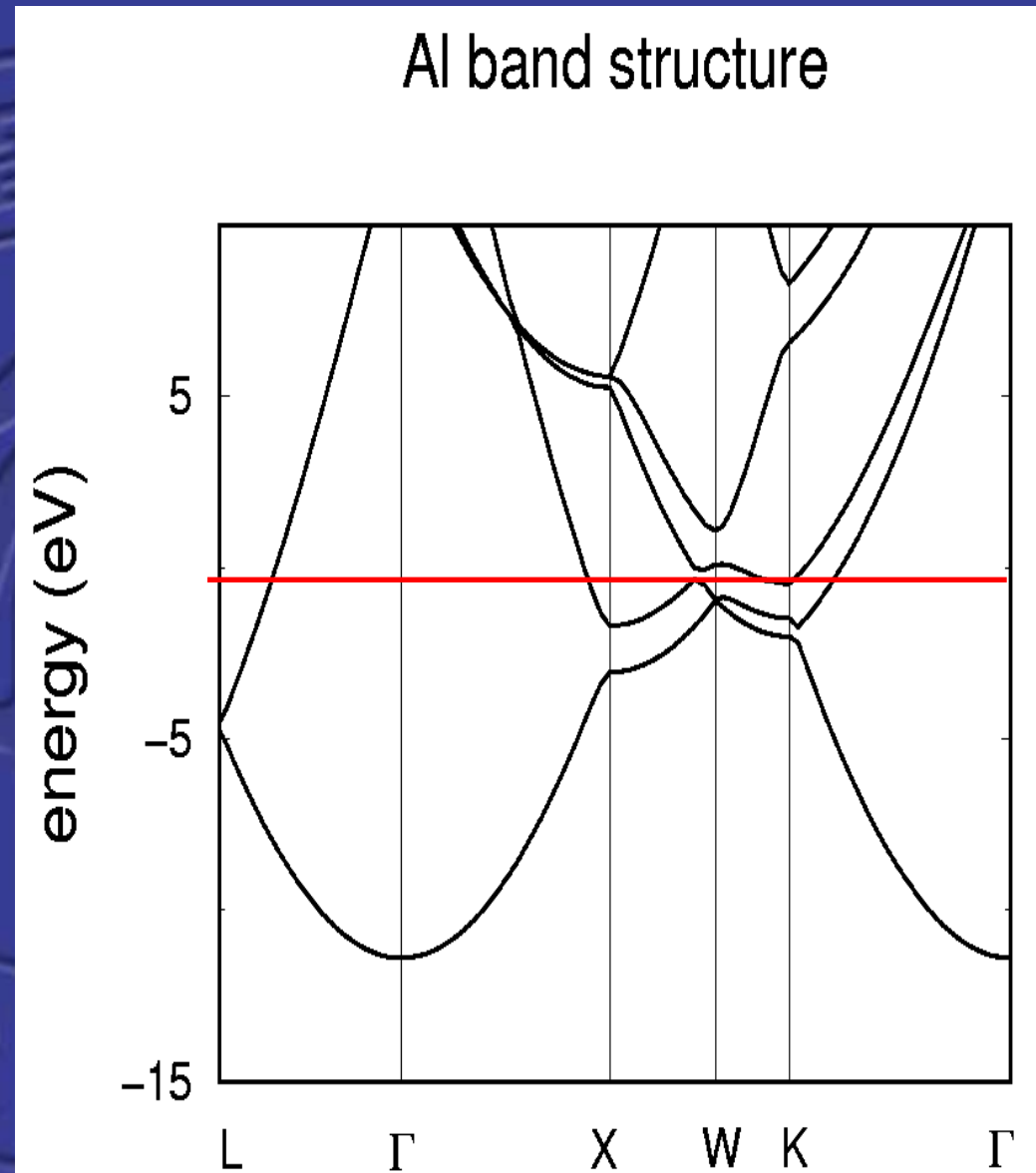
# $sp^3$ 杂化能带形成示意图





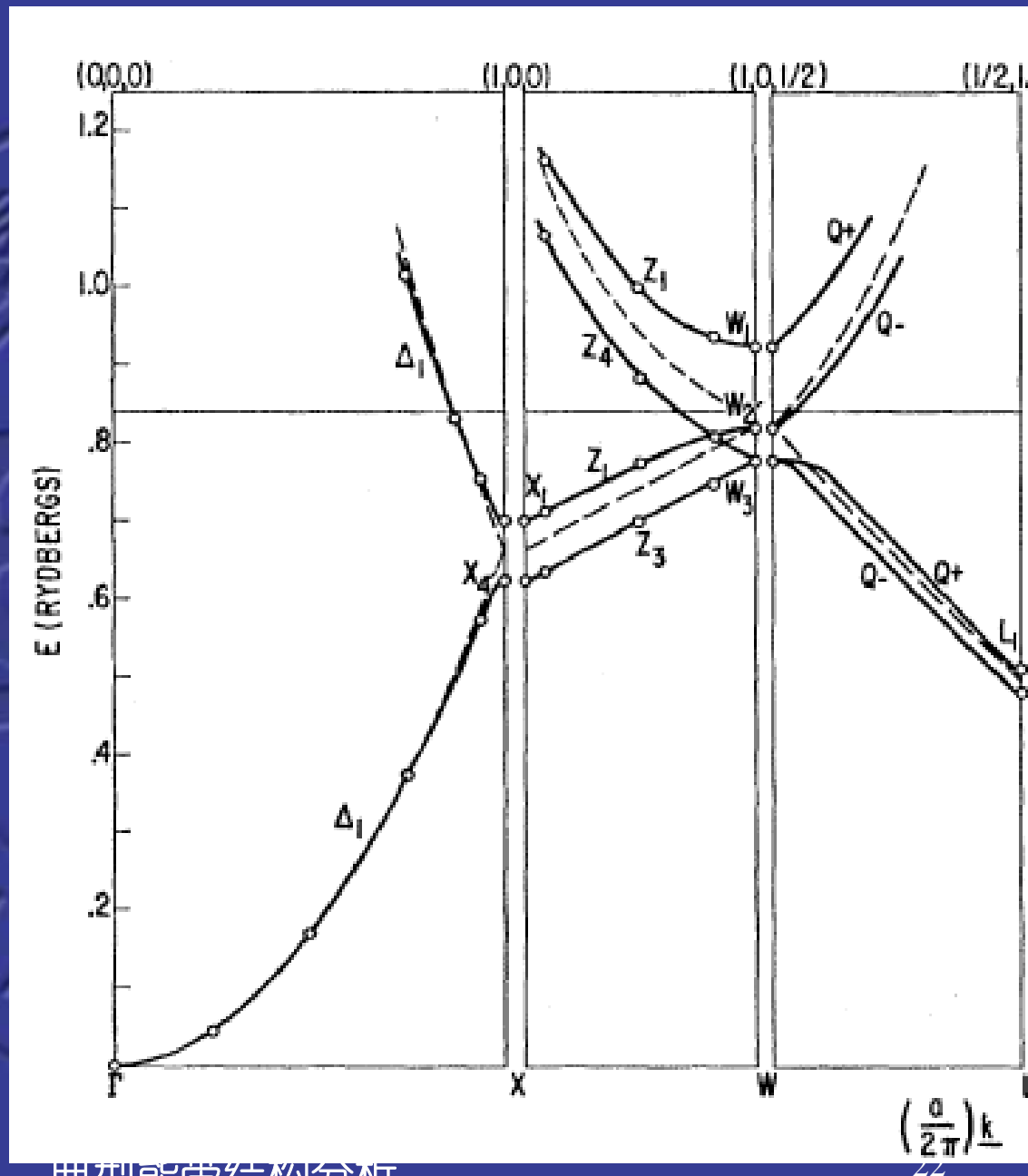
# 金属

- 非过渡金属(无d电子)
- Al ( $3s^2 3p^1$ )
  - \* 3个传导电子
  - \* 最低带s带, 非常接近自由电子
  - \* 能量态密度也非常接近 $E^{1/2}$ , 类似于自由电子气



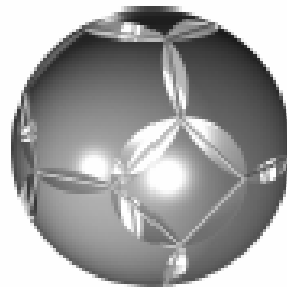
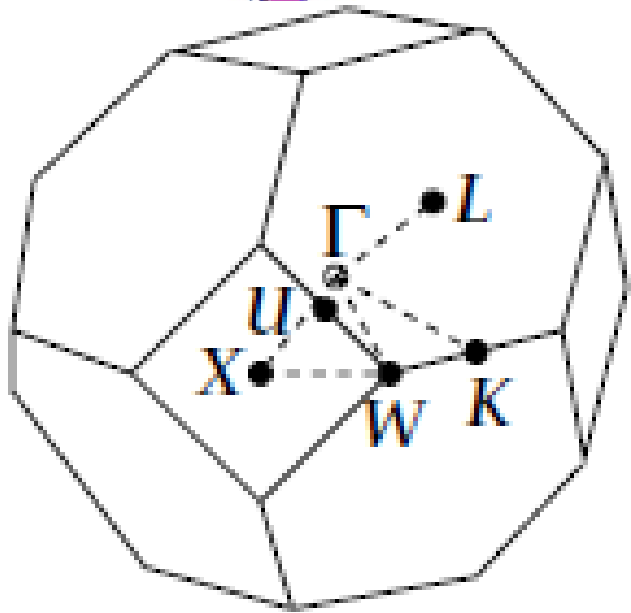
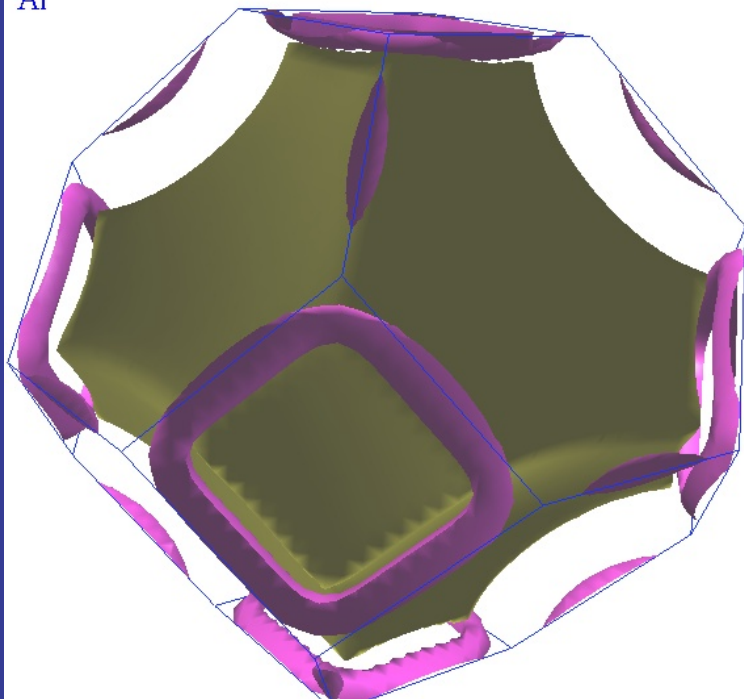
- 虚线是自由电子的结果，可以看出，除了边界，基本重合
- 费米能级位于能带中
  - \* 费米面穿越几个能带
  - \* 不完全在第一B区，不是连续的球面

<http://10.107.0.68/~jgche/>

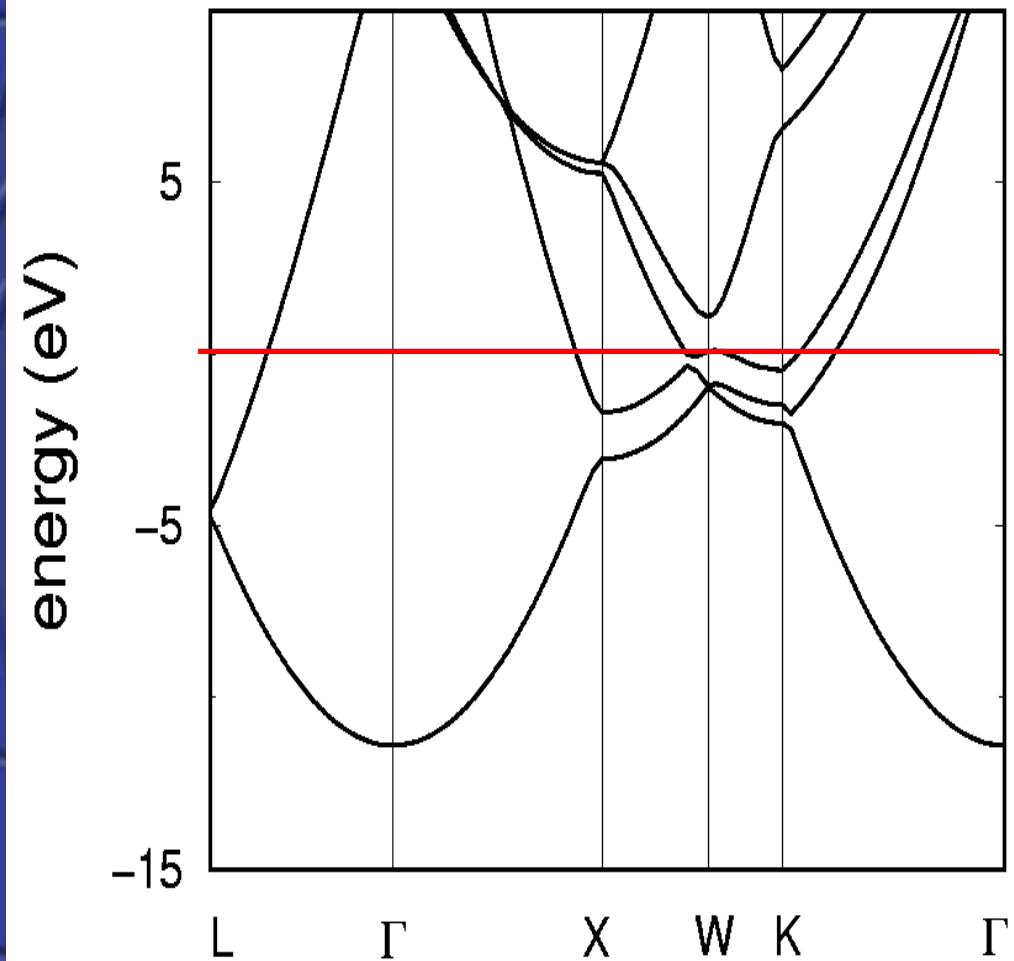


典型能带结构分析

Al



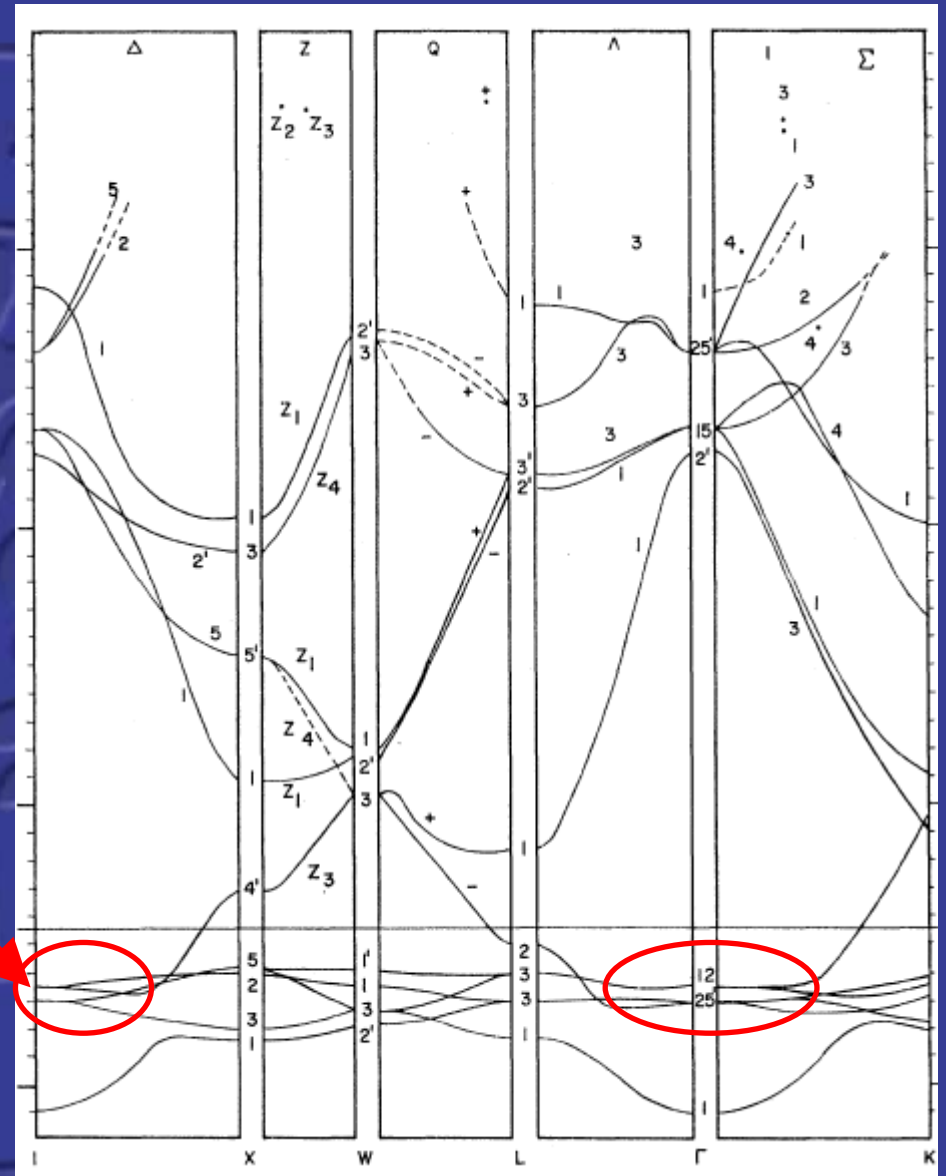
## Al band structure



典型能带结构分析

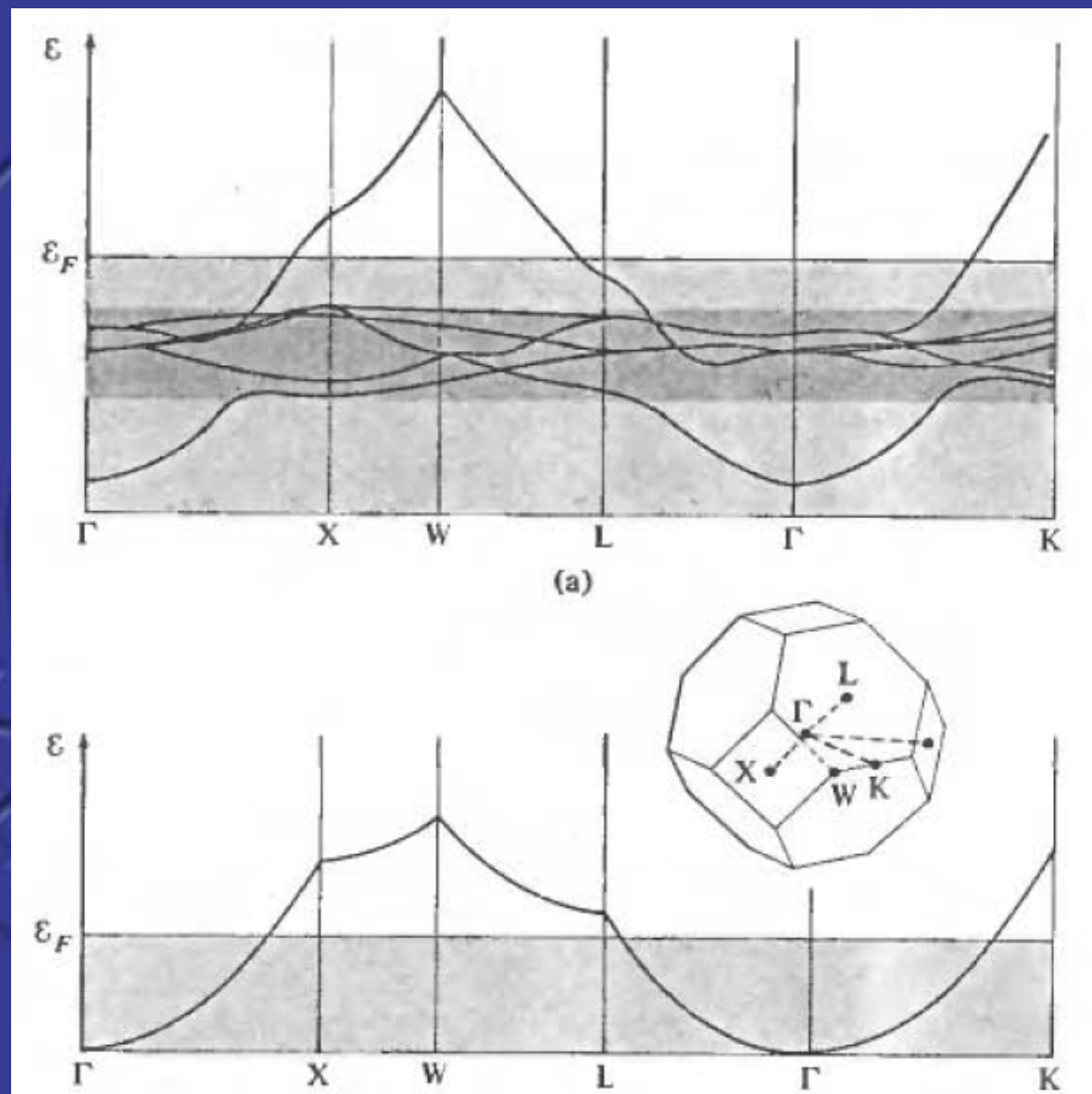


- Cu ( $3d^{10}4s^1$ )
- 只有一个 $4s^1$ 电子，如费米能级只穿越 $s$ 带，费米面是近似球面
- 但在L点不只穿越 $s$ 带，所以在L处有一能隙，费米面有一颈部，与邻近B区的费米面互连
- 如果没有 $d$ 态，应该也非常接近自由电子
- 现 $s$ 带与 $d$ 带作用，类自由电子能带被 $d$ 带拦腰截断
  - \* 在有些 $k$ 方向，可区分 $d$ 带和 $s$ 带，有些不能区分，与 $k$ 有关的轨道相互作用

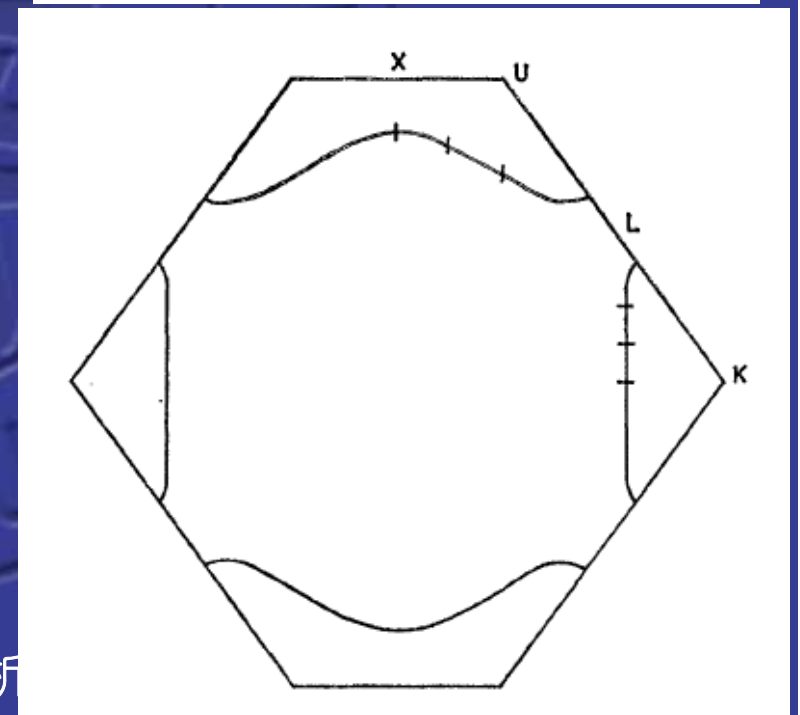
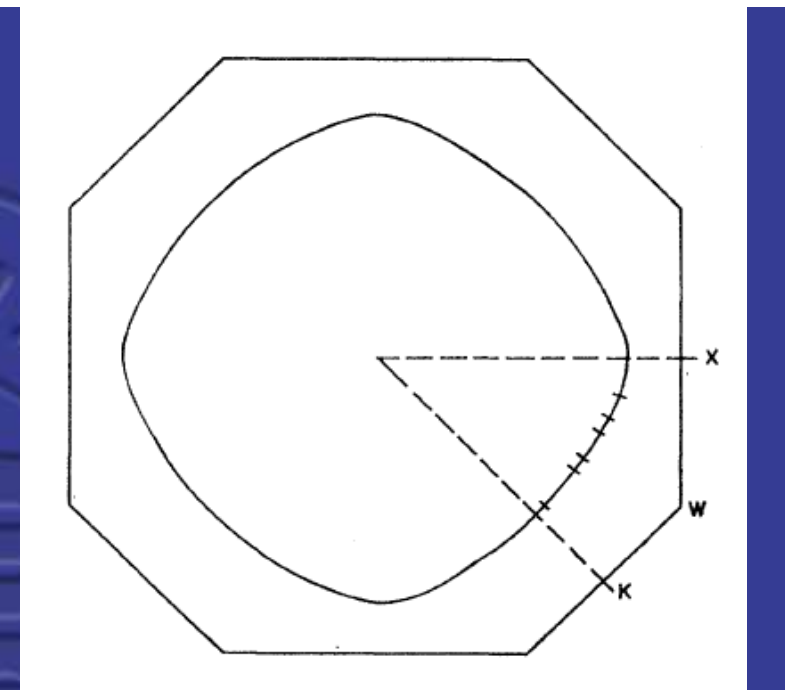
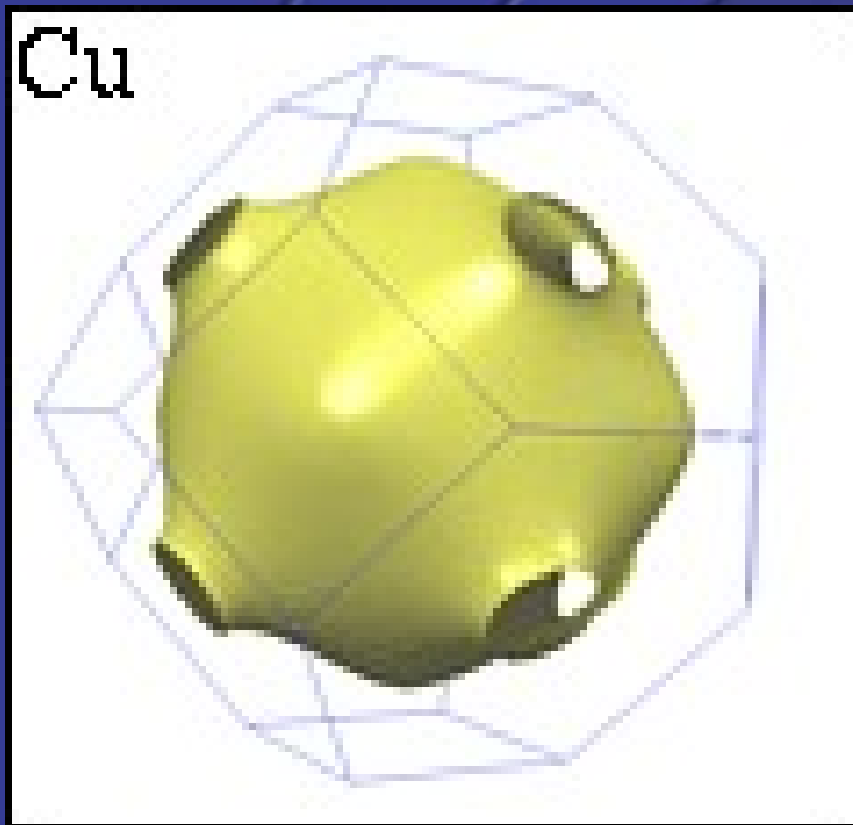


- 下图是没有d电子的空晶格能带

- \* 可以看出d带的穿越s带的效果
- \* 在L点畸变特别大，费米面为一颈部



- Cu的费米面
- 右上图 (100) 方向截图
- 右下图 (110) 方向截图



### 3、能带理论小结

- Bloch 定理

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

- 推论一：周期性调幅的平面波——共有化运动

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$$

- 推论二： $\mathbf{k}$ 空间的周期函数

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m, \mathbf{r})$$

- 注意三个近似条件及物理意义

\* 绝热近似、单电子近似、周期性势场近似

# 近自由电子近似（能隙宽度）

- 费米面

- \* 由自由电子费米面修正得到

- \* B区边界畸变、垂直过边界、钝角化等等、

- Fourier展开系数

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{原胞内原子}} v^{\text{原子}}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_i)$$

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{V}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{K}) = \frac{1}{\text{归一系数}} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{V}(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^{\text{原胞内原子}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{\tau}_i} v^{\text{原子}}(\mathbf{K})$$

$$v^{\text{原子}}(\mathbf{K}) = \frac{1}{\text{归一系数}} \int v^{\text{原子}}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$



# 能隙

- 起因：
  - \* 平面波遭布里渊区边界反射，形成驻波
  - \* 相对于分布主要靠近原子核的驻波能量要比平面波低，而分布处于原子核之间的驻波能量比平面波高
  - \* → 布里渊区边界简并的能量被打开，形成能隙
- 能隙宽度：
  - \* 一维情况下

$$E_{\text{能隙}} = 2|\nu(\mathbf{K})|$$

# 紧束缚近似（能带宽度）

$$E(\mathbf{k}) = E^{\text{原子}} + C + J \sum_{\mathbf{R}}^{\text{最近邻}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}$$

- 关键是计算相因子的和，注意， $J < 0$ ！
- 从能带可得到的信息：
  - \* 能带宽度
  - \* 带顶和带底的有效质量（带顶和带底的位置）
  - \* 态密度
  - \* 平均速度

- Bloch和

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \varphi^{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}_{\alpha})$$

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \psi_{\mathbf{k}}^{\alpha}(\mathbf{r})$$

# 能带理论解释

- 满带不导电! →
  - \* 导体、半导体、绝缘体
- 带间跃迁: 直接跃迁、间接跃迁
- 传导电子、空穴

## →视野拓展→能带理论的局限

- 单电子近似及其后果
  - \* Mott绝缘体
- 周期性势场近似及其后果
  - \* Anderson绝缘体
- 绝热近似及其后果
  - \* 相干散射不产生电阻

## 习题

22. 一晶体中电子的等能面是椭球面

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right)$$

试求能量 $E \sim E + dE$ 之间的状态数。

## 集体讨论题：有效质量

- 简单立方晶体，晶格常数是 $a$ 。考虑近自由电子近似，靠近布里渊区边界电子具有能量，

$$E = \frac{1}{2}(E_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}) \pm \left[ \left( \frac{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}{2} \right)^2 + |V_{\mathbf{K}}|^2 \right]^{1/2}$$

- \* 这里 $V_{\mathbf{K}}$ 是势能的傅立叶分量； $E_{\mathbf{k}}$ 是自由电子波矢为 $\mathbf{k}$ 时的能量。求 $\mathbf{k}$ 点靠近边界 $(1,0,0)$ 且平行于 $x$ 和 $y$ 方向的有效质量？



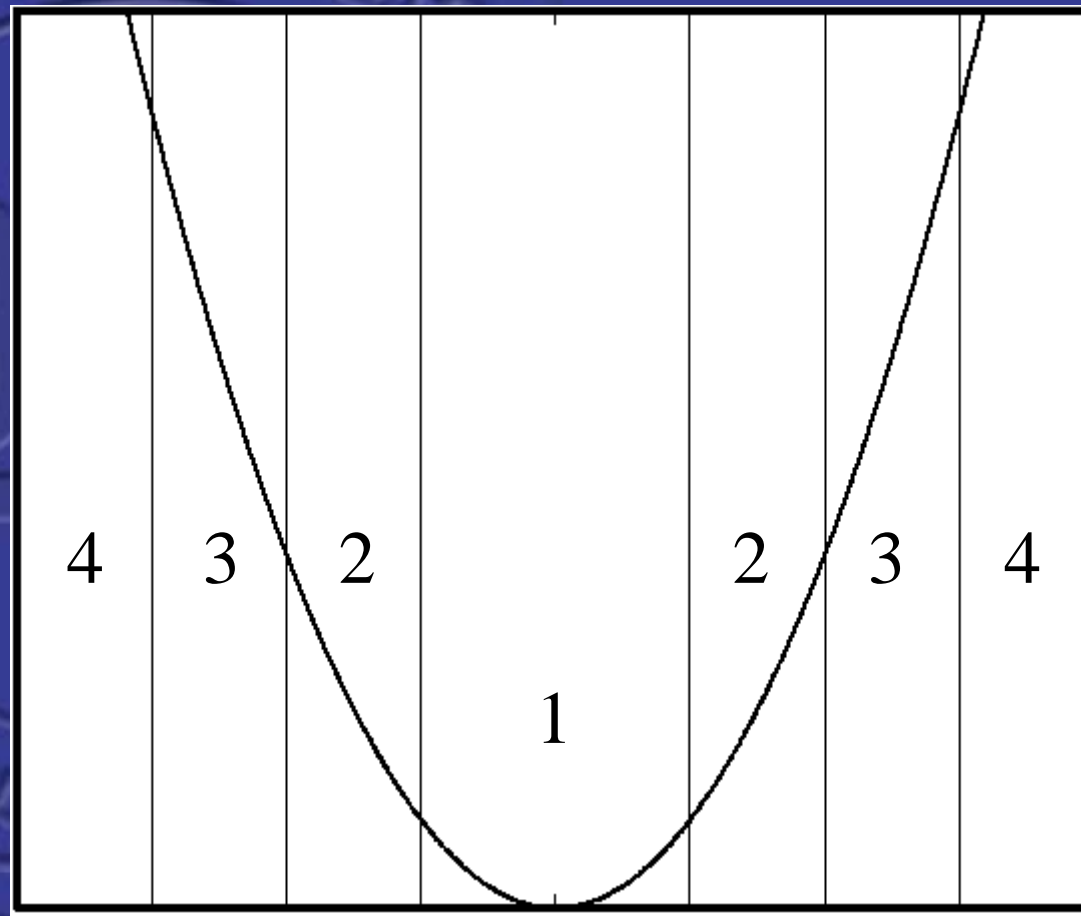
## 例题(第15题部分)

- 对于单价原子构成的二维正方格子晶体，
  - \* 在空晶格近似下，用简约布里渊区图式，画出沿 $[10]$ 方向的前4个能带，并标出每个能带的简并度
- 解：一维空晶格能带很简单，因为能带没有重叠。但高维时，该怎么处理？
- 先复习一维能带结构，看看如何着手？
  - \* 广延图，周期图，简约图
  - \* 倒格点，第一布里渊区，高布里渊区

# 一维空晶格能带：空晶格→布里渊区

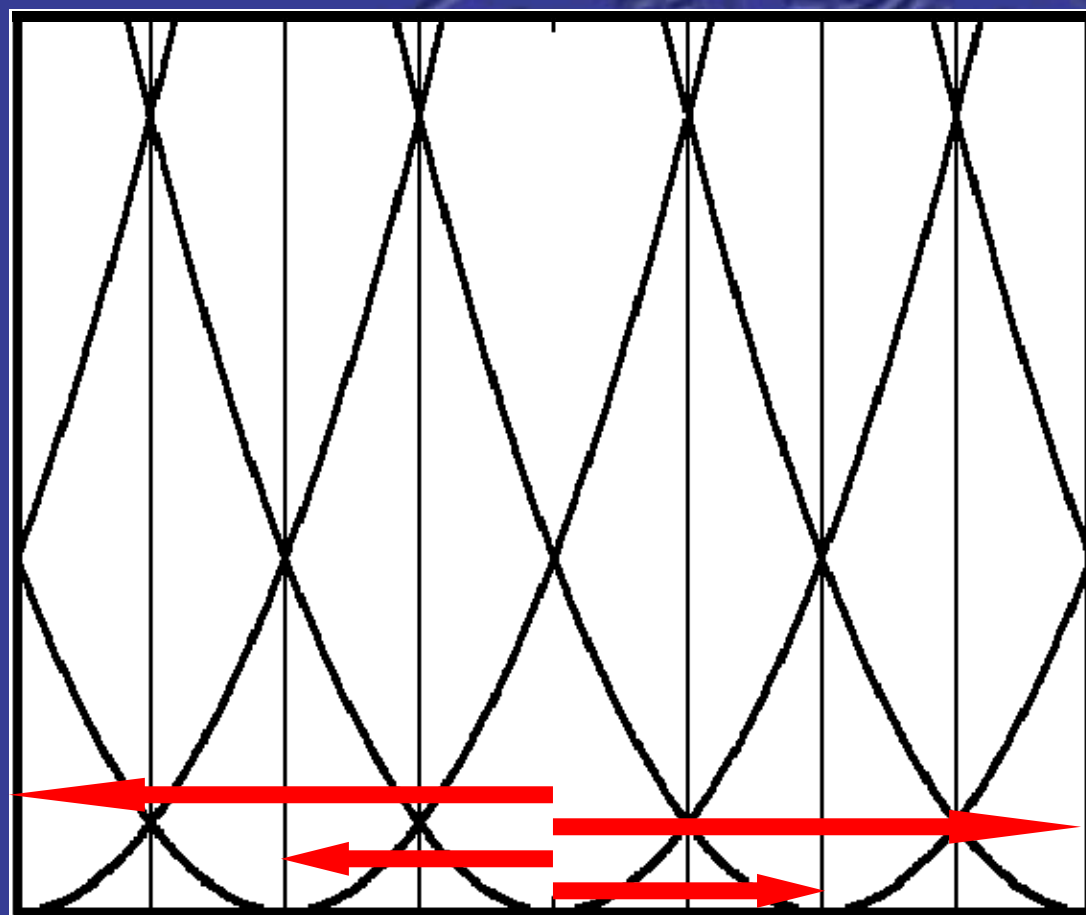
## 广延区图

$$E(k) = k^2$$



如何得到简约图：周期图在第一布里渊区部分，构成简约能带图

简约区图



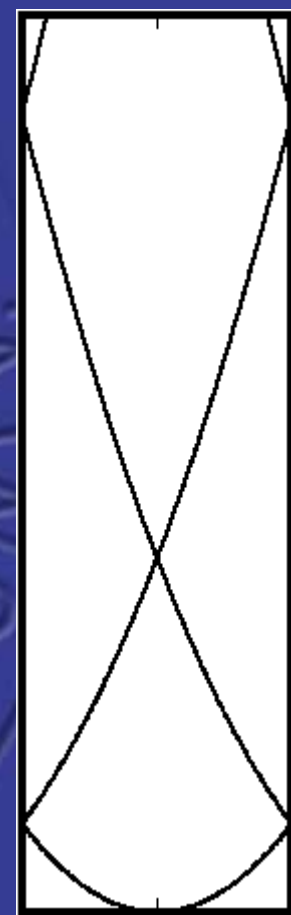
周期区图

<http://10.107.0.68/~jgche/>

$$-\frac{\pi}{a}$$

$$\frac{\pi}{a}$$

典型能带结构分析



$n=4$

$n=3$

$n=2$

$n=1$

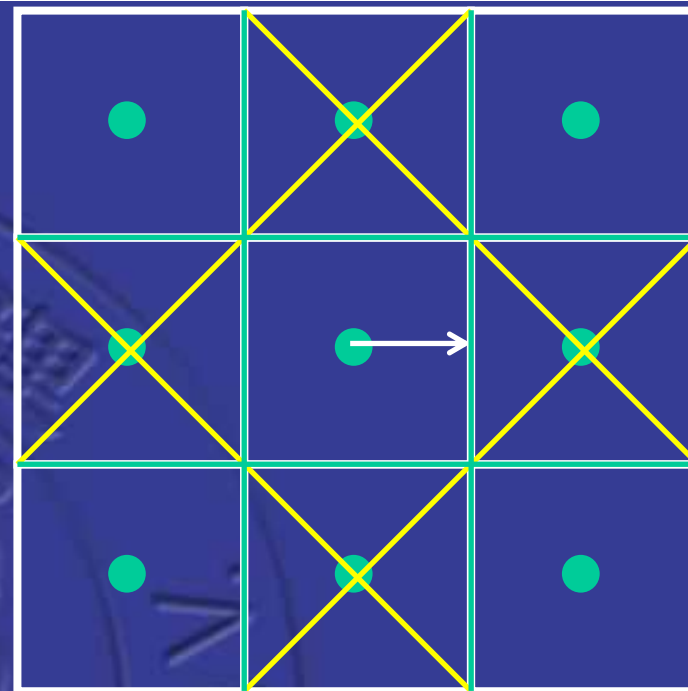
$$-\frac{\pi}{a}$$

$$\frac{\pi}{a}$$

37

## 二维

- 如由广延图在第1、第2、...布里渊区内的能带移动到简约布里渊区，先划分布区
  - \* 4个第1近邻的倒格点的中垂面
  - \* 4个第2近邻的倒格点的中垂面
  - \* 涉及的对应的对称轴分散在不同的高布里渊区，可见用这种方法难以判断
- 将广延图周期地复制到每个倒格点，其延伸到第1布里渊区的部分就组成简约布里渊能带
- 所以，将广延图周期复制到近邻的倒格点即可得，所涉及的轴就很容易判断



# 沿[10] 空晶格能带

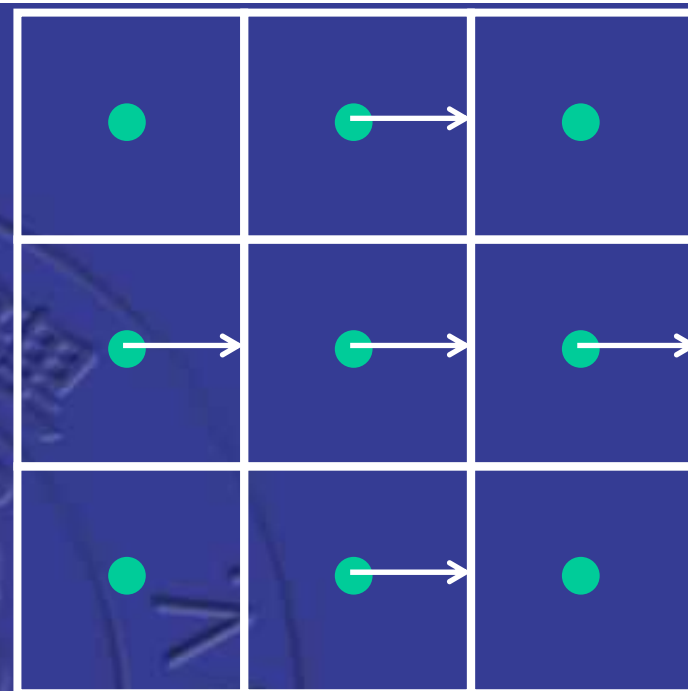
- [10] , 边界在X:(1,0)  $\pi/a$  上
- 只有这个方向  $k_x$  不为零
  - \* 电子在[10]方向上的能量为

$$E = (k_x + K_x)^2 + K_y^2, \quad k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a}$$

- 实际上就是对这个关系, 取不同的邻近的倒格点K(注意是邻近倒格点, 而不是布里渊区), 变动  $k_x$ , 计算  $(\mathbf{k}+\mathbf{K})^2$  的初始和结束点的能量

当  $\mathbf{K} = 0$  时, 上式为:  $E(k_x) = k_x^2$ , 而  $k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a}$

$$\Rightarrow E(\Gamma) = 0, \quad E(X) = \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 = E_0$$



- 四个最近邻倒格点移到第一布里渊区都是 $\Gamma$ 点。  
这四个倒格点到相应的X点的能带移到第一布里渊区

$$E = (k_x + K_x)^2 + K_y^2, \quad k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a}$$

$$\frac{2\pi}{a}(1,0), \frac{2\pi}{a}(\bar{1},0), \\ \frac{2\pi}{a}(0,\bar{1}), \frac{2\pi}{a}(0,1)$$

\* 因此，只需确定倒格点位置就可以得到这四条能带。  
由四个倒格点位置即可确定首尾，然后用二次曲线连接

$$\text{当 } \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, 0), \quad k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a} \text{ 时,}$$

$$E(k_x) = \left( k_x \pm \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$\text{故: } E(\Gamma) = 4E_0, \quad E(X) = \begin{cases} 9E_0 \\ E_0 \end{cases}$$

$$\text{当 } \mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(0, \pm 1), \quad k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a} \text{ 时,}$$

$$E(k_x) = (k_x)^2 + \left( \pm \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$\text{故: } E(\Gamma) = 4E_0, \quad E(X) = 5E_0$$



- 4个第1近邻

$$E(\Gamma) = 4E_0, E(X) = 9E_0$$

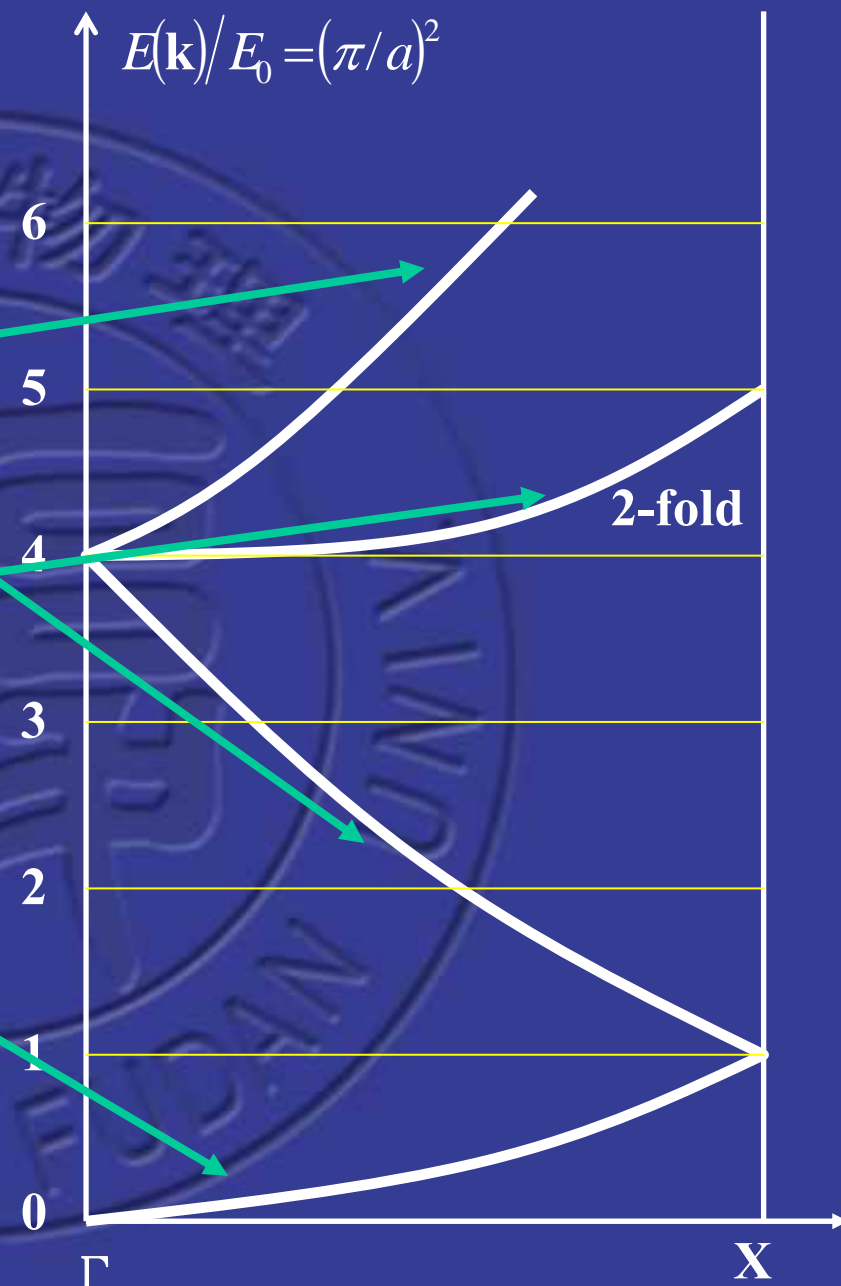
$$E(X) = E_0$$

$$E(\Gamma) = 4E_0, E(X) = 5E_0$$

$$E(X) = 5E_0$$

- 第一B区

$$E(\Gamma) = 0, E(X) = E_0$$



- 也可以看看第2近邻的倒格点，也是4个。

\* 但都高于 $4E_0$ ，所以沿[01]方向，就是前面4条能带。

$$\frac{2\pi}{a}(1,1), \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1),$$

$$\frac{2\pi}{a}(1,\bar{1}), \frac{2\pi}{a}(\bar{1},\bar{1})$$

当  $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1)$ ,  $k_x : 0 \sim \frac{\pi}{a}$  时,

$$E(k_x) = \left( k_x \pm \frac{2\pi}{a} \right)^2 + \left( \pm \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$\text{故: } E(\Gamma) = 8E_0, \quad E(X) = \begin{cases} 13E_0 \\ 5E_0 \end{cases}$$

