

电磁学中曾给出按Drude自由电子模型导出了电导率表达式，解释了欧姆定律：

$$\sigma = \frac{ne^2\bar{l}}{2m\bar{v}}$$

这里， \bar{l} 是平均自由程，即两次碰撞之间的平均行程， \bar{v} 是平均热运动速度。

按照气体分子运动论，电子对热导率的贡献应为：

$$\kappa = \frac{1}{3}C_v\bar{v}l$$

根据经典理论，有： $E = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T$

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2}nk_B \quad \bar{v}^2 = \frac{3k_B T}{m} \quad \text{代入下式}$$

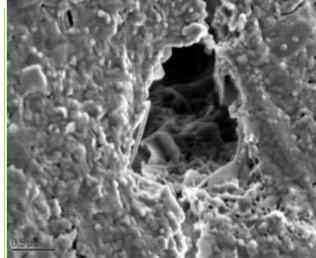
$$\text{于是：} \quad \frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\frac{1}{3} \cdot \frac{3}{2}nk_B\bar{v}l}{\frac{ne^2\bar{l}}{2m\bar{v}}} = 3\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = LT \approx \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T$$

$$L = 2.23 \times 10^{-8} \text{ Watt} \cdot \text{ohm} \cdot \text{K}^{-2} \approx \text{实验值}$$

体缺陷

当空洞的形成源于晶体生长过程中气体的聚集时，该类空洞常称之为气孔。

其他体缺陷还包括多晶材料中的晶粒间界，晶体中的包藏物、异相物等。



SEM下金属中的空洞。

按照尺度、维度可以将晶体缺陷划分为：

- > 点缺陷 (零维)：空位；间隙原子；杂质；错位.....
- > 线缺陷 (一维)：刃型位错，螺旋位错
- > 面缺陷 (二维)：小角晶界，堆垛层错
- > 体缺陷 (三维)：多晶晶粒间界，空洞，包藏物，异相物等

本征缺陷 (热缺陷)：

空位式缺陷，又称肖特基 (Schottky) 缺陷
填隙式缺陷，又称弗仑克尔 (Frenkel) 缺陷

外来缺陷：

替位式原子 (如同位素原子、杂质和掺杂原子等)
间隙式原子 (如杂质和掺杂原子)

无序缺陷：

换位式缺陷 (不同原子的偶尔换位)



包含一对肖特基缺陷的NaCl晶体

包含两个Na⁺离子填隙弗仑克尔缺陷的NaCl晶体

Schottky 缺陷浓度

$$n_s = N \exp\left(-\frac{W_s}{kT}\right)$$

Frenkel 缺陷浓度

$$n_f = (N \cdot N')^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{W_f}{2kT}\right)$$

晶格中有 n_s 个空位时，整个晶体将包含 $N+n_s$ 个格点。N个相同的原子将可以有

$$C_{N+n_s}^N = \frac{(N+n_s)!}{N!n_s!}$$

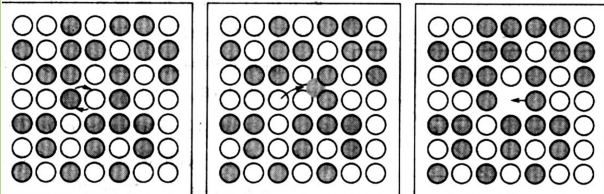
种不同的排列方式，这将使熵增加。

$$\Delta S = k_B \ln \frac{(N+n_s)!}{N!n_s!}$$

因而存在 n_s 个空位时，自由能函数将改变：

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = n_s W_s - k_B T \ln \frac{(N+n_s)!}{N!n_s!}$$

扩散的三种基本机制： Kittel 8版 p397



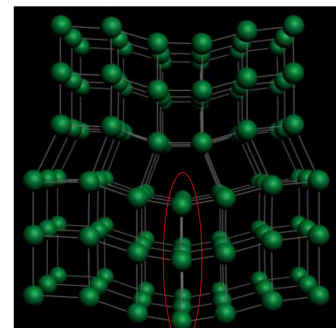
两个原子换位

通过间隙原子迁移

通过空位交换位置

Fick 第一定律 $j = -D\nabla n$

Fick 第二定律 $\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot j = \nabla \cdot (D\nabla n)$



线缺陷

刃型位错的结构。晶体中的形变可以看作是由于在y轴的下半部分插入了一片额外的原子面所产生。这个原子面的插入使下半部分晶体中的原子受到挤压，而使上半部分中的原子受到拉伸。

刃型位错示意图

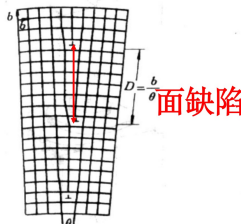


图 12-10 小角晶界

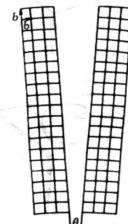


图 12-11 倾斜晶界

面缺陷

层错是指晶体原子层的堆积发生错误，如在面心立方晶体 (fcc) 中，原子层的堆积次序为...ABCABC...，如出现...ABCABABC...，就说发生了层错。

晶体的表面实际上是最常见的面缺陷。

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

其中: D_0 为常数, R 是气体常数, Q 为扩散激活能, 若以 ν 表示原子的特征振动频率, 则在 $1s$ 内而越过势垒的概率 p 为

$$p \approx \nu \exp(-\varepsilon/kT)$$

$$J_N \approx -pa^2 (dN/dx)$$

就得到 $D = \nu a^2 \exp(-\varepsilon/kT)$ 对比 $D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

因此, $D_0 = \nu a^2$, 扩散激活能 $Q = N_A \varepsilon$, N_A 为阿伏伽德罗常数.

空位式扩散

这种情况下, 格点上的扩散原子虽然不断向四邻冲击, 但只有当一个空位出现在它四周时, 它才实际有可能跃进这个空位从而移动一步, 此时的跳跃率可以写成

$$p \approx \nu \exp(-\varepsilon/kT)$$

$$p \approx \nu \exp[-(\varepsilon + W_s) / kT]$$

$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 可以得到 $D = \nu a^2 \exp[-(\varepsilon + W_s) / kT]$

$D_0 = \nu a^2$, 扩散激活能 $Q = N_A (\varepsilon + W_s)$

对于原子的自扩散和晶体中替位式杂质或缺位式杂质的自扩散, 一般可以认为是通过空位机制扩散的.

离子导电性研究是探讨晶格缺陷的重要工具

碱金属晶体着色, 然而, 可能存在的色心却可以使卤化碱晶体着色, 显现颜色是因为在原先透明的区段出现了吸收带, 迄今为止, 已经发现了20个不同的吸收带, 它们都可以用点缺陷的某些组态 (色心) 来说明.

色心的来源: (见 Kittel 8版 p400)

- 引入化学杂质
- 引入过量金属离子, 可以将晶体放在碱金属蒸气中加热后快速冷却, $NaCl$ 晶体在 Na 蒸气中加热后呈黄色, KCl 晶体在 K 蒸气中加热后呈品红色.
- X 射线或 γ 射线辐照, 中子或电子轰击.
- 电解.

螺旋位错示意图

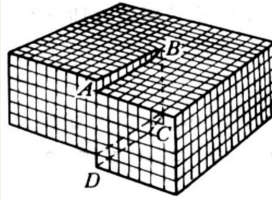


图 12-7 螺旋错和滑移

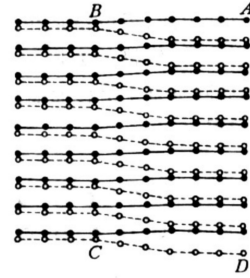
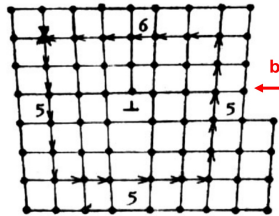
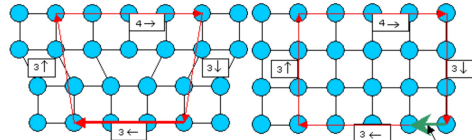


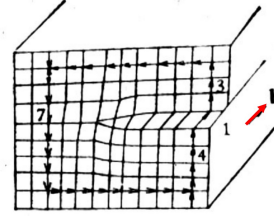
图 12-8 螺旋错原子排列图

伯格斯回路和伯格斯矢量 (Burgers)

若晶格的三个初基平移为 a 、 b 、 c , 从晶格的某一点出发, 以初基矢量为一步, 沿着初基矢量的方向逐步走去, 最后回到原来的出发点, 形成的这个闭合回路就叫伯格斯回路。若伯格斯回路所围绕的区域都是好区域, 则: $m_a + n_b + l_c = 0$, 若所围绕的区域包含有位错线, 则 $m_a + n_b + l_c = b \neq 0$, 矢量 b 就称为伯格斯矢量。

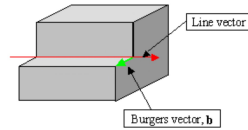


(A) 刃型位错

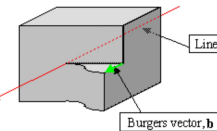


(B) 螺型位错

图 8.7 刃型和螺型位错的伯格斯回路。



刃型位错的伯格斯矢量与位错线垂直并处于滑面之内。



螺型位错的伯格斯矢量与位错线平行。

位错的性质:

1. 位错是晶体中原子排列的一种线性缺陷, 但不是几何意义上的线, 而是直径有一定宽度的通道.
2. 位错线必须在晶体内部形成闭合环, 或者终止在晶体表面 (晶粒表面), 绝不会终止在晶体内部.
3. 位错环是把晶体中已形变部分和未形变部分区别开来的分界线.
4. 位错线附近是一个应力场, 容易聚集杂质原子.

- $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ — 费米能
Fermi energy
- $k_F = \sqrt{\frac{2mE_F}{\hbar^2}}$ — 费米半径
Fermi wave vector
- $P_F = \hbar k_F$ — 费米动量
Fermi momentum
- $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ — 费米速度
Fermi velocity
- $T_F = \frac{E_F}{k_B}$ — 费米温度
Fermi temperature

$$N(E) = \frac{d}{dE} \frac{Z(E)}{V} = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \cdot E^{1/2} = CE^{1/2}$$

其中: $C = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}$

$$k_F = \left(3\pi^2 n \right)^{1/3}$$

$$u = u_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} E_F^0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} Z N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$$

当 $C_e = C_v$ 时, 有:
 $\frac{12}{5} \pi^4 N_A k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right)$

可确定出此时的温度:

$$T_c = \sqrt{\frac{5T_D^3}{24\pi^2 T_F}}$$

对于简单金属, $T_D \sim 10^2$ K,
 $T_F \sim 10^4$ K, 估算出 $T_C \sim 1$ K的

一维: $N(E) = \frac{L}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{-1/2}$ (其中 L 为晶格长度)

二维: $N(E) = \frac{S}{\pi} \frac{m}{\hbar^2}$ (其中 S 为晶格面积)

三维: $N(E) = \frac{2V}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$ (其中 V 为晶格体积)

(fcc) 晶格下的费米球半径与晶格常量 a 之间的关系如下:

$$k_F = (3\pi^2 Z_C)^{1/3} / a = \begin{cases} (3\pi^2 Z_C)^{1/3} / a, & \text{sc} \\ (6\pi^2 Z_C)^{1/3} / a, & \text{bcc} \\ (12\pi^2 Z_C)^{1/3} / a, & \text{fcc} \end{cases}$$

$$\int_0^{\infty} f(E) Q'(E) dE \approx Q(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 Q''(E_F)$$

1. E_F 的确定

$$N = \int_0^{\infty} f(E) N(E) dE \quad Q'(E) = N(E)$$

$$= \int_0^{E_F} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F) \quad N(E) = CE^{1/2}$$

$$= \int_0^{E_F^0} N(E) dE + \int_{E_F^0}^{E_F} N(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left(\frac{1}{2} CE_F^{-1/2} \right)$$

$$N \approx N + N(E_F^0)(E_F - E_F^0) + \frac{\pi^2}{12} (k_B T)^2 \frac{N(E_F^0)}{E_F^0}$$

$$\therefore E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \right]$$

$$U = \int_0^{\infty} E f(E) N(E) dE = C \int_0^{\infty} E^{3/2} f(E) dE = \int_0^{\infty} \left(\frac{2}{5} CE^{5/2} \right) f(E) dE$$

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F^0} U = U_0 \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right]$$

$$U_0 = \frac{2}{5} C (E_F^0)^{5/2} = \frac{3}{5} n E_F^0$$

2. 热容的讨论中, 有的文献习惯用克分子热容, 有的则习惯使用单位体积热容, 公式形式上是相同的, 只是使用 n 或 N_A 的差别。

自旋磁矩改变方向的电子数: $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{J} \cdot \text{T}^{-1} (\text{A} \cdot \text{m}^2)$

$$N' = \frac{1}{2} N(E_F^0) (\mu_B B)$$

而每个电子的自旋磁矩从 $-\mu_B$ 变为 $+\mu_B$ 改变了 $2\mu_B$ 所以, 产生的总磁矩为

$$M = N' \cdot 2\mu_B = N(E_F^0) \mu_B^2 B$$

$$= N(E_F^0) \mu_0 \mu_B^2 \cdot H = \chi_0 H \quad N(E_F^0) = \frac{3n}{2E_F^0}$$

所以 $\chi_0 = \frac{M}{H} = N(E_F^0) \mu_0 \mu_B^2$

$$\chi_0 = \frac{3n \mu_0 \mu_B^2}{2E_F^0}$$

称作 **Pauli 顺磁性**, 数值很小且与温度基本无关。

在 dt 时间内, 任一电子受到碰撞的概率, 或全部电子中受碰撞部分的比率为 dt/τ , τ 相当于电子相继两次散射间的平均时间。

$t+dt$ 时刻电子的平均动量

$$\mathbf{p}(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau} \right) [\mathbf{p}(t) + \mathbf{F}(t)dt]$$

一级近似下, 得到:

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \mathbf{F}(t) - \frac{\mathbf{p}(t)}{\tau}$$

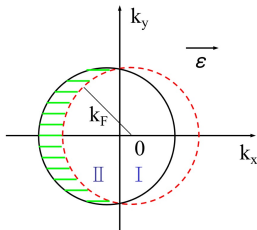
恒定电场稳态情形:

$$\mathbf{F}(t) = \frac{\mathbf{p}(t)}{\tau}$$

由此可得:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

右图中 I 和 II 是关于 $k_y - k_x$ 面对称的这两个区域的电子对电流的贡献相互抵消，只有在费米面附近未被补偿部分的电子才对传导电流有贡献，这部分电子所占的分数为



$$\frac{|\Delta k|}{k_F} = \left(\frac{e\mathcal{E}}{\hbar T_F} \right) \cdot \frac{1}{k_F} = \left(\frac{e\mathcal{E}}{m T_F} \right) \cdot \frac{1}{v_F}$$

这部分电子对电流的贡献为

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} \text{ 是费米速度}$$

$$j = \left[n \left(\frac{e\mathcal{E}}{m T_F} \right) \cdot \frac{1}{v_F} \right] e v_F = \frac{ne^2 T_F}{m} \cdot \mathcal{E}$$

例如: $\mathcal{E} = 10^4 \text{ V/m}, \tau \approx 10^{-14} \text{ s}$ 时, $\Delta k \approx 10^{-5} k_F$

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e v \bar{l}$$

但需引用:

$$C_e = \frac{\pi^2}{2} N_A k_B \left(\frac{T}{T_F} \right) \quad \text{和} \quad E_F^0 = \frac{1}{2} m v_F^2$$

电子热导率:

$$\kappa_e = \frac{\pi^2}{3} \frac{n k_B^2 T}{m v_F^2} \cdot v_F \cdot \bar{l} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3m} \frac{\bar{l}}{T_F} \quad (\bar{l} = v_F \cdot \tau)$$

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T}{3m} \frac{\tau}{T_F} \cdot \frac{1}{n e^2 \tau} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = L T$$

实验表明: **Wiedemann-Franz** 定律仅在 $T \gg T_D$ 范围成立, 而在中间温度和低温范围, 实验上测得许多金属的 L 数值与温度有关, 这是因为电导和热导中电子的弛豫过程往往是不同的:

在电场作用下, k 空间中的电子整体发生移动, 同时电子被散射, 两者达到平衡而产生一定电流。

热导过程则不同, 它可以没有电流, 电子仍保持对称分布, 只是相同数目的“热”和“冷”电子向相反方向输运, 产生热流。

$$\therefore j_x = n(-e)v_x \quad \therefore E_H = -\frac{1}{ne} j_x B$$

定义: $R_H = -\frac{1}{ne}$ 为 **霍尔系数** (*Hall coefficient*)

霍尔电场与电流密度和磁场强度乘积成正比, 其比例系数为霍尔系数。所以 **霍尔效应成为测量晶体电子浓度的权威方法**。对于正电荷和负电荷, Hall 系数符号不同。

因此, **Hall 系数也成为测定载流子类型的标准方法**, 在了解到晶体电子的特征后, 正电荷的存在已经可以理解。

- 电子比热 C_e 的温度依赖与量级
- 金属热导率和电导率的温度依赖与量级, **Wiedemann-Franz** 定律的解释
- 电子磁化率与温度无关。

失败之处: **热功率等参数**

霍尔系数 **费米面的形状**

金属的磁阻 **非金属材料**

从以上讨论中, 可以看到能带论是在三个近似下完成的:

Born - Oppenheimer 绝热近似:

Hatree - Fock 平均场近似

周期场近似(Periodic potential approximation):

每个电子都在完全相同的严格周期性势场中运动, 因此每个电子的运动都可以单独考虑。

需要指出的是:

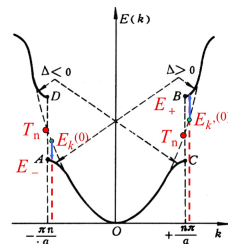
在固体物理中, 能带论是从周期性势场中推导出来的, 这是由于人们对固体性质的研究首先是从晶态固体开始的。而周期性势场的引入也使问题得以简化, 从而使理论研究工作容易进行。所以, 晶态固体一直是固体物理的主要研究对象。然而, **周期性势场并不是电子具有能带结构的必要条件**, 现已证实, 在非晶态中, 电子同样有能带结构。

电子能带的形成是由于当原子与原子结合成固体时, 原子之间存在相互作用的结果, 而并不取决于原子聚集在一起是晶态还是非晶态, 即原子的排列是否具有平移对称性并不是形成能带的必要条件。

从以上的分析说明, **由于周期场的微扰, $E(k)$ 函数将在布里渊区边界 $k = \pm n\pi/a$ 处出现不连续, 能量的突变为**

$$E_g = E_+ - E_- = 2|U_n|$$

这个能量突变称为能隙, 即禁带宽度, 这是周期场作用的结果。而在 **离布里渊区边界较远处, 电子的能量近似等于自由电子的能量, 且是 k 的连续函数**, 这时周期场对电子运动的影响很小, 电子的运动性质与自由电子基本相同。



$$E(k) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{R_s = \text{近邻}} J(R_s) \exp(-ik \cdot R_s)$$

$$\sum_m a_m [\varepsilon_i + U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = E \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$$

$$\sum_m a_m \left\{ \varepsilon_i \delta_{nm} + \int \varphi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) [U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) d\mathbf{r} \right\} = E a_n$$

$$\int \varphi_i^* [\xi - (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi = -J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)$$

$$E - \varepsilon_i = -\sum_m J(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) e^{-ik \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)}$$

$$= -\sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s} \quad \mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$$

由于上式与 n 或 m 都无关，这表明，这种形式的解对所有联立方程组都化为同一条件。上式确定了这种形式解所对应的能量本征值。

于是，对于一个确定的 \mathbf{k} ，电子运动的波函数为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{ik \cdot \mathbf{R}_m} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad C = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

容易验证 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为 Bloch 函数

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} \left[\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{-ik \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

相应的能量本征值为

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_j - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-ik \cdot \mathbf{R}_s}$$

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad h_1, h_2, h_3 = \text{整数}$$

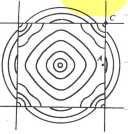
由此可知，在简约区中，波矢 \mathbf{k} 共有 N 个准连续的取值，即可得 N 个电子的本征态 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 对应于 N 个准连续的 \mathbf{k} 值。这样， $E(\mathbf{k})$ 将形成一个准连续的能带。

以上论述说明，形成固体时，一个原子能级将展宽为一个相应的能带，其 Bloch 函数是各格点上原子波函数 $\varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的线性组合。这是紧束缚近似给出的最有用的结论！

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \text{近邻}} J(\mathbf{R}_s) \exp(-ik \cdot \mathbf{R}_s)$$

$$J_0 = - \int |\varphi_i(\xi)|^2 [U(\xi) - V(\xi)] d\xi$$

修正为近自由电子模型费米面的依据：



受周期场的微弱影响，近自由电子的等能面偏离自由电子的球形，并受到布里渊区界面影响

- 电子的能量只在布里渊区边界附近偏离自由电子能量，在布里渊区边界产生能隙。等能面在布里渊区边界附近发生畸变，形成向外突出的凸包；
- 等能面几乎总是与布里渊区边界垂直相交；
- 费米面所包围的总体积仅依赖于电子浓度，而不取决于电子与晶格相互作用的细节；
- 周期场的影响使费米面上的尖锐角圆滑化。

6.5 由相同原子组成的一维原子链，每个原胞中有两个原子，原胞长度为 a ，原胞内两个原子的相对距离为 b ：
 (1) 根据紧束缚近似，只计入近邻相互作用，写出原子 s 态相对应的晶体波函数的形式。
 (2) 求出相应能带的 $E(\mathbf{k})$ 函数。

(1) 本题为相同原子组成的一维复式格子，设第一套原子格点位置为 x_n ，则第二套原子格点位置为 $(x_n + b)$ 。

$$\text{第一套原子的布洛赫波函数为：} \psi_{k,1}^s = c \sum_n e^{ikx_n} \phi_s(x - x_n). \quad (1)$$

$$\text{第二套原子的布洛赫波函数为：} \psi_{k,2}^s = c \sum_n e^{ik(x_n+b)} \phi_s(x - x_n - b). \quad (2)$$

因此，晶体电子波函数为

$$\Psi_k^s(x) = A \psi_{k,1}^s(x) + B \psi_{k,2}^s(x) \quad (3)$$

(2) 求出相应能带的 $E(\mathbf{k})$ 函数。

(2) 晶体单电子薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi_k^s(x) = E \Psi_k^s(x) \quad (4)$$

将 (3) 式代入 (4) 式，对 (4) 式两边分别左乘 $\psi_{k,1}^s(x)^*$ 和 $\psi_{k,2}^s(x)^*$ 并在全空间积分，并记

$$\psi_{k,1}^s(x) \equiv |1\rangle, \quad \psi_{k,2}^s(x) \equiv |2\rangle$$

可得

$$\Psi_k^s(x) = A \psi_{k,1}^s(x) + B \psi_{k,2}^s(x)$$

$$\langle 1|H|1\rangle - E \langle 1|1\rangle A + \langle 1|H|2\rangle - E \langle 1|2\rangle B = 0 \quad (5a)$$

$$\langle 2|H|1\rangle - E \langle 2|1\rangle A + \langle 2|H|2\rangle - E \langle 2|2\rangle B = 0 \quad (5b)$$

上式关于 A 和 B 的线性奇次方程组有非零解的条件是对应系数行列式为零 (所谓的久期方程)，即：

$$\begin{vmatrix} \langle 1|H|1\rangle - E \langle 1|1\rangle & \langle 1|H|2\rangle - E \langle 1|2\rangle \\ \langle 2|H|1\rangle - E \langle 2|1\rangle & \langle 2|H|2\rangle - E \langle 2|2\rangle \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

$$\begin{vmatrix} \langle 1|H|1\rangle - E |c|^2 & \langle 1|H|2\rangle \\ \langle 2|H|1\rangle & \langle 2|H|2\rangle - E |c|^2 \end{vmatrix} = 0$$

考虑最近邻相互作用，取 $x_n' = x_n$

$$\langle 1|H|1\rangle = |c|^2 \sum_n \int \varphi_s^*(x - x_n) H \varphi_s(x - x_n) dx$$

$$\langle 1|H|1\rangle = |c|^2 \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x) dx \quad \text{因为同一原胞两原子相同，同理有：}$$

$$\langle 2|H|2\rangle = |c|^2 \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x) dx$$

只计入近邻相互作用， x_n 近邻为 $x_{n-1} + b$ 和 $x_n + b$ 处的原子，取 $x_n' = x_{n-1}$ 和 $x_n' = x_n$

$$\langle 1|H|2\rangle = |c|^2 e^{ikb} \sum_n \int \varphi_s^*(x - x_n) H \varphi_s(x - x_n - b) dx + |c|^2 e^{ik(b-a)} \sum_n \int \varphi_s^*(x - x_n) H \varphi_s(x - x_{n-1} - b) dx$$

$$= |c|^2 e^{ikb} \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x - b) dx + |c|^2 e^{ik(b-a)} \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x + a - b) dx$$

$$\text{令} \quad a_1 = \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x - b) dx \quad a_2 = \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x + a - b) dx$$

$$\langle 1|H|2\rangle = |c|^2 e^{ikb} a_1 + |c|^2 e^{ik(b-a)} a_2$$

因为

$$a_1 = \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x - b) dx \quad a_2 = \sum_n \int \varphi_s^*(x) H \varphi_s(x + a - b) dx$$

且 s 态波函数为实函数 $\varphi_s^*(x) = \varphi_s(x)$

所以 $a_1^* = a_1 \quad a_2^* = a_2$

$$\text{因此} \quad E = \beta \pm [a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \cos ka]^{\frac{1}{2}}$$

$$U(x) = U_0 + \sum_{n \neq 0} U_n \exp\left(i \frac{2\pi n x}{a}\right)$$

$$U_n = \frac{1}{L} \int_0^L U(x) \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right) dx$$

$$V_n = \frac{1}{V_0} \int_{\text{cell}} V(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_n \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

(2) $|E_k^{(0)} - E_k^{(0)}| \ll |U_n|$
 这表示 k 和 k' 很接近布里渊区边界的情况，将 E_{\pm} 展开得

$$E_{\pm} \approx \frac{1}{2} \left[E_k^{(0)} + E_{k'}^{(0)} \pm \sqrt{4|U_n|^2 + \left(E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)} \right)^2} \right]$$

由 $E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 (1-\Delta)^2 = T_n (1-\Delta)^2$
 和 $E_{k'}^{(0)} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2 (1+\Delta)^2 = T_n (1+\Delta)^2$

补充：按照量子力学一般微扰理论的结果，本征值的一、二级修正项为：

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta U | k \rangle$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta U | k \rangle \langle k | \Delta U | k' \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}}$$

波函数的一级修正为：

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta U | k \rangle}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}$$

$$\Delta U = U(x) - U_0$$

于是，求得电子的能量为

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

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{2m|U_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k + \frac{2\pi n}{a} \right)^2}$$

电子波函数为

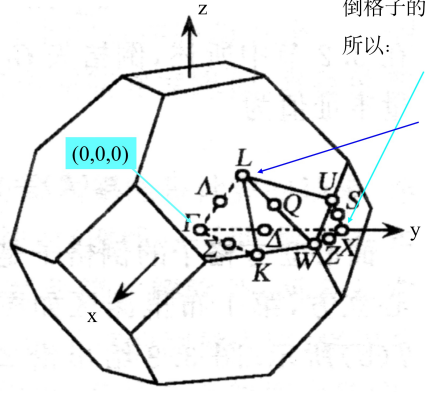
$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = \psi_k^{(0)} + \sum_{k' \neq k} \frac{H'_{kk'}}{E_k^{(0)} - E_{k'}^{(0)}} \psi_{k'}^{(0)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{2mU_n \exp(i2\pi n x/a)}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 (k + 2\pi n/a)^2} \right]$$

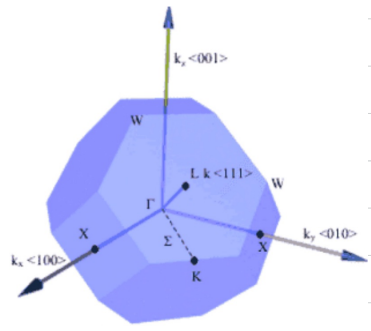
$$k' = k + \frac{2\pi n}{a}$$

面心立方晶体的第一布里渊区：如果 fcc 的晶格常数为 a ，则其倒格子的晶格常数为 $\frac{4\pi}{a}$

所以：
 $X: \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0 \right)$
 $L: \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$



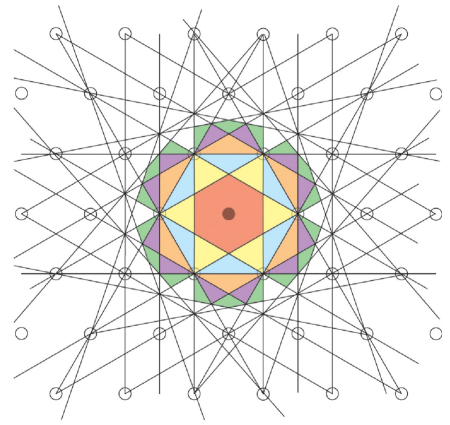
$\Lambda: [111]$
 $\Sigma: [110]$
 $\Delta: [100]$



6.7 对原子间距为 a 的由同种原子构成的二维密堆积结构，

- (1) 画出前 3 个布里渊区；
- (2) 求出每原子有一个自由电子时的费米波矢；
- (3) 给出第一布里渊区内接圆的半径；
- (4) 求出内接圆为费米圆时每原子的平均自由电子数；
- (5) 平均每原子有两个自由电子时，在简约布里渊区中画出费米圆的图形。

(1)



- (2) 求出每原子有一个自由电子时的费米波长;
 (3) 给出第一布里渊区内接圆的半径;
 (4) 求出内接圆为费米圆时每原子的平均自由电子数;
 (5) 平均每原子有两个自由电子时, 在简约布里渊区中画出费米圆的图形。

(2) 晶格常数为a, 倒空间基矢 $b = 2\pi \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$

倒空间第一布里渊区面积与倒格子原胞大小相等

$$\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot b^2 = \frac{8\sqrt{3}\pi^2}{3a^2}$$

(3) 内接圆半径为倒格子基矢的一半

$$r = \frac{b}{2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

设有N个原子, 则K空间态密度

$$\rho(k) = \frac{N}{\Omega} = \frac{3Na^2}{8\sqrt{3}\pi^2}$$

$$\frac{S}{(2\pi)^2} \pi k^2 = N$$

$$S = N \cdot 2 \cdot \frac{\pi a^2}{4} = \frac{N\pi a^2}{2}$$

第一布里渊区面积 $2N\pi$

因为 $N = 2\rho(k) \cdot \pi k_F^2$

因此 $k_F = \left[\frac{N}{2\rho(k)} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{4\pi}{\sqrt{3}a^2} \right]^{\frac{1}{2}}$

- (4) 求出内接圆为费米圆时每原子的平均自由电子数;
 (5) 平均每原子有两个自由电子时, 在简约布里渊区中画出费米圆的图形

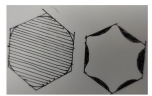
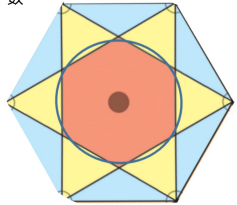
(4) 设平均自由电子数为 \bar{n} , N个原子共包含自由电子数

$$\bar{n}N = \rho(k) \times 2\pi k_F^2 = \rho(k) \times 2\pi \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right)^2$$

$$\bar{n} = \frac{\pi}{\sqrt{3}}$$

(5) $\bar{n} = 2$

$$\bar{n}N = 2N = \rho(k) \times 2\pi k_F^2$$



$$k_F = \left[\frac{2N}{2\pi\rho(k)} \right]^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8\pi}{\sqrt{3}a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 1.05r$$

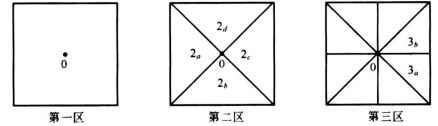
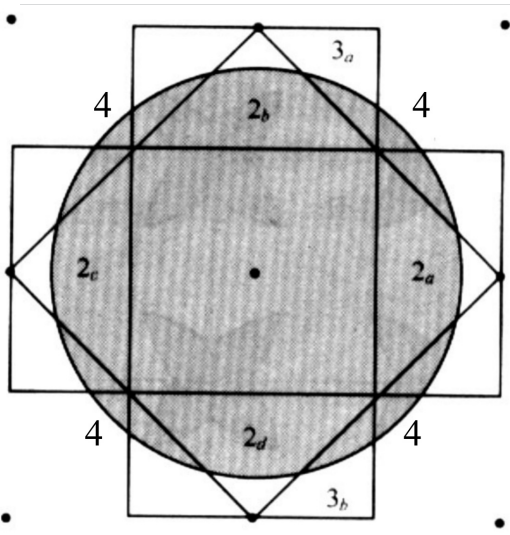


图7 第一、二、三布里渊区在约化能区图式中的描述。选取恰当的倒格矢, 通过平移将图6中第二布里渊区的各个组成部分汇集成一个正方形。应该指出, 对于一个区的不同分片需要选用不同的G。

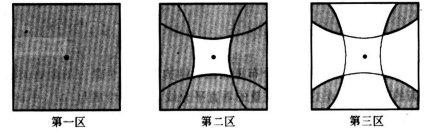


图8 图6中的自由电子费米面以约化能区图式表示的情况。图中阴影面积表示被占据的电子态。费米面的有些部分落在第二、第三和第四布里渊区内。第四布里渊区没有给出。第一布里渊区的状态被全部占据。

证明: 在一般情况下, 等能面与布里渊区边界面垂直相交

在 k 空间中, $E_n(\mathbf{k})$ 具有反演对称性, $E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = - \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{-\mathbf{k}}$$

又由于 $E_n(\mathbf{k})$ 的平移对称性, $E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} \pm \mathbf{G}_n)$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k} \pm \mathbf{G}_n}$$

在布里渊区边界面附近, 将 \mathbf{k} 分解为 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\perp}$, 由于布里渊区边界面是倒格矢的垂直平分面, 所以, 在布里渊区边界面上, 有

$$\mathbf{k}_{\perp} = \pm \frac{1}{2} \mathbf{G}_n$$

沿布里渊区边界面的法线方向上,

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_n} = - \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{-\frac{1}{2}\mathbf{G}_n}$$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = - \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{-\mathbf{k}}$$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_n} = \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{-\frac{1}{2}\mathbf{G}_n}$$

$$\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\mathbf{k} \pm \mathbf{G}_n}$$

$$\therefore \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_n} = - \left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_n} = 0$$

如果沿一个边界面的法线方向上处处都有 $\left. \frac{\partial E_n}{\partial k} \right|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_n} = 0$

则与该边界面相交的等能面必与此边界面垂直。

5. 一维周期场中电子运动的近自由电子近似

所谓近自由电子近似就是：假定周期场起伏较小，作为零级近似可用势场的平均值 \bar{V} 来代替 $V(x)$ ，将周期起伏 $[V(x) - \bar{V}]$ 作为微扰来处理。

零级近似的波动方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi^0 + \bar{V} \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (4.7)$$

其解为恒定场 \bar{V} 中自由粒子的解：

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \quad (4.8)$$

其中晶格长度 $L = Na$ ， N 为原胞的数目， a 是晶格常量（原子间距）。由周期性边界条件可得 k 取值为

$$k = \frac{l}{Na} (2\pi) \quad (l \in \mathbf{Z}) \quad (4.9)$$

波函数满足正交归一化条件。正是由于零级近似下的解为自由电子，所以称为近自由电子近似。

在一般微扰理论（无简并）下，本征值的一级和二级修正为

$$E_k^{(1)} = \langle k | \Delta V | k \rangle = 0$$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle \langle k | \Delta V | k' \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0}$$

波函数的一级修正为

$$\psi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{\langle k' | \Delta V | k \rangle}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0$$

可以证明

$$\langle k' | \Delta V | k \rangle = \langle k' | V(x) | k \rangle = \begin{cases} \frac{1}{a} \int_0^a e^{-i2\pi \frac{x}{a}} \xi V(\xi) d\xi = V_n, & k' = k + \frac{n}{a} 2\pi \\ 0, & \text{其他} \end{cases}$$

对于接近 $-\frac{n\pi}{a}$ 的 k 状态，应该采用简并微扰论处理：

$$k = -\frac{n\pi}{a} (1 - \Delta), \quad \Delta \ll 1$$

在周期场的微扰作用下，最主要的影响是掺入了和它能量接近的状态：

$$k = \frac{n\pi}{a} (1 + \Delta), \quad \Delta \ll 1$$

采取近似处理方法，忽略所有其他掺入的状态，将波函数写成

$$\psi = a\psi_{k'}^0 + b\psi_k^0$$

其中 $\psi_{k'}^0, \psi_k^0$ 满足 (4.7) 式，对应的本征值为 $E_{k'}^0, E_k^0$ 。由 (4.7) 式和波动方程

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

可解出本征值

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \left[(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (4.10)$$

现在分两种情况讨论：

(1) $|E_k^0 - E_{k'}^0| \gg |V_n|$ ，即状态 k 离 $-\frac{n\pi}{a}$ 较远

7. 一维情况下如何将波函数表示成简约波矢形式

简约波矢 \bar{k} 取值限定在第一布里渊区内，它与自由粒子波矢 k 之间的关系为

$$k = \frac{2\pi}{a} m + \bar{k} \quad (m \in \mathbf{Z}) \quad (4.13)$$

在这种情况下，波函数的变化为

$$e^{ikx} \times (\text{周期函数}) \rightarrow e^{i\bar{k}x} \left[e^{i\frac{2\pi}{a} mx} \times (\text{周期函数}) \right]$$

例如零级近似波函数：

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = e^{i\bar{k}x} \left[\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi}{a} mx} \right] \quad (4.14)$$

在用简约波矢表示一个状态或解时，需要指出是属于哪一个能带。

此时和 k' 态能量还有较大的差别，将 (4.10) 式按 $|V_n|/(E_k^0 - E_{k'}^0)$ 展开，取一级近似得到

$$E_{\pm} = \begin{cases} E_k^0 + \frac{|V_n|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \\ E_{k'}^0 - \frac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \end{cases} \quad (4.11)$$

其中假定了 $\Delta > 0$ (即 $E_k^0 > E_{k'}^0$)。由上式可以看出，相互影响的结果使得原来能量较高的 k' 态提高，原来能量较低的 k 态下压，这是量子力学中的普遍结果，称为能级间的“排斥作用”。

(2) $|E_k^0 - E_{k'}^0| \ll |V_n|$ ，即 k 很接近 $-\frac{n\pi}{a}$

将 (4.10) 式按 $(E_k^0 - E_{k'}^0)/|V_n|$ 展开到 $\frac{1}{a}$ 级，并利用 k, Δ 间关系式得到

$$E_{\pm} = \begin{cases} \bar{V} + T_n + |V_n| + \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} + 1 \right) \\ \bar{V} + T_n - |V_n| - \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \end{cases} \quad (4.12)$$

其中 T_n 表示在 k 为 $\frac{n\pi}{a}$ 时的动能

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

当 $\Delta \rightarrow 0$ 时， E_{\pm} 分别以抛物线方式趋于 $\bar{V} + T_n \pm |V_n|$ 。

6. 能带和能隙

由于周期势场的影响， $E(k)$ 函数将在 $k = \frac{\pi}{a}$ 处断开，能量的突变为 $2|V_n|$ 。根据 (4.9) 式，对于每一个 l ，有一个量子态，其能量可以从 $E(k)$ 图上找出，把所有量子态的能级都画出来。当 N 很大时， k 取值十分密集，相应的能级也十分密集，因此有时称之为准连续的。

准连续的能级分裂为一系列的带 $1, 2, 3, \dots$ ，它们分别对应于第一布里渊区、第二布里渊区、第三布里渊区等，这些带称之为能带。属于一个布里渊区的能级构成一个能带，不同的布里渊区对应不同的能带。在一个能带中的能级是准连续的。

各带间的间隔称之为能隙，能隙中不存在能级。各能隙的宽度直接对应于 $E(k)$ 图线在 $k = \frac{\pi}{a}$ 处的间断值 $2|V_1|, 2|V_2|, 2|V_3|, \dots$ 。

周期场中运动的电子能级形成能带是能带论最基本的结果之一。每个能带所对应 k 的取值范围为布里渊区的宽度，如一维情况为 $2\pi/a$ ，各能带所包含 k

的取值数目为晶格中的原胞数 N 的 2 倍。即不同的布里渊区对应不同的能带，每个布里渊区的体积相等，等于倒格子原胞的体积，考虑到自旋，每个能带中包含 $2N$ 个量子态。

8. 三维周期场中电子运动的近自由电子近似

和一维情况类似，现简要说明如下。

波动方程为

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

其中

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

$$\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

作为零级近似，用平均场 \bar{V} 代替 $V(\mathbf{r})$ ，则波函数可以取波矢为 \mathbf{k} 的平面波：

$$\psi_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

相应的本征值为 $E_{\mathbf{k}}^0 = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，由周期性边界条件知， \mathbf{k} 取值为

$$\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \mathbf{b}_3$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4.21)$$

$U(\mathbf{r})$ 为周期性势场, 它是各格点原子势场之和。

将 $U(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 看成微扰, 微扰以后的状态是 N 个简并态的线性组合, 即

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_m a_m \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (4.22)$$

对于每一个确定的 \mathbf{k} , 周期场中运动的解和本征值为

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_m} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (4.23)$$

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - \sum_s J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} \quad (4.24)$$

N 为原胞数, $\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m$ 。

只保留到近邻项, 略去其他项, 可得

$$E(\mathbf{k}) = \varepsilon_i - J_0 - \sum_{\mathbf{R}_s = \mathbf{n}} J(\mathbf{R}_s) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_s} \quad (4.25)$$

其中 J_0 对应于 $\mathbf{R}_s = 0$ 的积分。每一个 \mathbf{k} 对应于一个能量本征值 (一个能级), 对应于准连续的 N 个 \mathbf{k} 形成一准连续的能带。形成固体时原子态将形成一相应的能带。如在简单立方晶格中原子 s 态的能级 ε_s 展宽成 $12J_1$ 的能带。

思考: 如何计算能带宽度?

对于简单立方、面心立方和体心立方晶格中的原子 s 态形成的能带分别为

$$\text{sc: } E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad \text{带宽: } 12J_1$$

$$\text{fcc: } E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 4J_1 \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} \right) \quad \text{带宽: } 24J_1$$

$$\text{bcc: } E(\mathbf{k}) = \varepsilon_s - J_0 - 8J_1 \left(\cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right) \quad \text{带宽: } 16J_1$$

一般地, 当晶格具有对称中心时, (4.25) 式中的求和中, 每一对取向相反的最邻近格点的贡献为 $-2J_1 \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})$, 其中 \mathbf{a} 是连接最近邻格点的矢量。能带宽度为 $2ZJ_1$, Z 为晶格的配位数。

它是 \mathbf{k} 空间均匀分布的点, “密度”为 $\frac{V}{(2\pi)^3}$ 。

能量的一级修正为零, 波函数的一级修正和本征值的二级修正为

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0} \psi_{\mathbf{k}'}^0 \quad (4.15)$$

$$E_{\mathbf{k}}^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle^2}{E_{\mathbf{k}}^0 - E_{\mathbf{k}'}^0} \quad (4.16)$$

其中矩阵元

$$\langle \mathbf{k}' | \Delta V | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{v_0} \int_{\text{原胞}} e^{-i\mathbf{G}_n \cdot \boldsymbol{\xi}} V(\boldsymbol{\xi}) d\boldsymbol{\xi} = V_n \quad (4.17)$$

$$V(\mathbf{r}) = \sum_n V_n e^{i\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}}$$

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3 = \mathbf{G}_n \quad (\text{倒格子矢量}) \quad (4.18)$$

对于三维情形, 非简并微扰不适用的条件 (发散条件) 为

$$|\mathbf{k}'|^2 = |\mathbf{k} + \mathbf{G}_n|^2 \quad \text{或} \quad \mathbf{G}_n \cdot \left(\mathbf{k} + \frac{1}{2} \mathbf{G}_n \right) = 0 \quad (4.19)$$

三维情况的近自由电子近似, 对于“一般的 \mathbf{k} ” (取值不在 \mathbf{G}_n 中垂面及其附近) 有相互作用各状态之间零级能量差大, 符合非简并微扰条件; 而对于在 \mathbf{G}_n 中垂面及其附近的 \mathbf{k} , 应采用简并微扰, 简并微扰的结果由于“能级间的排斥作用”, 而使得 $E(\mathbf{k})$ 函数在 \mathbf{G}_n 中垂面处“断开”, 即发生突变。

9. 能带的简约区、扩展区和周期区图

由布洛赫定理得到, 对于同一能带 (指数 n), 相差一个倒格矢 \mathbf{G}_n 的波矢 \mathbf{k} 和 $\mathbf{k} + \mathbf{G}_n$, 有相同的波函数和能量本征值:

$$\psi_{n, \mathbf{k} + \mathbf{G}_n}(\mathbf{r}) = \psi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ E_{n, \mathbf{k} + \mathbf{G}_n} = E_{n, \mathbf{k}}$$

也就是说, 对于给定的 n , 本征态和本征值在倒格子中都是波矢 \mathbf{k} 的函数。于是, 描写固体的能带结构 $E_{n, \mathbf{k}}$ 有三种图式:

(1) 简约区图: 将不同能带平移一个适当的 \mathbf{G}_n , 平移到第一布里渊区内来表示, 即在第一布里渊区内画出所有能带;

(2) 扩展区图: 在不同的布里渊区内画出相应的能带;

(3) 周期区图: 在每一个布里渊区内周期性地画出所有能带, 强调任一特定的波矢 \mathbf{k} 可以用和它相差一个 \mathbf{G}_n 的波矢来描写。

三维空间中常常沿波矢空间的某一特定方向画出 $E - \mathbf{k}$ 函数曲线, 以显示该方向的能带结构, 通常选用简约区图。

能带函数的对称性质:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\alpha \mathbf{k}); \quad E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_h); \quad E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k})$$

其中 α 为点群对称操作。

10. 紧束缚近似 —— 原子轨道线性组合法

紧束缚近似的出发点是, 电子在一个原子附近时, 将主要受到该原子场的作用, 把其他原子场的作用看成微扰作用。由此可以得到电子的原子能级与晶体中能带之间的相互联系。

对于简单晶格, 若不考虑原子之间的相互影响, 在格点 $\mathbf{R}_m = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$ 附近的电子将以原子束缚态 $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 的形式环绕 \mathbf{R}_m 点运动, $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 表示孤立原子的波动方程的本征态:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \right] \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) \quad (4.20)$$

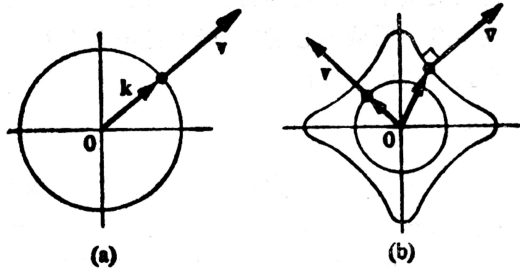
$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)$ 为 \mathbf{R}_m 格点的原子势场, ε_i 为某原子能级。

晶体中电子运动的波动方程为

$$\therefore \mathbf{F} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$$

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

这个公式还表明：电子速度的方向为 \mathbf{k} 空间中能量梯度的方向，即垂直于等能面。因此，电子的运动方向决定于等能面的形状，在一般情况下，在 \mathbf{k} 空间中，等能面并不是球面，因此， \mathbf{v} 的方向一般并不是 \mathbf{k} 的方向。下图比较准确地反映了 Bloch 电子的这一特点。



(a) 自由电子的速度。(b) 布洛赫电子的速度。

$\hbar\mathbf{k}$ 是电子的准动量，准动量不是严格意义上的 Bloch 电子的动量，严格意义上的动量的变化率等于作用在电子上面所有力的和，而准动量的变化率只是外场力作用的结果，这里没有包括晶格势场作用力。晶格势场的作用被包含在准动量中。

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\vec{k})$$

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} = -e \left[\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{v}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right]$$

$$\begin{pmatrix} \dot{v}_x \\ \dot{v}_y \\ \dot{v}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix}$$

$$\left[\frac{1}{m^*} \right] = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix}$$

有效质量中包含了周期场对电子的作用。在一般情况下，有效质量是一个张量，在特殊情况下也可以退化为标量。有效质量不仅可以取正，也可以取负。

在能带底附近，有效质量总是正的；而在能带顶附近，有效质量总是负的。这是因为在能带底和能带顶 $E(\mathbf{k})$ 分别取极大值和极小值，分别具有正的和负的二阶微商。

有效质量的再理解：

电子的运动应该同时受到晶格力 F_i 和外场力 F ,

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m} (F + F_i)$$

但在实际中， F_i 是难以表示清楚的，因此可将公式

$$\text{改写为：} \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{m^*} F$$

通过引入有效质量 m^* 取代真实质量 m 而将未知的晶格力的作用考虑进来，采用有效质量后，就可以仍采用我们已经非常熟悉的牛顿定律来描述晶体电子在外场中的行为。

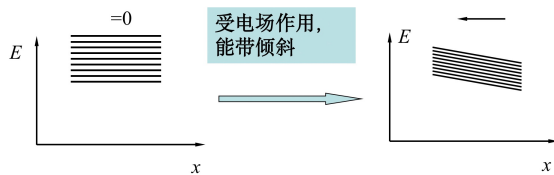
但由于包含了晶格力作用的缘故， m^* 不同于 m ，因此，晶体中运动的电子是一种“准粒子”，我们称之为 Bloch 电子。

$$\text{上式可以改写为：} \frac{F dt}{m^*} = \frac{F dt}{m} + \frac{F_i dt}{m}$$

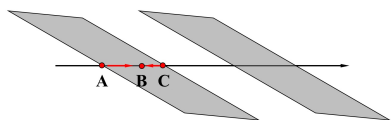
显而易见，当电子从外场获得的动量大于电子传递给晶格的动量时，有效质量 $m^* > 0$ ，反之，当电子从外场获得的动量小于电子传递给晶格的动量时， $m^* < 0$ ，当电子从外场获得的动量全部传递给晶格时， $m^* \rightarrow \infty$ 。此时电子的平均加速度为零。从上式还可以看出：电子加速度的方向为外场力和晶格力的合力方向，并不一定和外力方向一致。

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} = e\mathcal{E}, \quad \text{得.} \quad \frac{dk}{dt} = \frac{e\mathcal{E}}{\hbar} = \text{const}$$

电子速度的振荡，意味着电子在实空间（坐标空间）的振荡，因为 $E(k)$ 表示的是电子在周期场中的能量本征值，当有外电场时，会附加一个静电位能 $-eV$ ，使能带发生倾斜，如图所示。



电场作用下，电子在实空间的运动示意图（黄昆书p248）

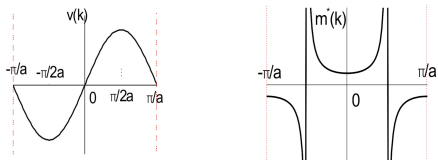


电子速度的周期性振荡也就是电子在实空间中的振荡。设 $t=0$ 时电子在较低的能带底 A 点，在电场力的作用下，电子从（能带底） $A \rightarrow B \rightarrow C$ （能带顶），对应于电子从 $k=0$ 运动到 $k=\frac{\pi}{a}$ 。在 C 点电子遇到能隙，相当于存在一个势垒。在准经典运动中，**电子被限制在同一能带中运动，因此电子遇到势垒后将全部被反射回来**，电子从 $C \rightarrow B \rightarrow A$ ，对应于 $k=\frac{\pi}{a}$ 到 $k=0$ 的运动，完成一次振荡过程。

电子在 k 空间的循环运动，表现为电子速度 v 随时间的振荡变化。假设 $t=0$ 时，电子处在带底， $k=0$ ， $m^*>0$ ，外力作用使电子加速， v 增大；

当到达 $k=\pi/2a$ 时， $m^* \rightarrow \infty$ ，速度 v 到达极大， k 超过该点后， $m^*<0$ ，外力作用使电子减速，直至 $k=\pi/a$ 时，速度为零，这时电子处于带顶， $m^*<0$ ，外力使电子反向运动，并在 $k=-\pi/2a$ 达到反向速度的极大值， k 超过该值后， $m^*>0$ ，使反向速度减小，直至 $k=0$ 处， $v=0$ 。

这就是在恒定外场作用下速度的振荡。



上述的振荡现象实际上很难观察到。由于电子在运动过程中不断受到声子、杂质和缺陷的散射，若相邻两次散射（碰撞）间的平均时间间隔为 τ ，如果 τ 很小，电子还来不及完成一次振荡过程就已被散射。而电子完成一次振荡所需的时间为：

$$T = \frac{\text{简约区的宽度}}{\text{电子在 } k \text{ 空间的速度}} = \frac{2\pi/a}{e\mathcal{E}/\hbar} = \frac{2\pi\hbar}{e\mathcal{E}a}$$

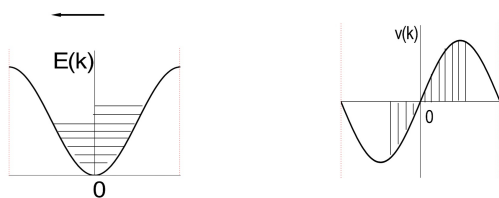
在准经典运动中，当电子运动到能隙时，将全部被反射回来。而根据量子力学，电子遇到势垒时，将**有一定几率穿透势垒**，而部分被反射回来。电子穿透势垒的几率与势垒的高度（即能隙 E_g ）和势垒的长度（由外场决定）有关。

$$\text{穿透几率} \propto \epsilon \exp \left[-\frac{\pi^2}{\hbar} \left(\frac{E_g}{e\mathcal{E}} \right) \sqrt{2mE_g} \right]$$

满带：电子已填满了能带中所有的能态。

导带：一个能带中只有部分能态填有电子，而其余的能态为没有电子填充的空态。

近满带：一个能带的绝大部分能态已填有电子，只有少数能态是空的。



当存在电场时，由于导带中还有部分没有电子填充的空态，

因而导带中的电子在外场的作用下会产生能级跃迁，

从而使导带的对称分布被破坏，产生宏观电流， $I \neq 0$ 。

三. 近满带和空穴导电

在有外场时，由于近满带中仍有少量没有电子占据的空态，所以在外场的作用下，电子也会发生能级跃迁，导致电子的不对称分布，所以， $I \neq 0$ 。

假设近满带中有一个 k 态中没有电子，设 $I(k)$ 为这种情况下整个近满带的总电流。设想在空的 k 态中填入一个电子，这个电子对电流的贡献为 $-ev(k)$ 。但由于填入这个电子后，能带变为满带，因此总电流为 0。

$$I(k) + [-ev(k)] = 0$$

$$\therefore I(k) = ev(k)$$

这表明，**近满带的总电流就如同一个带正电荷 e ，其速度为空状态 k 的电子速度一样。**

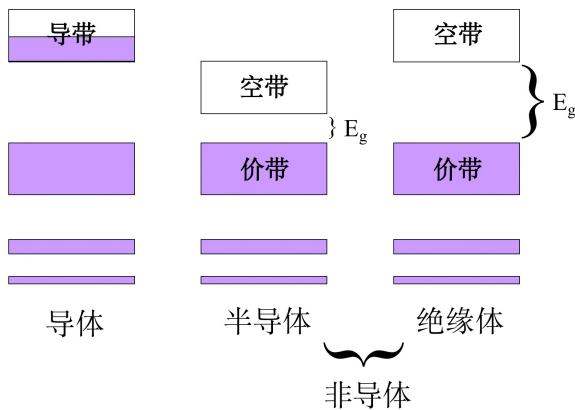
定义: 当满带顶附近有**空状态 k** 时, 整个能带中的**电流以及电流在外电磁场作用下的变化, 完全如同一个带正电荷 e 、具有正有效质量 m^* 和速度 $v(k)$ 的粒子的情况一样**。我们将这种假想的粒子称为**空穴**。

两种载流子导电行为

空穴导电性: 满带中缺少一些电子所产生的导电性;

电子导电性: 导带底有少量电子所产生的导电性。

还应特别强调: 我们虽然赋予空穴有**质量、电荷等属性, 但它不是客观存在的一种实物粒子, 而只是客观实物粒子——电子集体运动的一种等价描述, 就像声子一样, 也是一种“准粒子”或说: 元激发**



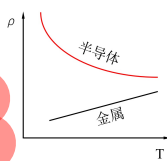
非导体: 电子刚好填满能量最低的一系列能带, 而能量再高的各能带都是没有电子填充的空带。

导体: 电子除填满能量最低的一系列能带外, 在满带和空带间还有部分填充的导带。

半导体: 其禁带宽度一般较窄。
 常规半导体: 如 Si: $E_g \sim 1.1 \text{ eV}$;
 Ge: $E_g \sim 0.7 \text{ eV}$; GaAs: $E_g \sim 1.5 \text{ eV}$
 宽带隙半导体: 如 β -SiC: $E_g \sim 2.3 \text{ eV}$;
 4H-SiC: $E_g \sim 3 \text{ eV}$

绝缘体: 禁带宽度一般都较宽, $E_g >$ 几个 eV。
 如 α - Al_2O_3 : $E_g \sim 8 \text{ eV}$; NaCl: $E_g \sim 6 \text{ eV}$ 。

在金属中, 其导带部分填充, 导带中有足够多的载流子 (电子或空穴), 温度升高, 载流子的数目基本上不增加, 但温度升高, 原子的热振动加剧, 电子受声子散射的几率增大, 电子的平均自由程减小, 因此, 金属的电导率随温度的升高而下降。



如果半导体中存在一定的杂质, 其能带的填充情况将有所改变, 可使导带中出现少量电子或价带中出现少量空穴, 从而使半导体有一定的导电性, 称为**非本征导电性**。

绝缘体的带隙宽, 在一般情况下, 绝缘体没有可观察到的导电性。

碱金属 晶体结构: 体心立方 (bcc) 结构, 每个原胞中有一个原子。碱金属原子基态: 内壳层饱和, 最外层的 ns 态有一个价电子。Li: $1s^2 2s^1$; Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 等。由 N 个碱金属原子结合成晶体时, **原子的内层电子刚好填满相应的能带, 而与外层 ns 态相应的能带却只填充了一半。因此, 碱金属是典型的金属导体。**

贵金属 (Cu, Ag 和 Au) 的情况 (fcc 结构) 与碱金属相似, 也是典型的金属导体。

● 第三族元素也有类似的情况, 只不过这时形成导带的是 np 电子, 而不是 ns 电子。所以, 第三族元素的晶体绝大多数为金属。

● 对于二价的碱土金属元素, 与碱金属元素相似, 其最外层有两个 ns 电子, 如 Be: $1s^2 2s^2$; Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 等。若按对碱金属的讨论, N 个碱土金属原子中有 2N 个 ns 电子, 应刚好填满其相应的 ns 能带而形成非导体。但实际上它们是金属导体, 而不是非导体。这是由于在这些晶体中, 与 ns 态相应的能带与上面的**能带发生重叠**, 因此, 2N 个 ns 电子尚未填满相应的能带就已开始填入更高的能带, 结果使得这两个能带都是部分填充的。

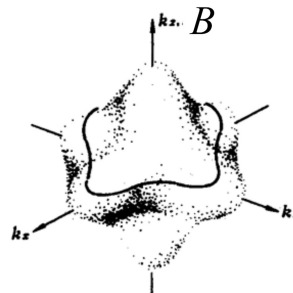
● 对绝缘体, 如: NaCl 晶体。Na 原子基态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$; Cl 原子基态: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ 。当 Na 原子与 Cl 原子结合成 NaCl 晶体时, Na 的 3s 带比 Cl 的 3p 带高约 6 eV, 在 Cl 的 3p 带中可以填充 6N 个电子, 但 N 个 Cl 原子中只有 5N 个 3p 电子, 于是, 在能量较高的 Na 的 3s 带中的 N 个电子就转移到能量较低的 Cl 的 3p 带中, 刚好填满 Cl 的 3p 带, 而 Na 的 3s 带成为空带, 其能隙 $E_g \sim 6 \text{ eV}$, 所以, NaCl 晶体为绝缘体。

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

$$F = -ev(k) \times B = \hbar \frac{dk}{dt}$$

综合以上两点, 可以看出:

电子在 k 空间中的运动轨迹是垂直于磁场的平面与等能面的交线, 即电子在垂直于磁场的等能线上运动。一般情形等能线形状是很复杂的。



$$T = \oint_{E=\text{const}} dt = \oint_{E=\text{const}} \frac{d\vec{k}}{\left| \frac{d\vec{k}}{dt} \right|} = \frac{\hbar}{eB} \oint_{E=\text{const}} \frac{d\vec{k}}{\left| v_{\perp} \right|}$$

$$\therefore 2 \cdot \frac{L^2}{(2\pi)^2} \cdot \pi k_F^2 = N$$

$$\therefore S_F = \pi k_F^2 = 2\pi^2 \frac{N}{L^2}$$

而二维自由电子气系统的磁矩为： $M = -\frac{\partial E}{\partial B}$

系统的能量随 $1/B$ 周期变化，因此系统的磁矩也随磁场做周期性震荡变化，而从实验上测出 M 随 $1/B$ 变化的周期，定出费米面 S_F ，这是十分有用的。

磁场虽然使电子分布发生变化，但垂直于磁场方向的费米面截面的形状并没有改变，因此我们可以借助于De Haas - Van Alphen效应来测量晶体的费米面。如二维电子气的以上分析，自由电子情形的振荡周期为： $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{S_F}$

每当费米面内半径最大的圆柱越过费米面时，与能量密切相关的物理性质就会振荡一次，所以通过振荡周期就可以测定垂直于磁场方向费米面的极值截面积。

上面对自由电子的讨论可以推广到Bloch电子，只需要用有效质量 m^* 代替 m 即可，因为前者已经涵盖了周期场的影响，上式推广到Bloch电子，有： $\Delta\left(\frac{1}{B}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_F}$

A_F 是垂直于磁场的费米面极值截面积，如果我们测出磁场沿不同方向给出的截面积，就可以绘出费米面的形状。

当 $\omega = \omega_c$ 时，电子回旋与电场同步，电子吸收电场能量达到极大，这种现象称为**电子回旋共振**。从量子理论的观点，**电子吸收了电场的能量，相当于实现了电子在朗道能级间的跃迁**。测量回旋共振的频率 ω_c ，即可算出电子（或空穴）的有效质量 m^* 。

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}$$

质的散射，因此，为了能观察到回旋共振现象，必须满足 $\omega_c \tau \gg 1$ ，其中 τ 是电子在相邻两次碰撞间的平均自由时间。通常，实验都必须在极低温度（液He温度）下，选用高纯的单晶样品，以提高 τ 值，同时加强磁场以提高 ω_c 。近年来，利用红外激光为交变讯号源，可以观测到非常清晰的共振线。

小结：金属的费米面

1. 碱金属的费米面基本是一个球面
2. 铜分族的费米面是一个向布里渊区边界伸出8个脖子的球面。
3. 碱土金属和锌分族的费米面跨越一、二布里渊区。
4. 过渡金属由于4s和3d电子轨道的交迭，费米能级落在d带内，其费米面不能再从自由电子模型的费米面略加修正而得到。

$$\frac{\Delta Z}{\Delta E} = \frac{2 \cdot 2\pi k dk \cdot L^2 / 4\pi^2}{\Delta E} = \frac{L^2 k}{\pi (dE/dk)} = \frac{m L^2}{\pi \hbar^2}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2 k}{m}$$

$$D = \frac{m L^2}{\pi \hbar^2} \cdot \hbar \omega_c = \frac{L^2 e}{\pi \hbar} \cdot B$$

容易证明二维电子气的能态密度是与能量无关的常数。自由电子气在磁场中形成一系列高度简并的分立能级（Landau能级），而Landau能级简并度随磁场强度B变化，使得电子气系统的能量随磁场强度变化而变化，这就是产生德·哈斯-范·阿尔芬效应的原因。

能态密度：和5.2中一样，它定义为单位能量间隔内的电子状态数，**和黄昆书不同**，我们明确为**单位体积内**的能态密度。

$$N(E) = \frac{1}{V} \frac{dZ}{dE}$$

dZ 为能量在 $E \rightarrow E+dE$ 两等能面间的能态数（考虑了电子自旋）。

$dZ = 2\rho(k) \times (k$ 空间中能量在 $E \rightarrow E+dE$ 两等能面间的体积)

$$= 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \iint_{E=const} dS dk_{\perp}$$

和自由电子情形不同，这里的等能面已经不是球面，需要根据等能面形状具体积分才行。

因为：

$$dE = |\nabla_k E| \cdot dk_{\perp}$$

所以：

$$N(E) = \frac{1}{V} \frac{dZ}{dE} = \frac{1}{4\pi^3} \iint_{E=const} \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|}$$

