

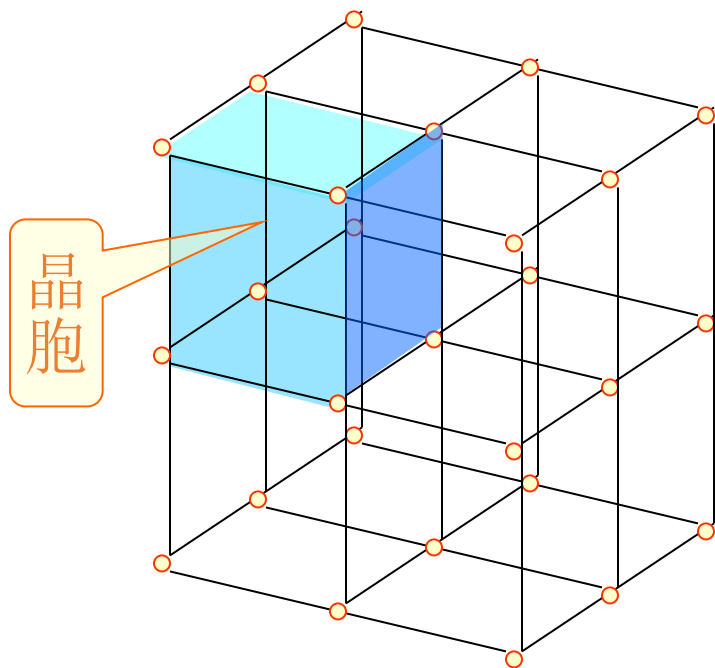
# 第5章 固体能带论简介

# 晶胞

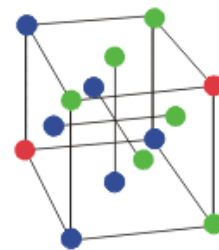
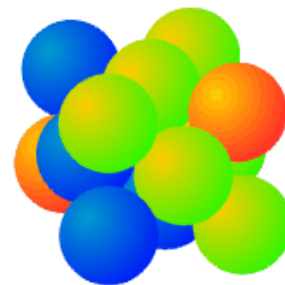
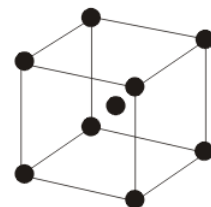
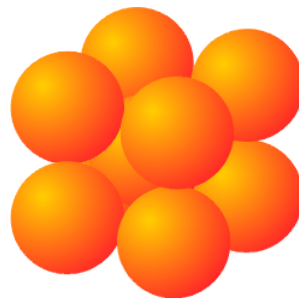
晶体材料中原子在空间中按一定的对称性周期性排列。

基元：原子组成的晶体的基本结构单元，抽象为“点”。

基元在空间规则排列形成晶体点阵。



晶体点阵和晶胞



# 倒空间

晶体可抽象为实空间中排列的点阵，则任意点阵可表示为：

$$R_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$$

从实空间的基矢出发，可定义 $k$ 空间（即动量空间或倒空间）中的基矢满足：

$$b_1 = \frac{2\pi \cdot a_2 \times a_3}{(a_1 \times a_2) \cdot a_3} \quad b_2 = \frac{2\pi \cdot a_3 \times a_1}{(a_1 \times a_2) \cdot a_3} \quad b_3 = \frac{2\pi \cdot a_1 \times a_2}{(a_1 \times a_2) \cdot a_3}$$

实空间与倒空间基矢满足正交关系：

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$$

与实空间中晶体结构类似，由 $b_i$ 围成的平行六面体即为倒空间的单胞，而其维格纳—塞茨(Wigner-Seitz)原胞则称为布里渊区(Brillouin zone, BZ)。

倒空间中也存在点阵，记为倒格矢  $G_m = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$

# 倒空间

有基矢的正交关系得  $R_n \cdot G_m = 2\pi N$  ,  $N$ 为整数。

因为倒空间的周期性关系,  $G_m$ 有很多种选择, 对于选定了  $\Gamma$ 点的倒空间, 可以通过波矢与倒格矢的关系 (由布拉格反射得到)

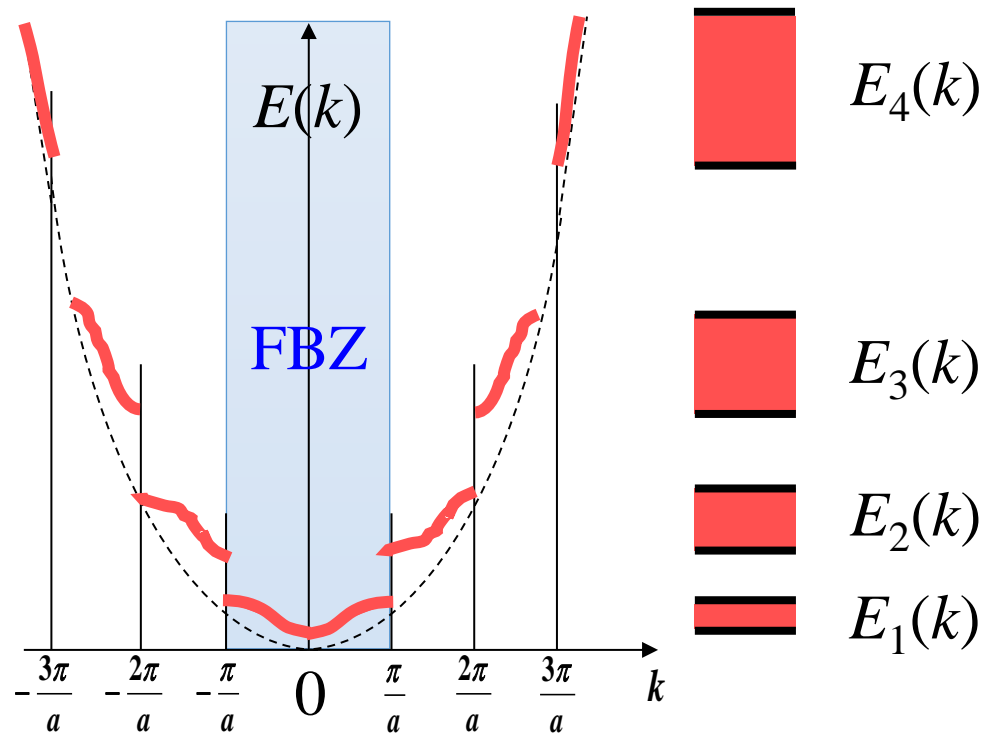
$$k \cdot G_m = -\frac{1}{2}|G_m|^2$$

将空间划分为很多个封闭的区域。这些区域成为BZ。而包含 $\Gamma$ 点的最小一个封闭区域成为第一布里渊区(the first Brillouin zone, FBZ)。

# 第一布里渊区

利用倒空间的周期性，可只研究FBZ的波函数或者本征能级随 $k$ 点变化的情况。因为FBZ内的 $k_i$ 点，代表了倒空间中所有符合  $k_i + G_m$  的点。

每一个 $k_i$ 点均有一套本征波函数 $\{\psi_n(k_i)\}$ ，其中 $n$ 为能带指标。能带指标 $n$ 与FBZ内 $k_i$ 的等价点 $k_i + G_m$ 所在的第 $n$ 布里渊区相对应。



# 第一布里渊区

- 倒易点阵和14种晶体点阵是一一对应的，因此也只有14种类型的倒易点阵和14种不同形状的第一布里渊区。第一布里渊区的形状只与晶体的布拉菲点阵的几何性质有关，与晶体的化学成分、晶胞中的原子数目无关。
- 布里渊区是一个对称性原胞，它保留了相应的布拉菲点阵的点群对称性。因此第一布里渊区里依然可以划分为几个完全等同的区域。
- 对一种晶体来说，它的所有布里渊区都有同样大小的体积，利用平移对称性可以找出第一布里渊区和所有较高的布里渊区之间的全等性。

# 能带论中的3个基本假设

## ➤ Born-Oppenheimer绝热近似

- ✓ 离子的波函数与电子的位置与状态无关
- ✓ 多粒子问题 → 多电子问题

## ➤ Hartree-Fock平均场近似

- ✓ 用平均场代替电子与电子间的相互作用
- ✓ 多电子问题 → 单电子问题

## ➤ 周期场近似(periodic potential approximation)

- ✓ 单电子问题 → 单电子在周期场中运动问题

# Blöch定理

在周期场中，描述电子运动的SE为：

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

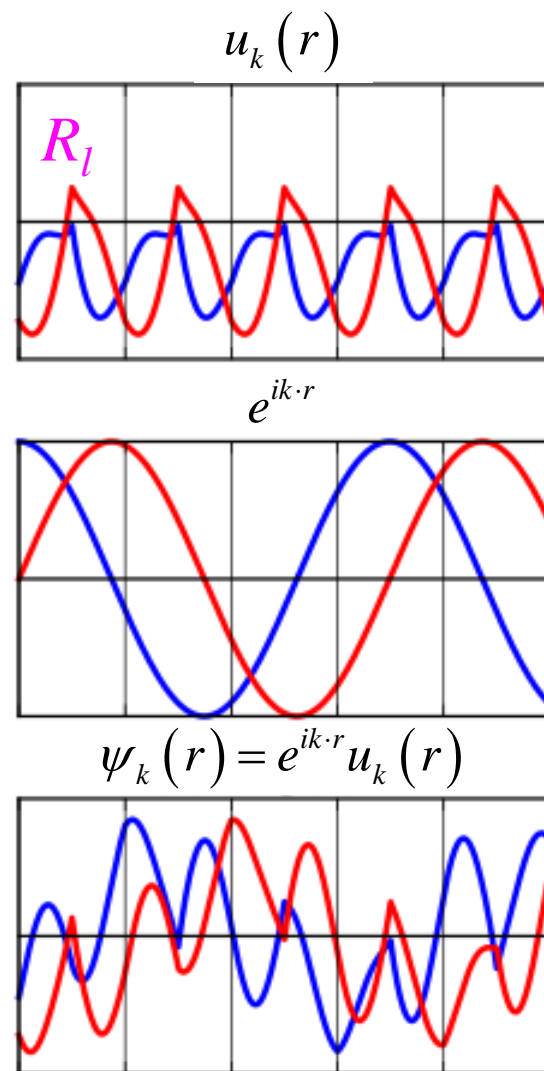
其中  $V(r) = V(r + R_l)$  为周期性势场，

$R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$  为格矢。

将Blöch函数作为方程的解：

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r)$$

其中  $u_k(r) = u_k(r + R_l)$  是以格矢  $R_l$  为周期的周期函数





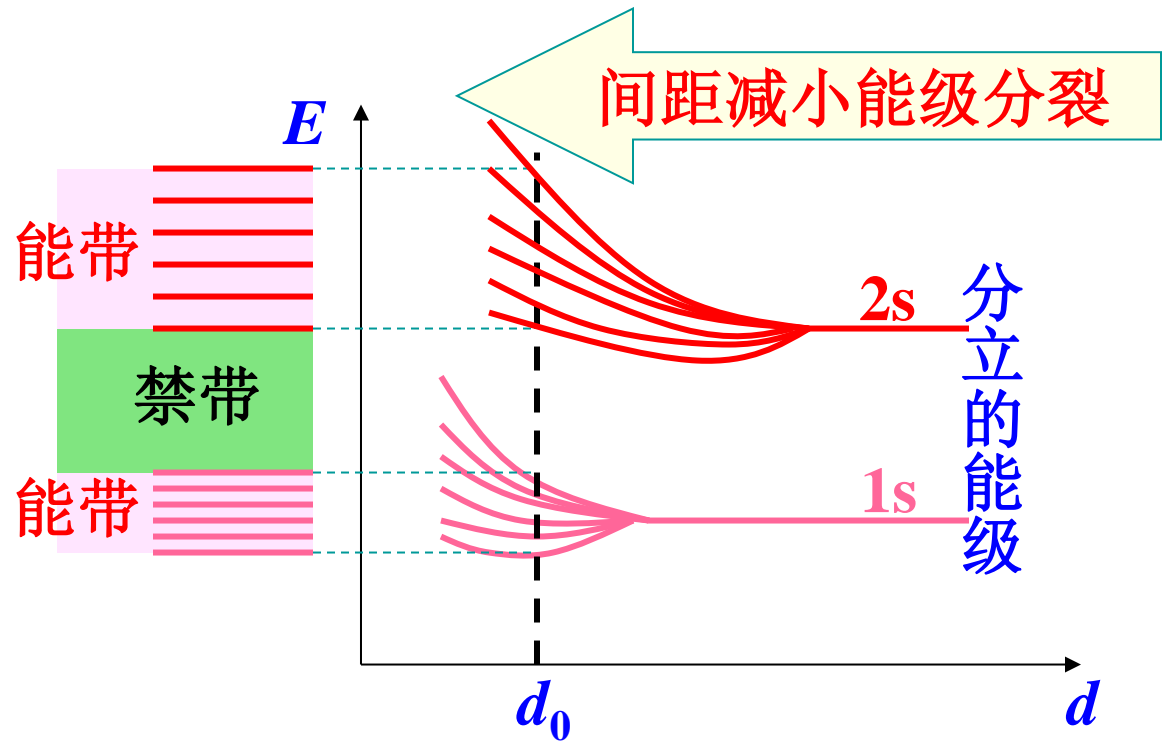
# 自由原子中的电子能级

- 多电子原子中，主量子数为 $n$ 角量子数为 $l = 0, 1, 2, \dots$ 的能级分别为  $ns, np, nd, \dots$  能级。所有 $s$ 能级都是非简并的，只有一个量子态( $l = 0, m_l = 0$ )，可容纳 2 个电子。 $p$ 能级是3度简并的( $l = 1, m_l = -1, 0, 1$ )，可容纳6个电子。 $d$ 能级是5度简并的( $l = 1, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$ )，可容纳10个电子。
- 一般来说，角量子数为  $l$  的能级是  $(2l + 1)$  度简并的，对应于每一个这样的能级有  $(2l + 1)$  个量子态，可容纳  $2(2l + 1)$  个电子。

# 晶体能带

在实际晶体中，原子中的外层电子在相邻原子的势场作用下，可以在整个晶体中作共有化运动，原来自由原子的简并能级分裂为许多和原来能级很接近的能级，形成能带。

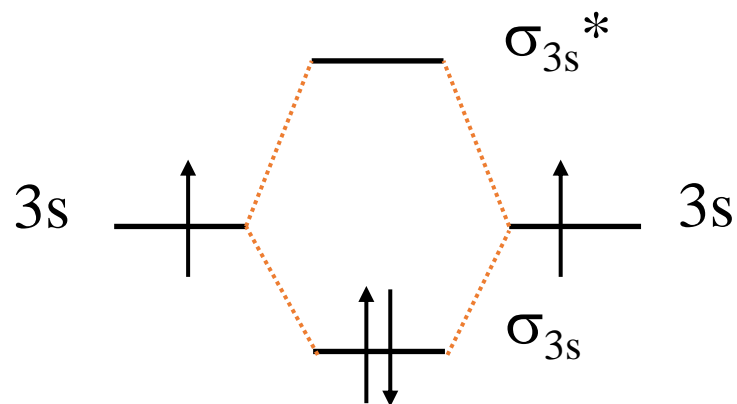
$N$  个原子组成的晶体，角量子数为  $l$  的能级对应的能带包含  $(2l + 1)N$  个能级。



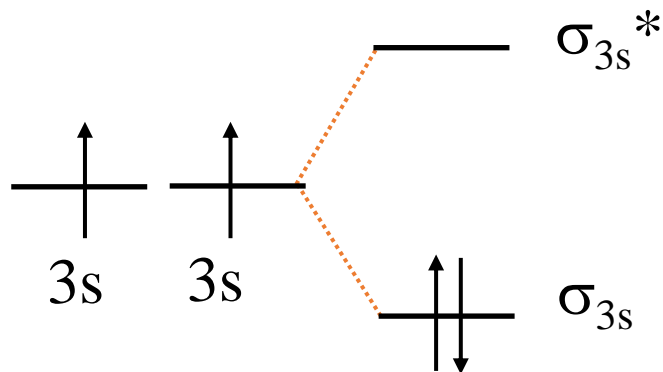
6个原子组成的晶体

# For example: 金属的能带论

Na<sub>2</sub> 分子轨道

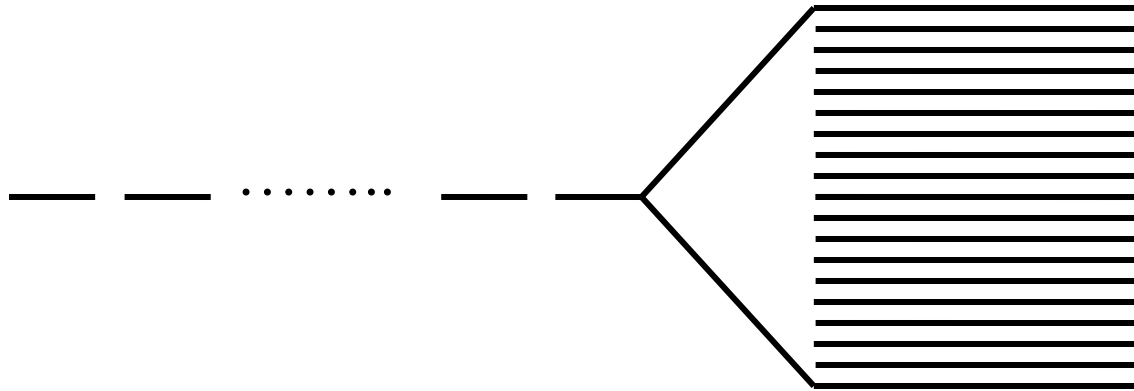


或写成

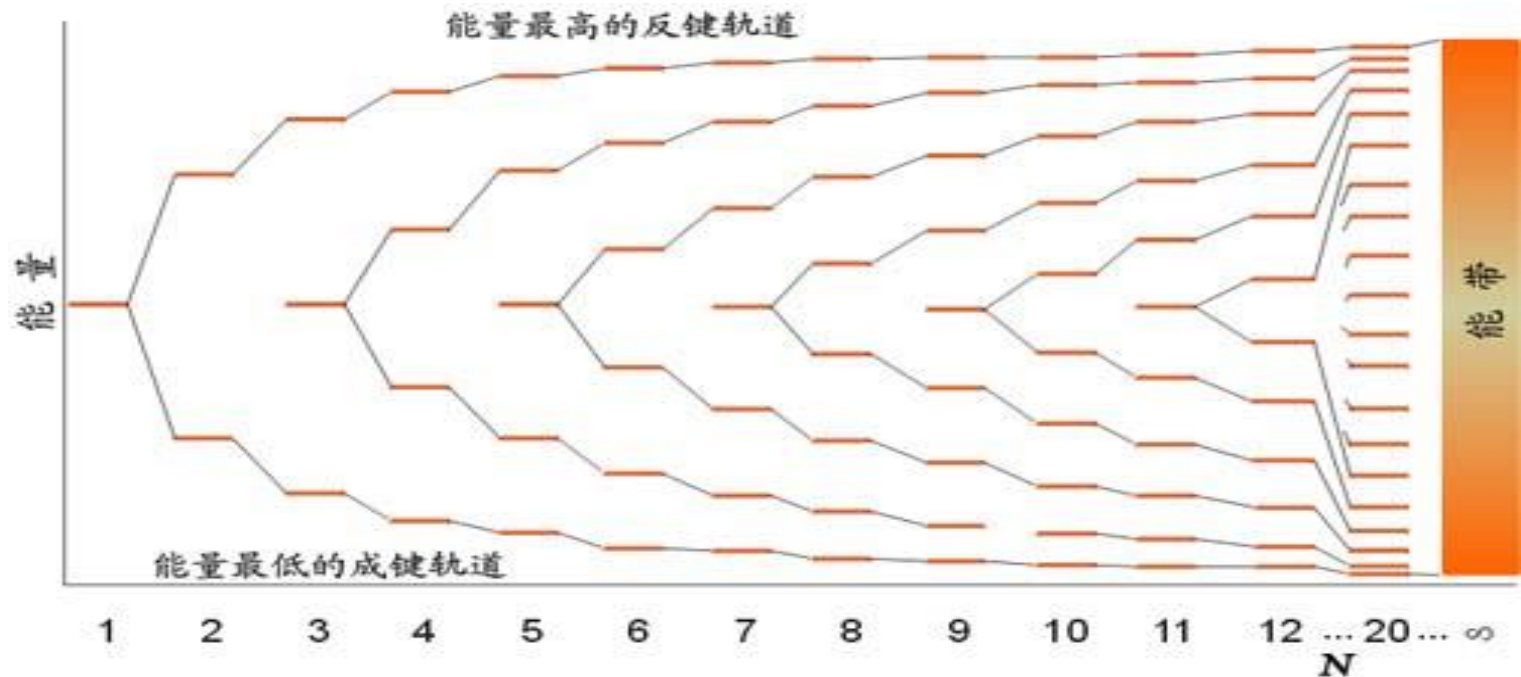


# For example: 金属的能带论

Na  $n$  个3s 轨道形成  $n$  个Na 分子轨道 —— 3s 能带



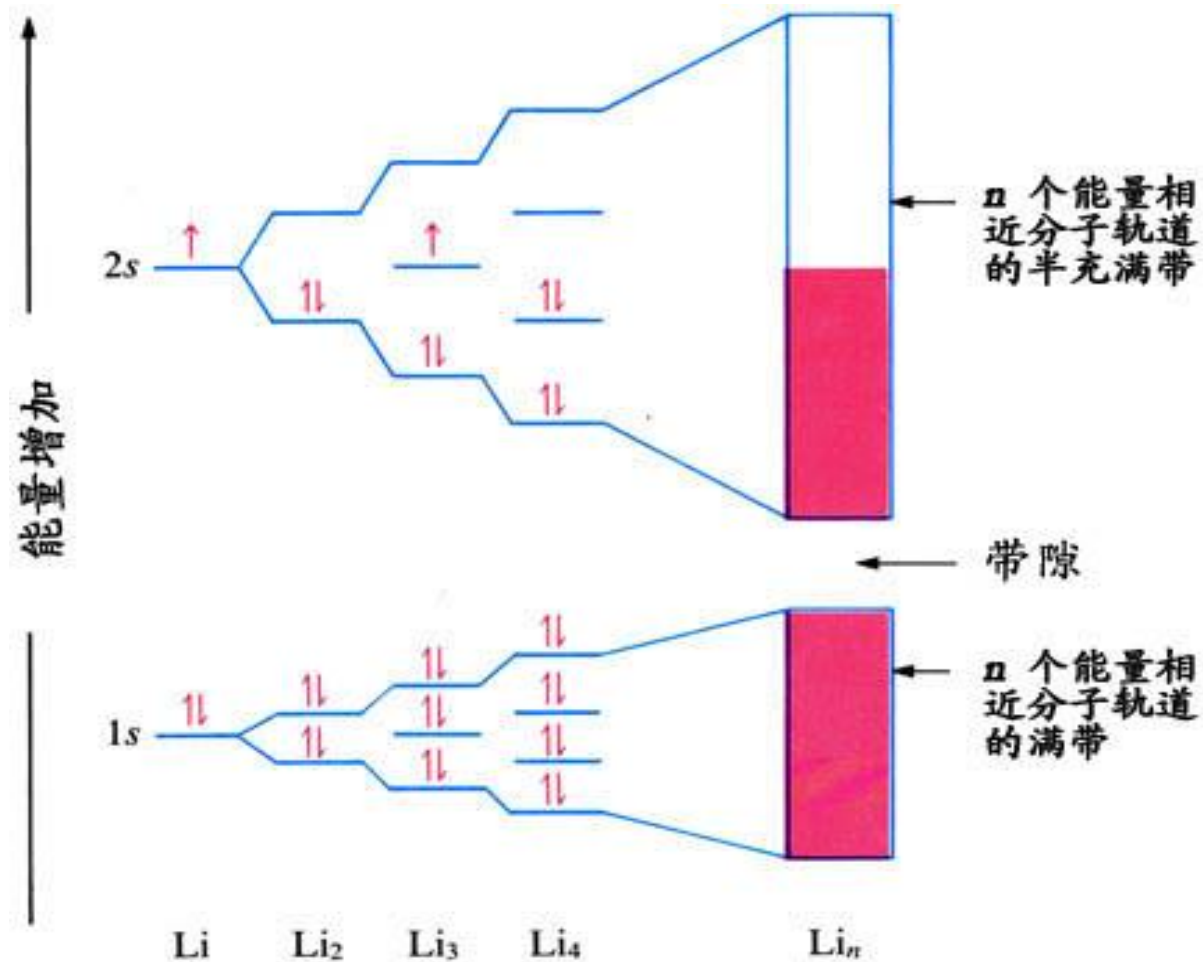
# For example: 金属的能带论



# 能带的电子填充

- 当温度接近0 K时，电子由低能级到高能级逐个填充能带。
- 原子的内层能级都被电子填满，成为满带。价电子填充的能带可能是满带，也可能不是满带。
- 有些能带相互交叠形成混合能带，交叠后的能带还可能再分裂为上下两个能带。

# 金属锂的能带结构



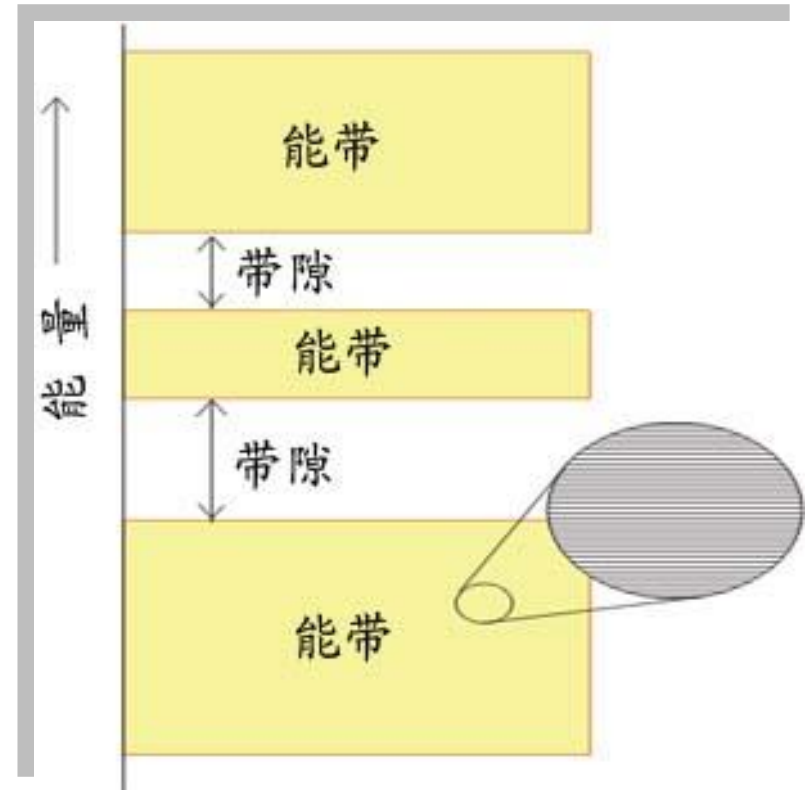
# 一些概念

**能带：**一组连续状态的能级（分子轨道）

**导带：**电子在其中能**自由运动**的能带

**价带：****最高的全充满**能带

**禁带：**能带和能带之间的区域





# 能带的电子填充

➤ **导体**：较低的能带都被电子填满，上面的能带只是部分地被电子填充。

当无外电场时，晶体中的电子速度分布对称，不引起宏观电流。

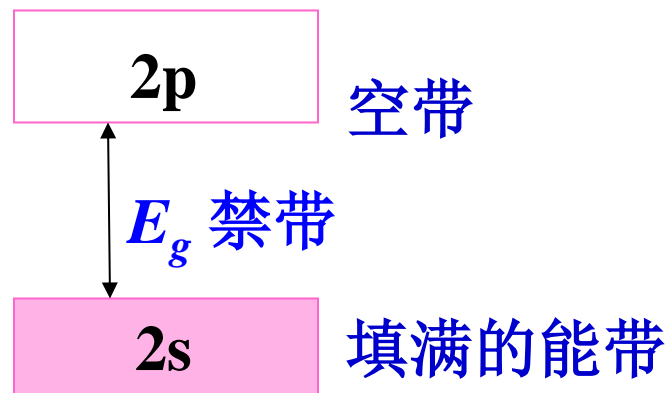


当有外电场时且电子所在的能带内有未被占据的空能级，即为非满带时，电子在非满带中能定向流动。

# 能带的电子填充

➤ **绝缘体**：完全填满的能带上面都是空带

满带和空带之间是较宽的禁带。  
除非外电场相当强，否则不能使电子获得足够的能量从满带跃迁到空带。



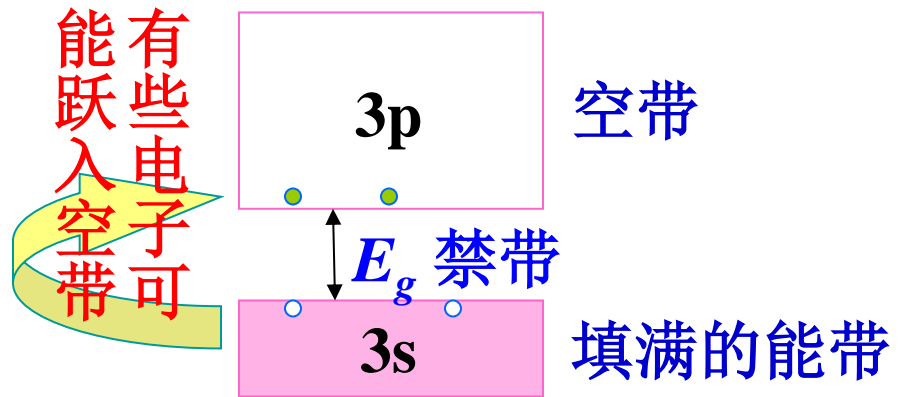
即使有外电场，也不可能改变电子速度分布的对称性，即不能引起电子的定向流动而形成电流。

金刚石是典型的绝缘体。

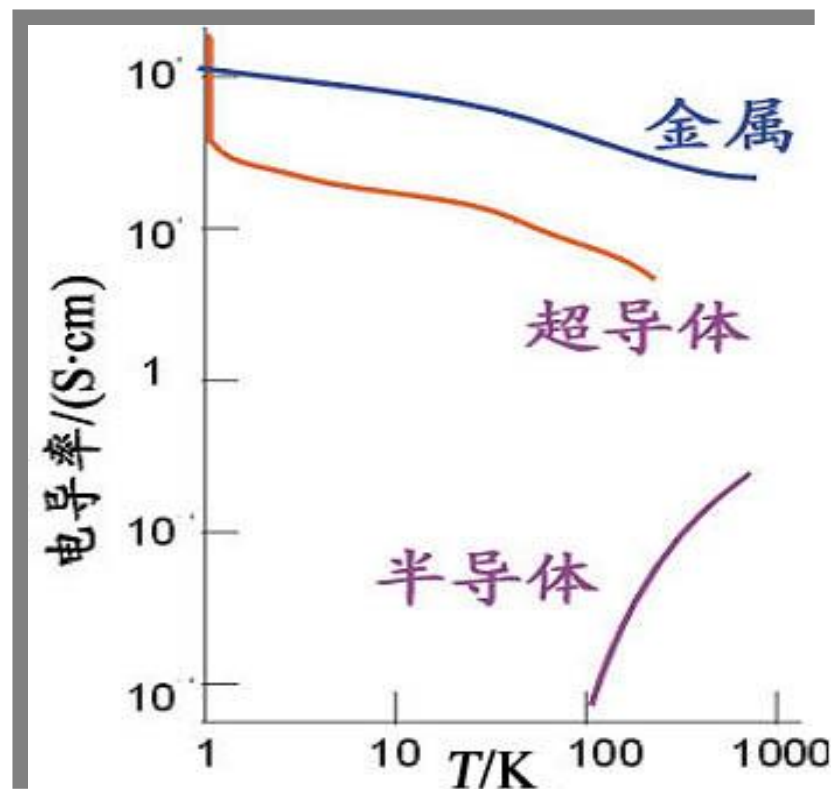
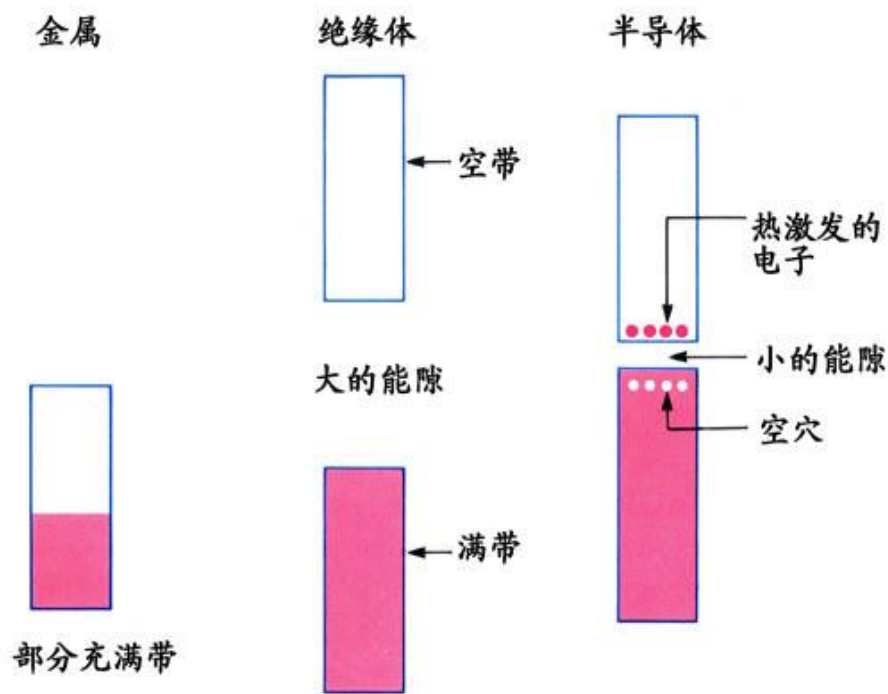
# 能带的电子填充

► 本征半导体：不含杂质的纯净半导体。

当温度接近0 K时，价带都被电子填满，价带以上的能带都是空带。因此和绝缘体一样都没有导电性。



本征半导体的禁带比绝缘体的窄很多，在常温下，少数电子经热激发可越过禁带跃迁到空带中，这时半导体就具有一定的导电性。



金属电导率随温度升高而下降

半导体电导率随温度升高而上升

# References

1. 黄昆原著，韩汝琦改编，固体物理学，高等教育出版社，**2010**。
2. 单斌，陈征征，陈蓉编，材料学的纳米尺度计算模拟：从基本原理到算法实现，华中科技大学出版社，**2015**。