

上讲回顾：初识能带

- 空晶格模型 → 能带
 - * 能带结构
 - * 能带重叠
- 实际晶体 → 空晶格模型 + 微扰 → 能隙
 - * 除布里渊区边界外，晶体势场对其他区域能带的影响可忽略
 - * 布里渊边界能级简并将分裂，其分裂的宽度是势能傅立叶展开系数的两倍， $E_g = 2|V(n)|$
- 课堂讨论的存疑问题
 - * 布里渊区边界简并能级是否一定会分裂？
 - * 布里渊区边界简并能级分裂的物理原因？

本讲目的：能带结构显示了什么物理性质

- 从能带结构可以了解什么？

第16讲、能带结构解读

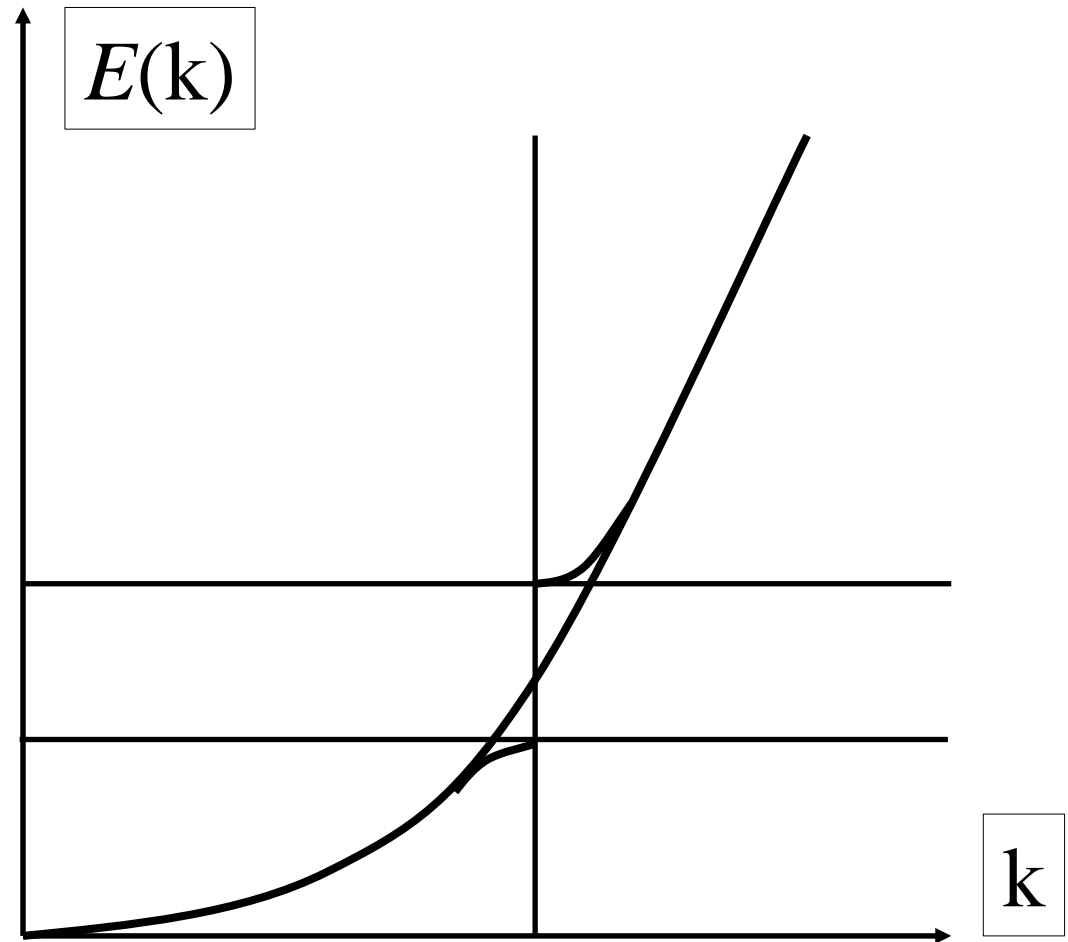
1. 布里渊区边界的能带结构
 2. 能带填充→费米能级?
 3. 导体、绝缘体的能带理论解释
- 本讲的标题原是“金属、半导体、绝缘体”
 - * 能带论最成功的地方就是对此给出了解释，也是Bloch在回忆中最遗憾的地方。我不再用这个标题，是想强调绝缘体本质→视野拓展

思考：既然能带在布里渊区边界不连续，那么，等能面将如何穿越布里渊区边界？

- 这个问题实际上是关注，费米面在布里渊区边界的结构，即能量等于费米能级的等能面如何穿越布里渊区？
 - * 所以，我们从分析布里渊区边界的能带结构入手

1、布里渊区边界的能带结构

- $E(k)$ 关系相对于空晶格模型发生畸变
 - * 这幅图→畸变关系
 - * 对第一能带，同样的能量(等能)，近自由电子的 k 比自由电子的大；而对第二能带正好相反
 - # 靠近边界时，等能面向外凸
 - # 离开边界时，等能面向内缩



等能面如何与布里渊区边界相交？

- 因此，等能面在布里渊区边界是不连续的，不能连续穿越布里渊区边界
- 而且，等能面与布里渊区边界垂直相交，看布里渊区边界面($\mathbf{k}=\mathbf{K}/2, \mathbf{k}=-\mathbf{K}/2$)处的斜率

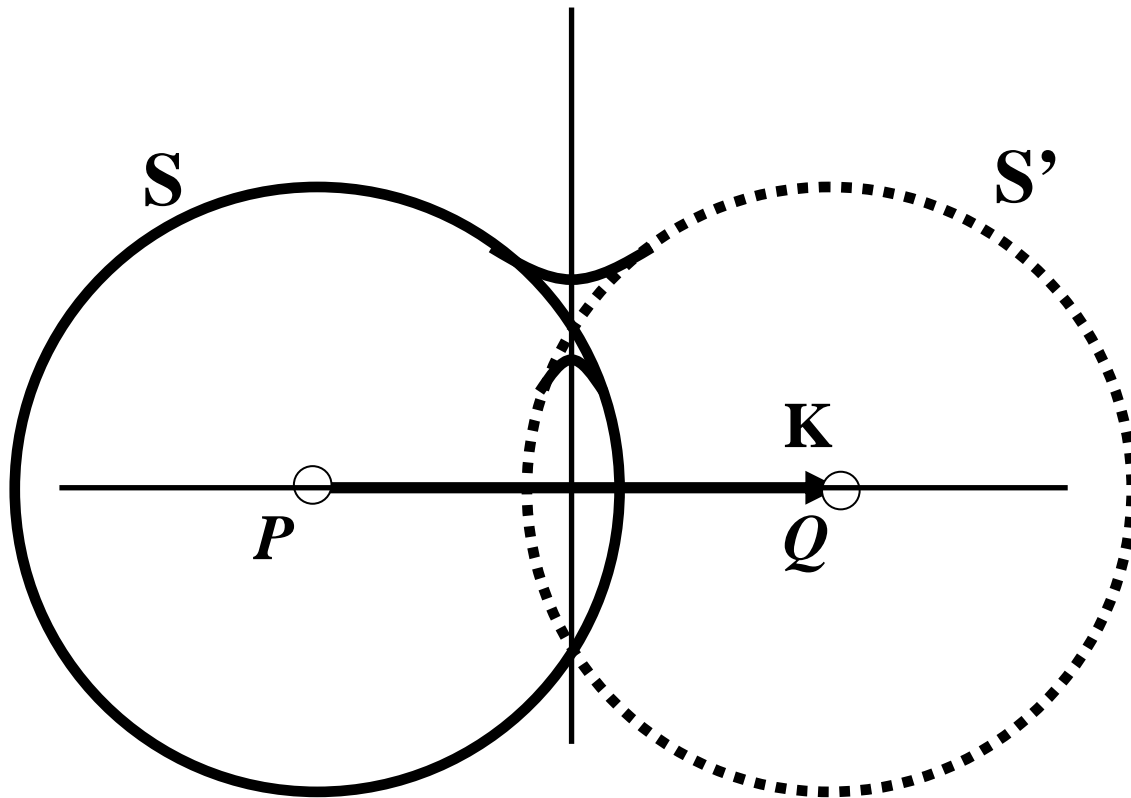
$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = - \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{-\mathbf{k}} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{\mathbf{K}/2} = - \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{-\mathbf{K}/2}$$

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) \quad \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{\mathbf{k}} = \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{\mathbf{k} + \mathbf{K}} \quad \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{\mathbf{K}/2} = \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{-\mathbf{K}/2}$$

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \Big|_{\pm \mathbf{K}/2} = 0$$

- 所以等能面与布里渊区边界垂直相交

等能面如何穿越布里渊区边界？

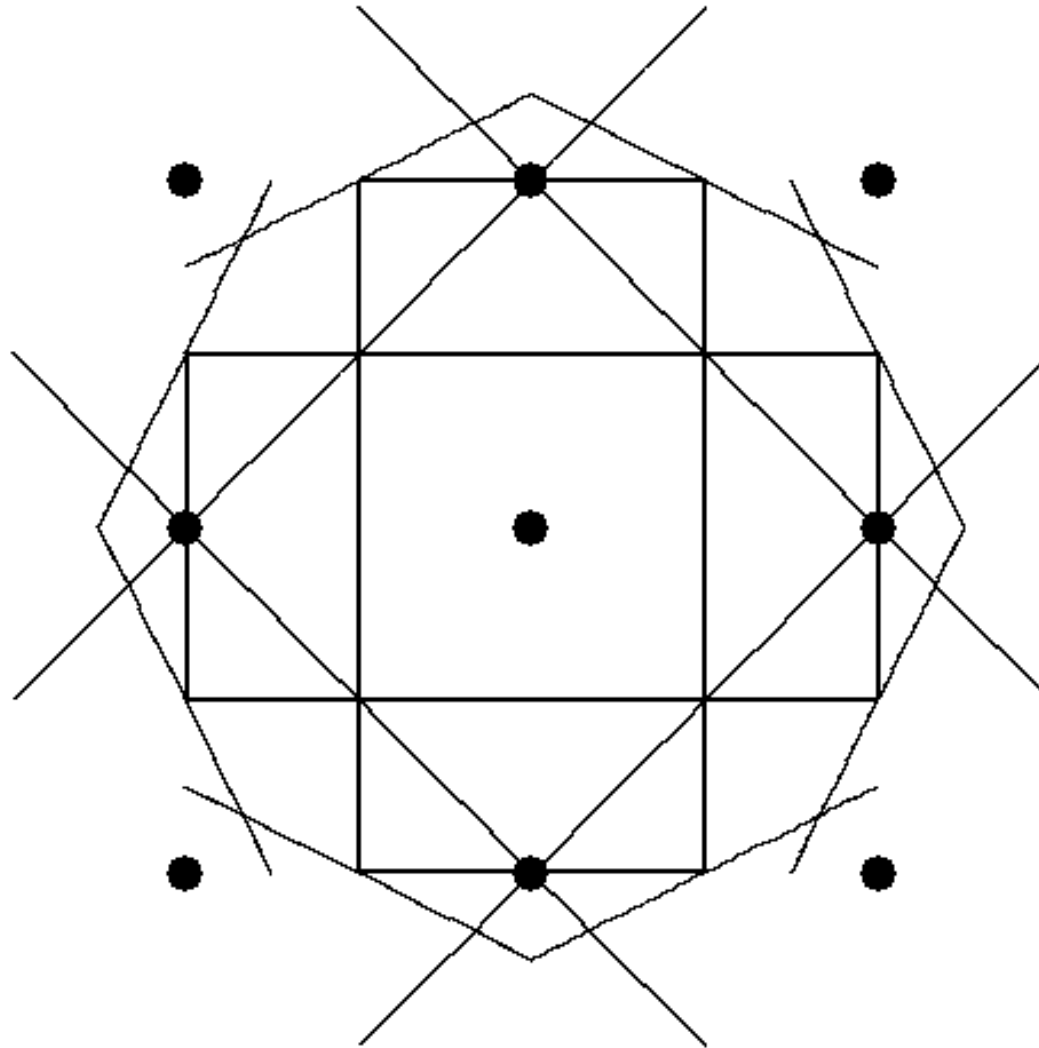


<http://10.107.0.68/~jgche/>

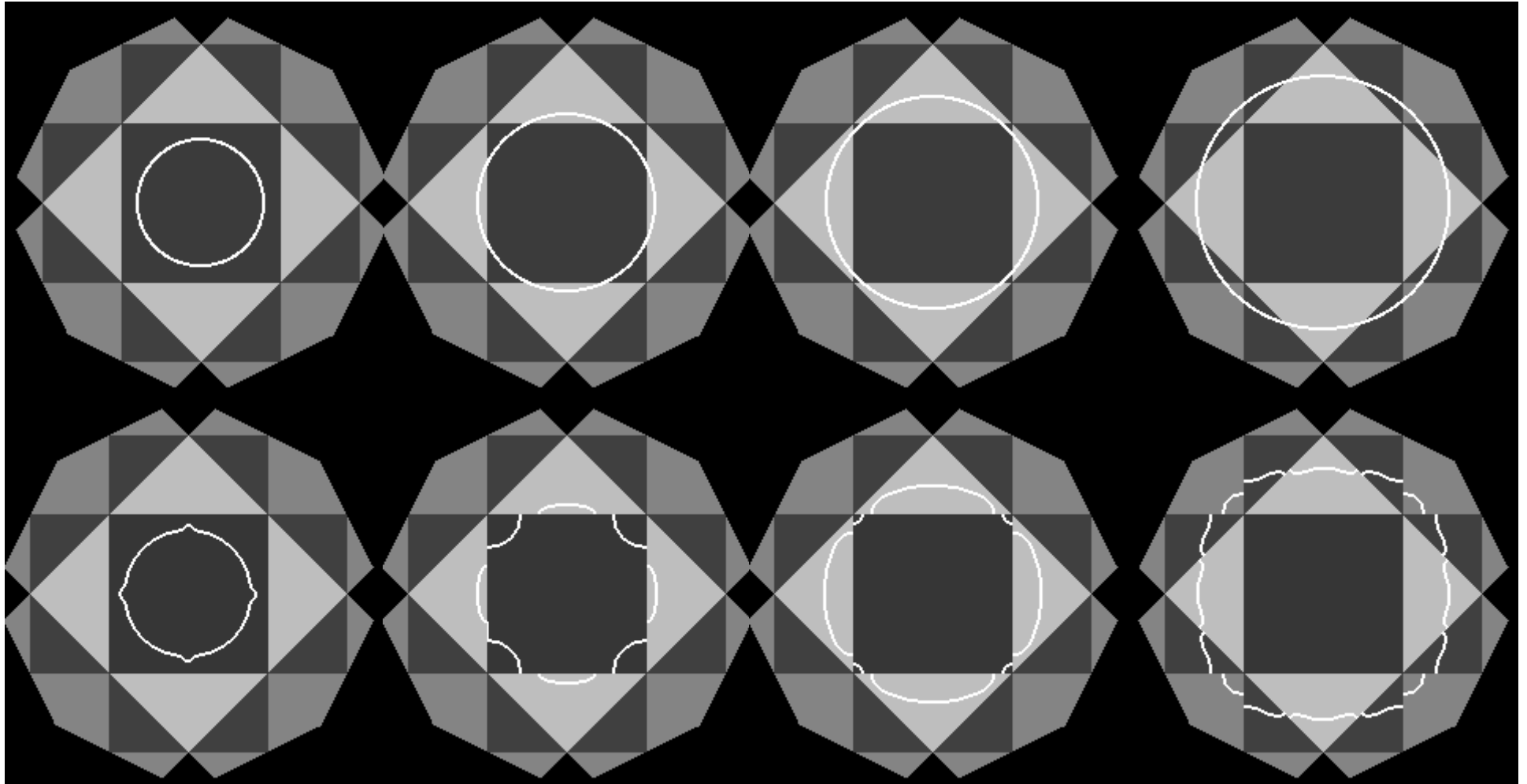
能带结构解读

- P 和 Q 是倒格点，
 - * K 是倒格矢
 - * 垂直于 K 的直线即B区边界
- 等能面 S (实线)与边界相交
 - * S' 是其等价等能面，周期性
 - * 现不连续过界
- S 不能连续地通过边界
 - * 修正，圆弧
 - * 圆弧与边界垂直相交
- 等能面在B区边界发生突变

例：二维正方格子布里渊区



二维正方格子等能面畸变示意图



思考：在布里渊区边界，能隙是否一定出现？

- 这实际上分成两个问题
 1. 布里渊区边界简并是否一定出现？
 2. 简并消除就会使能隙一定出现？
 - # 一维情况一定；二维、三维不一定

简并分裂与否取决于结构因子

- 在布里渊区边界上，因为Bragg反射，形成驻波，简并有可能分裂，宽度 $E_g=2|V(\mathbf{n})|$
 - * 但是：是否一定分裂？
- 取决于 $V(\mathbf{n})$ ， $V(\mathbf{n})$ 与结构因子有关！
- 结构因子？要看 $V(\mathbf{r})$ 的具体形式？
 - * $V(\mathbf{r})$ 是每个原胞内势场的叠加

$$V(x) = \sum_l v(x + la)$$

* 如原胞内有 m 个原子，则
$$v(x) = \sum_j^m v_j(x - \tau_j)$$

- 其傅立叶分量是

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(n) &= \frac{1}{Na} \int_{-\infty}^{\infty} V(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx = \frac{1}{Na} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_l v(x+la) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx \\ &= \frac{1}{N} \sum_l \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} v(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} v(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx \end{aligned}$$

- 再看原胞内 m 个原子，则是 m 个原子势的叠加

$$v(x) = \sum_{j=1}^m v_j(x - \tau_j)$$

$$\mathcal{V}(n) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{j=1}^m v_j(x - \tau_j) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx = \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} v_j(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx \right] e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j} =$$

$$\bullet \text{ 其中 } \mathcal{V}_j(n) = \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} v_j(x) e^{-i\frac{2\pi}{a}nx} dx = \sum_{j=1}^m \mathcal{V}_j(n) e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j}$$

- 势的傅立叶分量

<http://10.107.0.68/~jgche/>

能带结

$$\mathcal{V}(n) = \sum_{j=1}^m \mathcal{V}_j(n) e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j}$$

- 如果原胞内是同种原子，则

$$\mathcal{V}(n) = \mathcal{V}_1(n) \sum_{j=1}^m e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j} = \mathcal{V}_1(n)S(n)$$

- 结构因子

$$S(n) = \sum_{j=1}^m e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j}$$

- 如果

$$S(n) = \sum_{j=1}^m e^{-i\frac{2\pi}{a}n\tau_j} = 0$$

- 则同一原胞中的原子引起的反射波正好相互干涉从而使Bragg反射消失，简并不能消除。原理与消光一样 $\mathcal{V}(n) = 0$

简并消除就会使能隙一定出现？

- 简并能级消除简并是否意味着能隙？
 - * 1D是，2D、3D能带会有重叠
 - * 通常2D、3D的能带结构都比较复杂
- 如何推广到二维、三维？
 - * 对一维晶体所得到的这些结论→布里渊区边界简并分裂→完全可以推广到二维、三维
 - * 但对于二维、三维，消除简并不意味着能隙？取决于能量不允许的区域是否在整个布里渊区贯通

思考：布里渊区边界简并消除的物理原因？

- 由微扰法已经知道，边界上简并会消除，知道这个物理图象需要考虑
 1. 为什么在布里渊区边界简并？
 2. 是什么在布里渊区边界简并？

能隙产生的物理原因？

- 在布里渊区边界，满足Bragg反射极大条件
 - * 沿一个方向行进的平面波受到反射，产生反射波，沿相反方向传播。反射波与入射波干涉，形成驻波——能隙的起因

$$\Psi^0 = A \psi_k^0 + B \psi_{k'}^0$$

- * 平面波对称组合和反对称组合分别为

$$\Psi(+)=e^{\frac{i\pi}{a}x}+e^{-\frac{i\pi}{a}x}=2\cos\frac{\pi}{a}x$$

$$\Psi(-)=e^{\frac{i\pi}{a}x}-e^{-\frac{i\pi}{a}x}=2i\sin\frac{\pi}{a}x$$

驻波中心位置→电荷分布

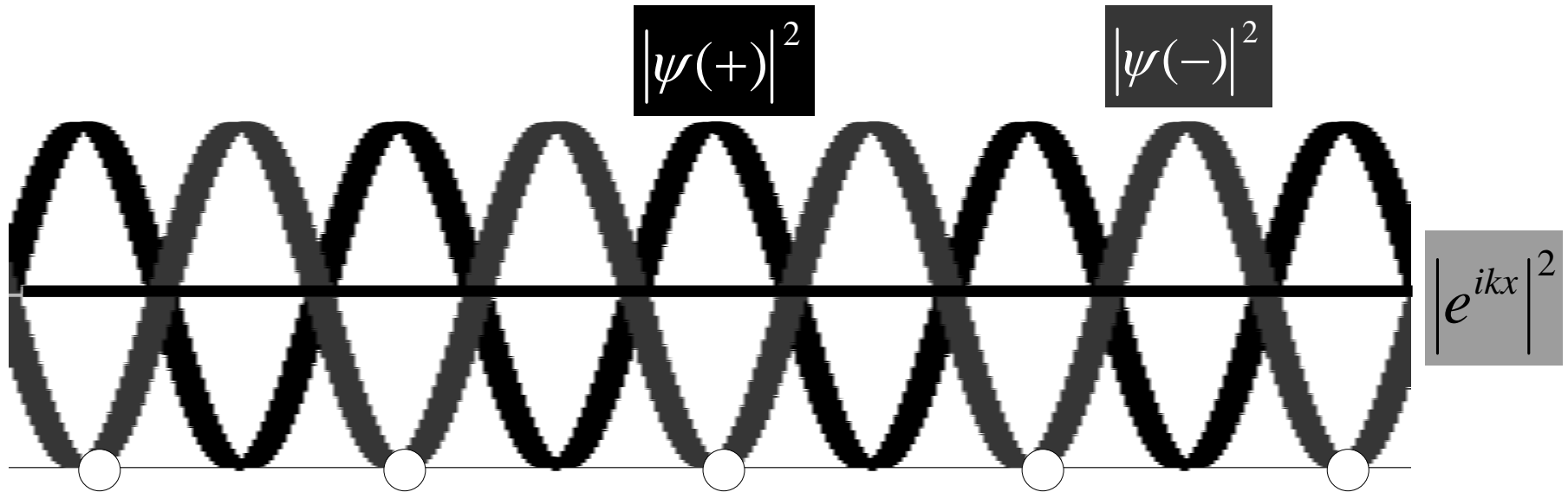
$$|\Psi(+)|^2 \propto \mathbf{cos}^2 \frac{\pi}{a} x$$

最大在 $0, \pm a, \pm 2a, \dots$,
上, 即正离子上

$$|\Psi(-)|^2 \propto \mathbf{sin}^2 \frac{\pi}{a} x$$

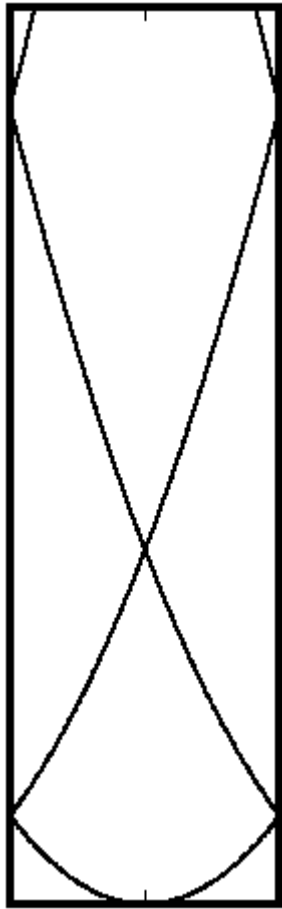
最大在 $\pm 0.5a,$
 $\pm 1.5a, \dots$ 上, 位于正
离子之间

驻波与平面波电荷分布的差别

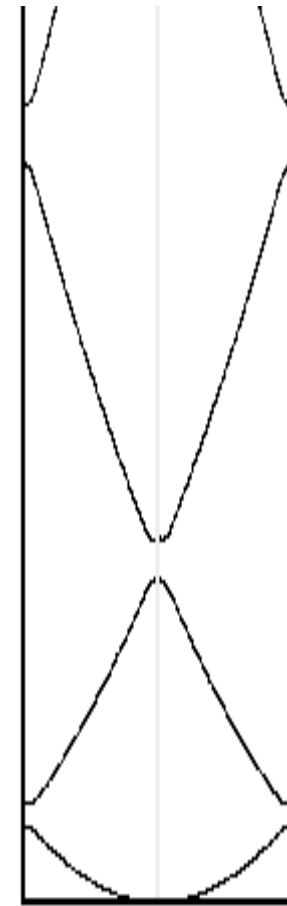


- 两个驻波(+)和(-), 使电子积聚在不同的区域, 因此具有不同的势能
- 能隙的起因: (+)的能量比平面波低, 而(-)比平面波高, 使原来简并的能级分裂
- 能隙的宽度: (+)和(-)的能量差 \rightarrow 微扰法定量

能隙的物理原因：入射与反射→驻波



- 在布里渊区边界，空晶格模型的简并能级在晶格势作用下分裂——形成能隙（没有解的能量区间）
 - * 分裂结果：能级低的更低，高的更高——所谓简并能级“相互排斥”
 - * 分裂的大小(能隙宽度)与晶格势的强弱有关——用微扰法可以计算

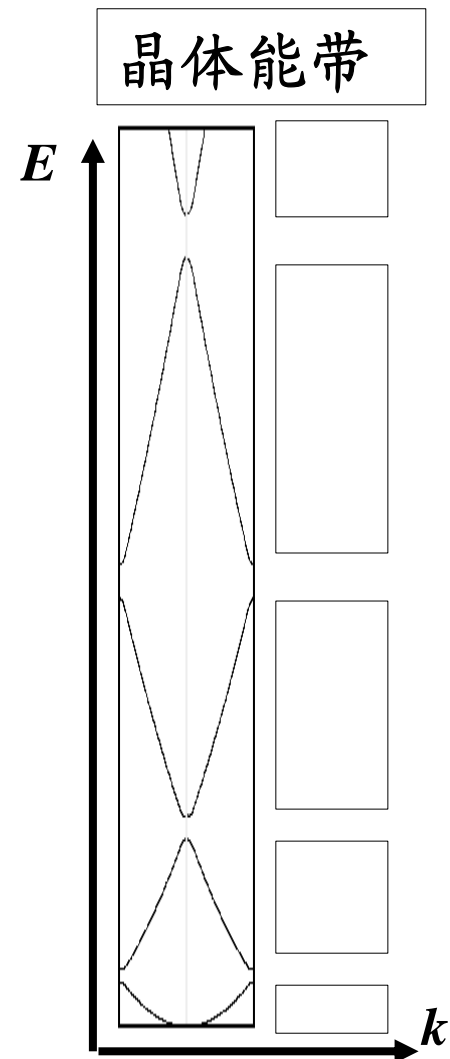


思考：费米能级附近电子才是活跃的，如何确定费米能级呢？

- 这个问题转换成，电子如何占据能带
 - * 需要确定第一布里渊区内不等价的状态

2、能带填充

- 能带理论最成功的地方就是解释了什么是金属，什么是绝缘体，什么是半导体
- 而金属、绝缘体、半导体的性质与费米能级附近的能带结构有关
- 费米能级是零温时，电子最高的占据能级
- 所以，要从能带结构解释金属、导体之前，先要看电子如何填充能带中有多少状态可供电子占据，即要在知道了如何确定费米能级后才会知道



第一B区中有多少不等价状态？

- 第一布里渊区中所有的 $[k]$ 都是不等价的
 - * 有多少？
- 这里先讨论一维情况，很容易推广到三维
 - * 先假定原胞总数 N ，则 $L=Na$

- 对循环边界条件 $\psi(x+Na) = \psi(x)$

用Bloch定理，得 $\psi(x+Na) = e^{iNak} \psi(x)$

比较两式，得 $e^{iNak} = 1$

即

$$k = \frac{2\pi}{Na} l, \quad l \text{ 为整数}$$

因 $[k]$ 限定在第一B区， l 只能取 $-N/2 < l \leq N/2$

- 第一布里渊区内有 N 个不等价状态！

- 第一布里渊区有 N 不等价状态，整个晶体共有 N 个原胞

- * 以原胞计每条能带只分配到一个不等价的 k

- * 第一B区的每条能带，有 N 个不同的 $[k]$ ，同时，整个系统也有 N 个原胞，所以正好相当于每个原胞内每条能带一个 k 状态

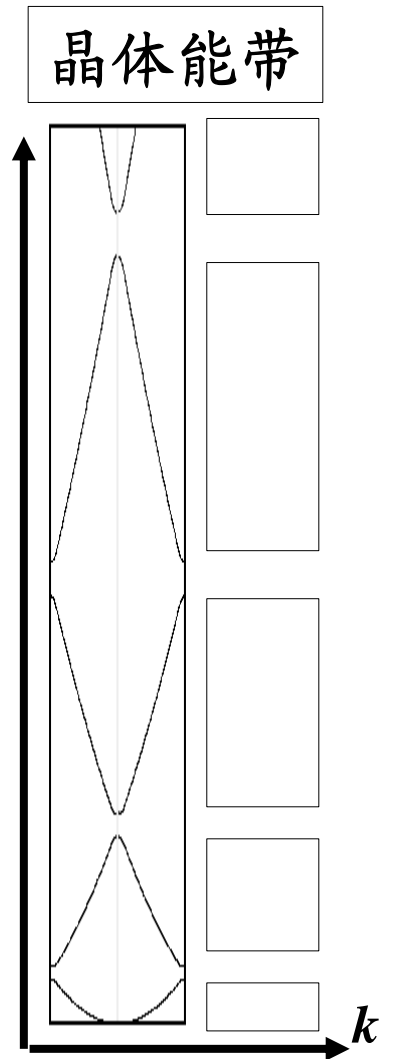
- 每个 k ，自旋向上、向下各一个状态

- * 每个状态可填一个电子，所以每条能带，可填不同自旋的两个电子

- * 原胞内每两个电子填第一布里渊区内的一条能带

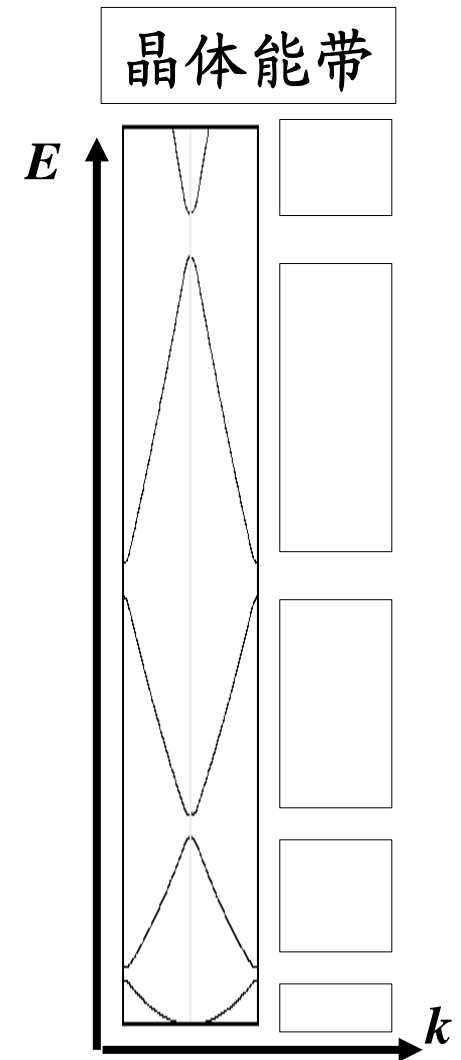
- 电子填充的最高能级？

- * 对于一维能带，一个原胞内电子总数除以2即等于最高填充能带序数；该能带的最高能量位置就等于费米能级



特别注意

- 前面并不是说，只有两个电子填充一条能带，
- 而是在判断能带填充到哪个能级时，只要看一个原胞内的电子填充情况就可以了
 - * 这时，每两个电子填充一条能带
- 晶体有 N 个原胞，每条能带填满的话，就是 $2N$ 电子
 - * 否则，等于能带上只有两个电子在外场作用下参与运输，这是不可能的



费米能级的重要性

- 能带结构给出了电子状态与能量的关系
—— $E\sim k$ 关系
 - * 费米能级附近的电子行为决定输运性质
 - * 所以，靠近费米能级的能带结构才是所关心的
- 费米能级在那里？
 - * 取决于电子如何填充能带，或者说，每条能带填充多少电子？
 - # 取决于第一布里渊区中的状态数
- 第一布里渊区不等价的状态数是 N
 - * 总共有 N 个原胞→以一个原胞内的电子数计算，第一布里渊区的每条能带只填不同自旋各一个电子

能带理论初期最成功的地方就是给出了金属、绝缘体的解释。Bloch在回忆录中谈到此事，最遗憾他没有给出能带理论

因为他当时还没有金属、绝缘体的概念，没有考虑这个问题

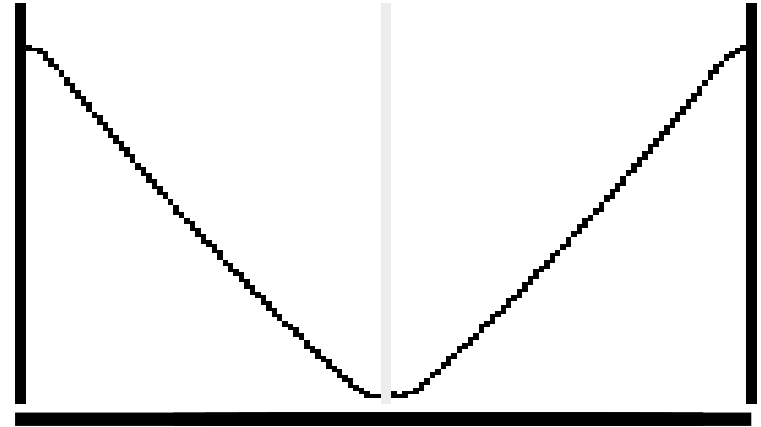
3、导体、绝缘体的能带理论解释

- 能带可能的填充情况：满带、未滿带和空带
 - * 以原胞内电子计数，每条能带可填充2个电子
 - * 如果填充了2个电子，能带已滿→滿带
 - * 如果填充了1个电子，能带未滿→半滿带
 - * 如果1个电子都未填，能带全空→空带
- 实际对应→
 - * 具有 N 个原胞的晶体，每个能带能够容纳 $2N$ 个电子
- 晶体的导电性质由能带填充情况决定？
- 根据Bloch定理， $E(\mathbf{k})$ 关于 \mathbf{k} 对称
 - * 如果能带全部被填满，则 \mathbf{k} 和 $-\mathbf{k}$ 对称地被填满，对电流的贡献互相抵消

<http://10.107.0.68/~jgche/> $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$

为何满带不导电？ $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ $\mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$

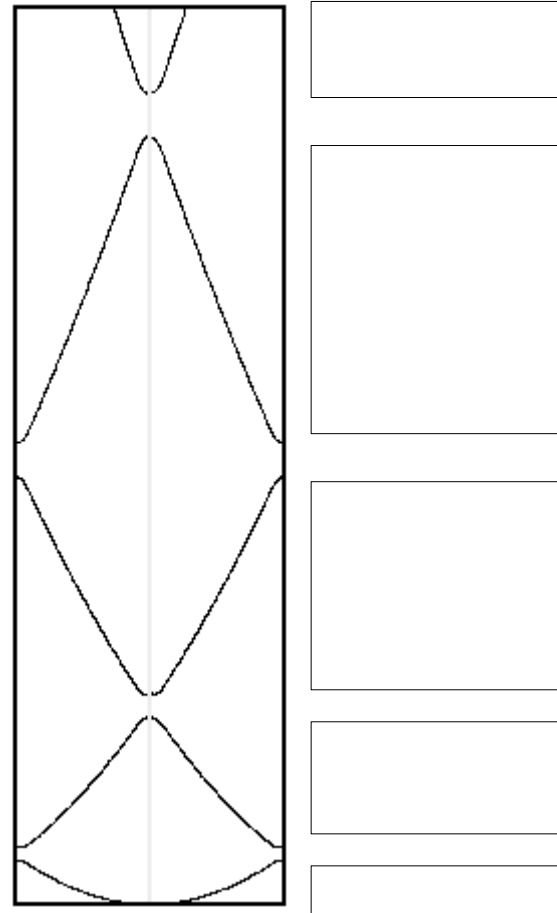
- 因为在外场的作用下，没有空的 \mathbf{k} 态可以使电子分布有变化，电子从布里渊区一端出去， $\mathbf{k}=\mathbf{k}+\mathbf{K}$ ，又从另一端进来，正负相消，所以对电流没有贡献



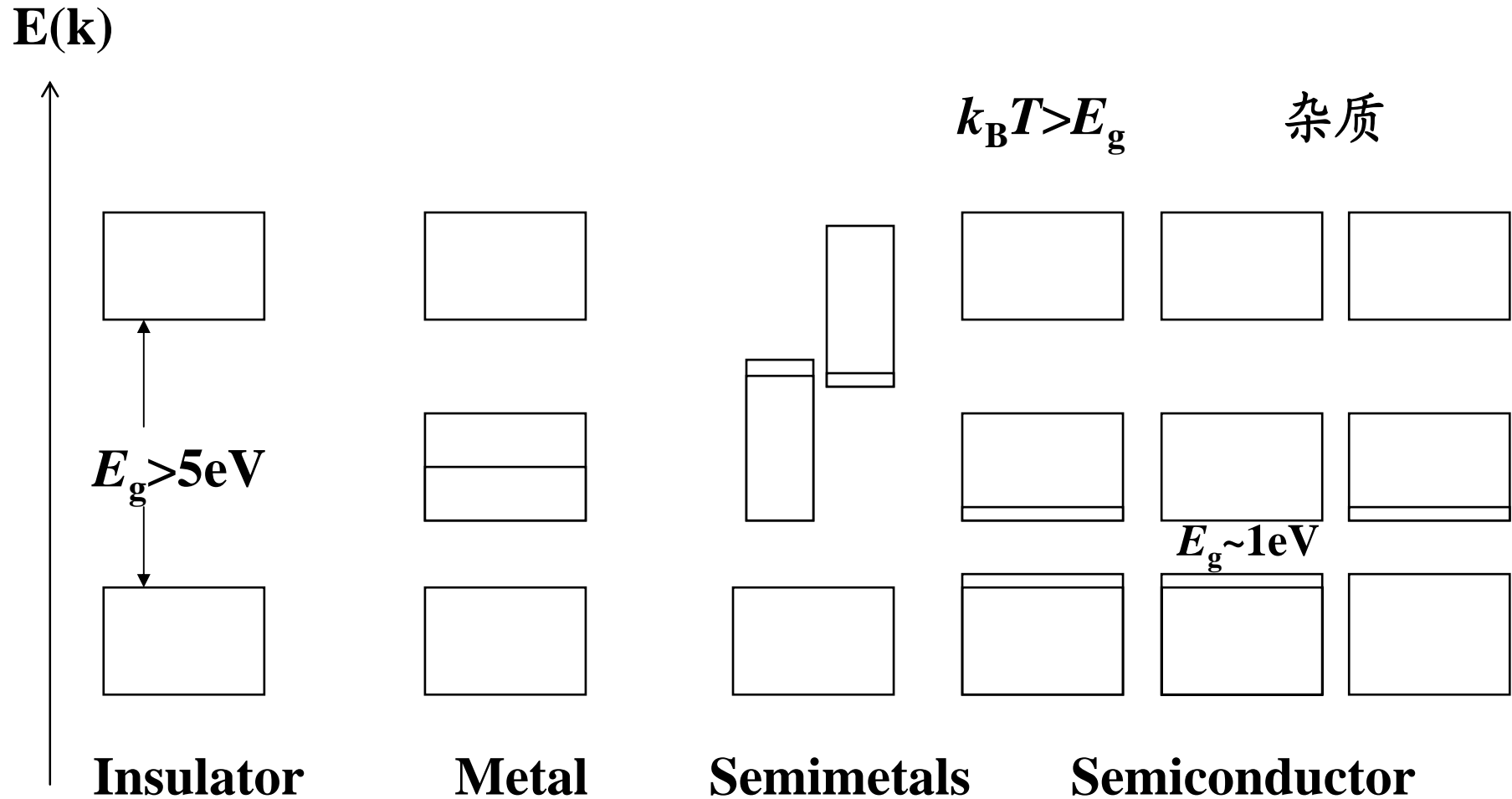
- 如果能带没有填满，导电电子自由地响应外场的作用，漂移，在外电场方向引起整体漂移
 - * 对称的部分相互抵消，不对称的部分形成电流

投影能带图

- 为讨论方便，有时需要将能带往某一方向投影，得到所谓的投影能带

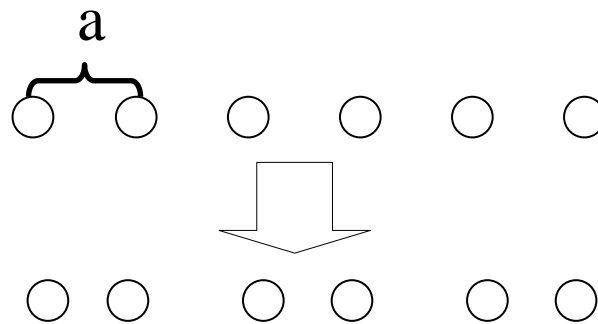


金属、绝缘体、半导体、半金属的能带



例：原子结构变化引起的金属绝缘体相变

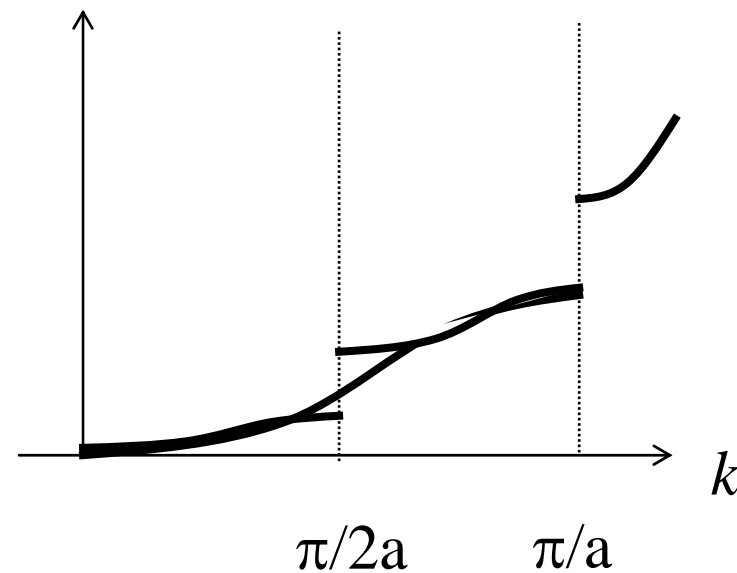
- 单价原子，排列成如图的一维晶体。如果每隔一个原子发生了如图的原子移动。试用空晶格模型加微扰方法，分析原子结构变化前后的能带变化，并画出能带示意图。



将发生金属→绝缘体相变（Peierls相变）

- 原胞变大，布里渊区变小，原来一条能带折叠成两条能带，根据微扰方法，边界上简并的能带将发生分裂。原来原胞内只有一个原子，一个电子；现在原胞内有两个原子，两个电子→原半满的能带，现在全满

* 金属→绝缘体转变



麻雀虽小，五脏俱全

- 该题涉及到目前为止几乎所有内容的要点
 1. 原胞、原胞基矢、格矢；倒格子、倒格子基矢、倒格矢、布里渊区
 2. 空晶格模型 $E(\mathbf{k})$ 关系？
 3. 能带填充

所以，这个模型一直要记住！

本讲小结：兼答本讲目的所提问题

- 从能带结构能得到什么？
 - * 相比于自由电子，实际晶体中电子等能面在布里渊区边界将发生畸变
 - # 其物理原因是在布里渊区边界，满足**Bragg**反射条件的行进波与反射波叠加形成驻波
 - # 因此电子分布由平面波时的均匀分布，变成驻波时或在原子核中心聚集能量比平面波低，或被排斥远离原子核中心能量比平面波的高，原来简并的能级分裂，产生能隙，等能面因此发生畸变
 - * 对于导体和绝缘体的能带理论解释
 - # 满带不导电
 - # 如费米能级以下的能级全部占满，以上全空，中间存在不允许的能量范围→绝缘体

新引入的概念

- 等能面在布里渊区边界不连续
- 结构因子
- 能带占据
- 满带不导电

习题

16. (书中3.2题) 设有二维正方晶格, 其晶格势场

$$V(x, y) = -4U \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

按弱周期性势场处理, 求出布里渊区边界顶角处 $(\pi/a, \pi/a)$ 的能隙宽度。这里 U 是常数。

→视野拓展→绝缘的本质？

原胞内只有一个单价原子的晶体，因为能带总是填充至半满，所以是金属。但是，如果将晶格常数逐渐增大，直至原子间无相互作用，按Bloch定理，它还是金属吗？为什么？实际上，它还是金属吗？为什么？