

5.9 Fermi 面和态密度

能态密度

Fermi 面

真实材料的能带结构和 Fermi 面

与孤立原子中的本征能态形成一系列的分立能级不同，固体中电子的能级是非常密集的，形成准连续的分布，和孤立原子那样去标注每个能级是没有意义的，为了概括晶体中电子能级的状况，我们引入“能态密度”的概念，这个函数在讨论晶体电子的各种过程时特别在输运现象的分析中是非常重要的。

费米面是固体物理中最重要的概念之一。在自由电子论中费米面的重要性在于：只有费米面附近的电子才能参与热跃迁或输运过程，决定着晶体的各种物理性质。这里费米面的含义不变，只是晶体势场的影响使费米面的形状变得复杂，从而对性质的影响变得复杂罢了。

一、能态密度

和前面定义相似，为单位能量间隔内的电子状态数。态密度和体积 V 成正比，可以看成是个广延量。我们经常在单位体积内计算。

晶体里，描述电子量子态的量子数通常包括：

- 能带量子数 n

- 自旋量子数 $\sigma = \pm 1/2$

在这门课里，我们默认假设自旋是简并的 $\varepsilon_{n\sigma}(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ ，所以基本上是把这个量子数忽略掉。计算态密度等时候需要把它捡回来。办法就是把计算结果加倍。

- 波矢 \mathbf{k}

用周期性边界条件， \mathbf{k} 在简约区里均匀分布。每个 \mathbf{k} 占据体积 $\frac{(2\pi)^3}{N\Omega_b} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ 。 \mathbf{k} 空间里 \mathbf{k} 的密度为 $\rho(\mathbf{k}) = \frac{N\Omega_b}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$ 。 Ω_b 是（实空间）原胞的体积， N 是原胞数。

态密度的计算方法

- 直接计算

$$\begin{aligned}g(\varepsilon) &= \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) = \sum_{n\sigma\mathbf{k}} \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})] \\&= \sum_n 2 \boxed{\text{自旋自由度}} \times \frac{(2\pi)^3}{V} \int \delta[\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})] d^3k = \sum_n g_n(\varepsilon)\end{aligned}$$

自由电子（抛物谱）的态密度： $\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$

$$\begin{aligned}g(\varepsilon) &= 2 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \int \delta[\varepsilon - \varepsilon(\mathbf{k})] d^3k \\&= \frac{2V}{(2\pi)^3} \int \delta(\varepsilon - \hbar^2 k^2 / 2m) k^2 dk \sin\theta d\theta d\phi \\&= \frac{8\pi V}{8\pi^3} \int_0^\infty \delta(\varepsilon - \hbar^2 k^2 / 2m) k^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \frac{k^2}{\hbar^2 k/m} \Big|_{k=\sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2}} \\&= \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m}{\hbar^2} \sqrt{2m\varepsilon/\hbar^2} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}\end{aligned}$$

态密度的计算方法

- 通过计算两个等能面之间的状态数

$$\begin{aligned}g_n(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \text{第 } n \text{ 个能带在等能面 } \varepsilon \text{ 和 } \varepsilon + \Delta\varepsilon \text{ 之间的态数目} \\ &= 2 \times k \text{ 空间中两个等能面之间的 } \mathbf{k} \text{ 的点数} \\ &= 2 \times \text{两个等能面之间的体积} \times k \text{ 空间点密度 } \rho(\mathbf{k})\end{aligned}$$

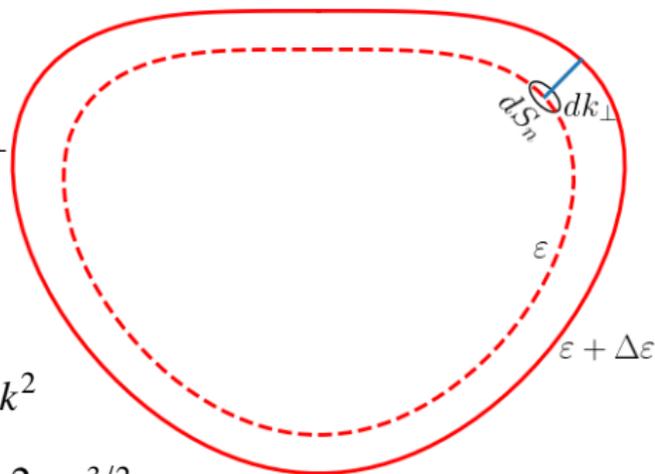
$$\Delta\varepsilon \simeq \Delta k_{\perp} |\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|$$

$$\begin{aligned}g_n(\varepsilon) &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{1}{\Delta\varepsilon} \oint dS_n \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\Delta\varepsilon} dk_{\perp} \\ &= \frac{2V}{(2\pi)^3} \oint_{\varepsilon_n(\mathbf{k})=\varepsilon} dS_n \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})|}\end{aligned}$$

自由电子能谱

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k})| = \hbar^2 k / m \quad \oint dS = 4\pi k^2$$

$$g(\varepsilon) = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi k^2}{\hbar^2 k / m} \Big|_{\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}$$



态密度的计算方法

- 通过计算等能面 ε 内部所有态的数目 $Z_n(\varepsilon)$ ，然后通过微分得到 $g_n(\varepsilon)$

$$\begin{aligned}Z_n(\varepsilon) &= 2 \times \text{等能面内所有 } k \text{ 点个数} \\ &= 2 \times \text{等能面包容的体积} \times k \text{ 点密度}\end{aligned}$$

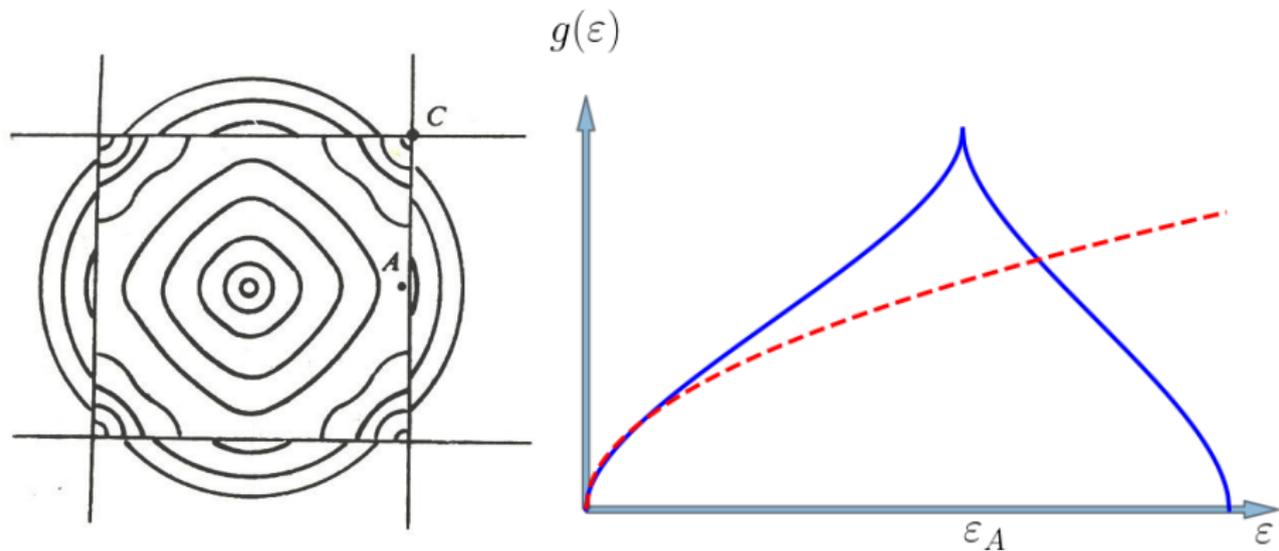
$$g_n(\varepsilon) = \frac{dZ_n(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

自由电子态密度

$$\begin{aligned}Z(\varepsilon) &= 2 \times \frac{4\pi}{3} k^3 \times \frac{V}{(2\pi)^3} \Big|_{\varepsilon=\hbar^2 k^2/2m} \\ &= \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \\ g(\varepsilon) &= \frac{dZ}{d\varepsilon} = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}\end{aligned}$$

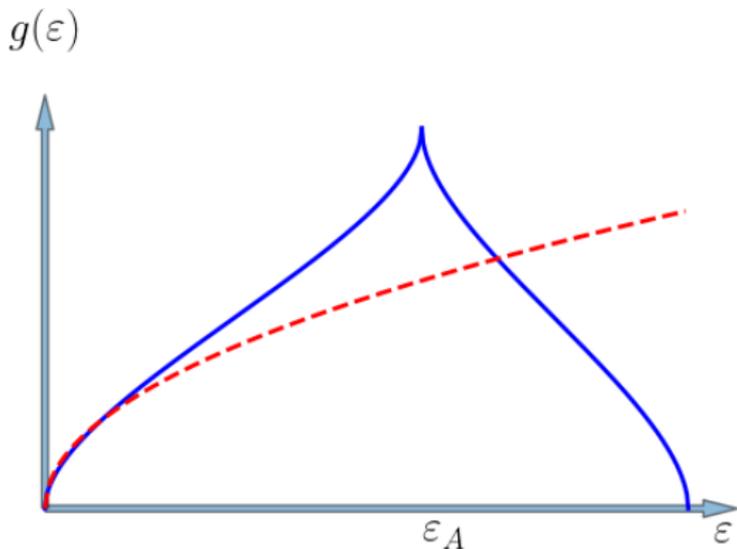
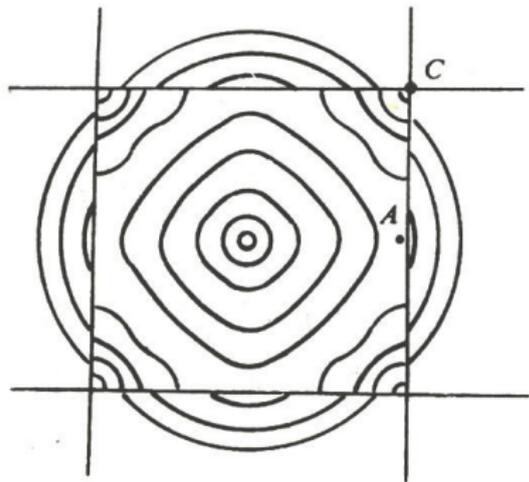
二维方格子

下面是简单二维正方晶格里近自由电子最低能带的等能面和态密度。在第一布里渊区中心，等能面基本保持为圆，态密度基本上是自由电子的相同；在接近布里渊区边界时，等能面开始向边界突出，态密度也开始明显地大于自由电子的。



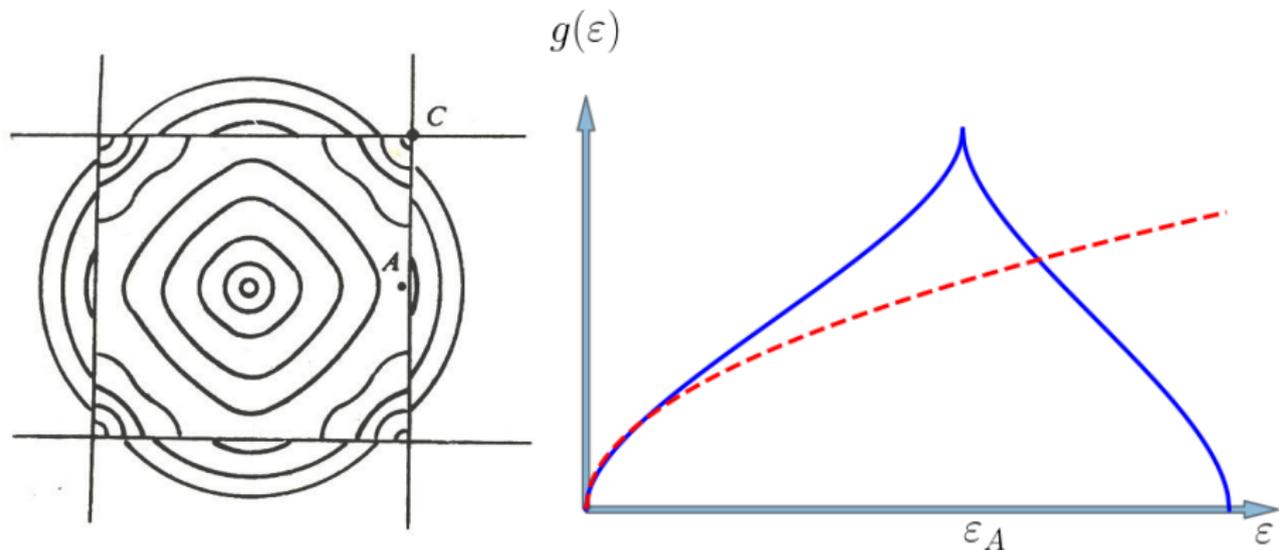
二维方格子

原因是：周期场的微扰使布里渊区附近界面内的能量下降，而等能面的凸出正意味着达到同样的能量 ε ，需要更大的 k 值，直到把布里渊区边界点 A 包进来为止。因此能量增大时，等能面一个比一个更加强烈地向外突出，态密度也超过自由电子，在 ε_A 处达到极大值。



二维方格子

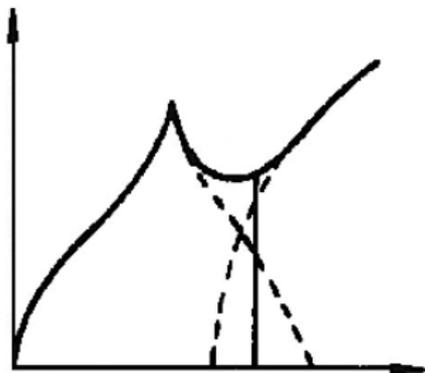
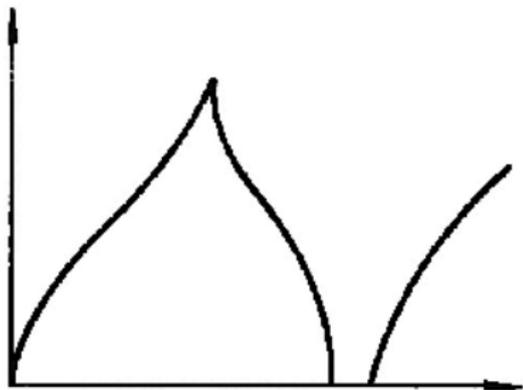
能量超过 ε_A 之后，等能面将不再是完整的闭合面，而成为分割在各个顶角附近的曲面。面积开始下降，态密度下降，直到 ε_C 时为零。所以近自由电子近似下的 $g(\varepsilon)$ 如图所示。



两个能带

上面我们只考虑了最低的能带。考虑多个能带的话，有两种情况。

- 如果没有能带交叠，第一个能带最高点低于第二个能带最低点，那么中间出现能隙（带隙）。在带隙内，态密度为零。
- 如果有能带交叠的话，第一个能带的最高点会超过第二个能带最低点，这样就没有带隙。不存在态密度为零的能量。



带顶和带底附近

在一般情况下严格计算态密度非常麻烦，但是在带底和带顶附近的态密度则比较简单。这种计算对于半导体意义比较大，因为很多半导体物理性质是由带底或者带顶附近的电子决定的。

在带底附近：

$$\begin{aligned}\varepsilon_c(\mathbf{k}) &\simeq \varepsilon_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c^*} \\ g_c(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} \quad \varepsilon > \varepsilon_c\end{aligned}$$

在带顶附近：

$$\begin{aligned}\varepsilon_v(\mathbf{k}) &\simeq \varepsilon_v - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v^*} \\ g_v(\varepsilon) &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_v^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon_v - \varepsilon} \quad \varepsilon < \varepsilon_v\end{aligned}$$

在带顶和带底， $g(\varepsilon)$ 或者其导数奇异 \Leftrightarrow von Hove 奇点。

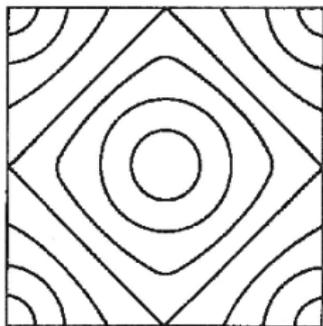
紧束缚近似的态密度

在数值计算中，有很多计算是基于 TBA 的。这里以简单立方晶格 s 带为例，给出紧束缚近似的能态密度的特征。 $\varepsilon_s(\mathbf{k}) = \varepsilon_0 - 2J_1[\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a]$ 在 $\mathbf{k} = 0$ ，即能带底附近，等能面近似为球面，但随着 ε 的增大，等能面明显偏离球面。

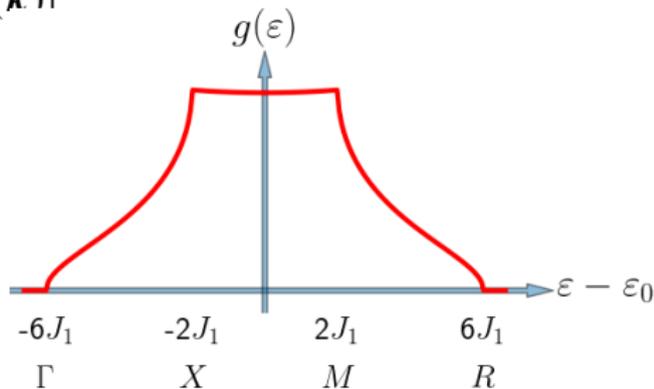
$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k}) = 2J_1 a (\sin k_x a, \sin k_y a, \sin k_z a)$$

$$|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k})| = 2J_1 a \sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}$$

$$g_s(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \oint \frac{dS_s}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k})|}$$



等能面

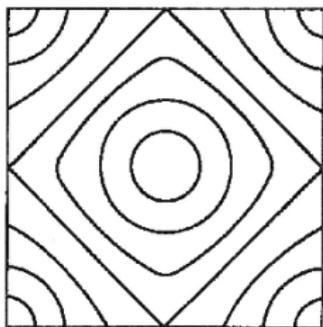


态密度

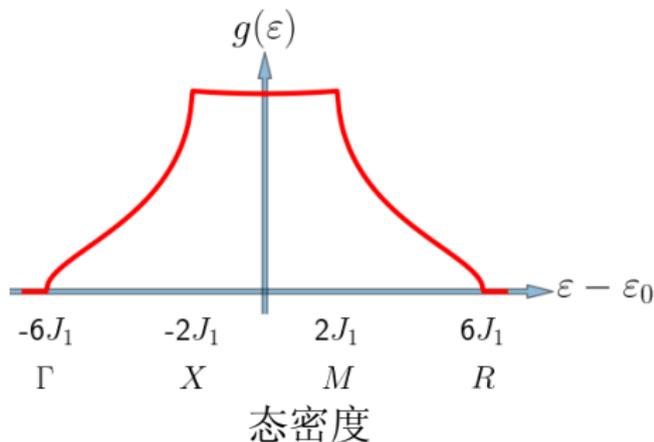
紧束缚近似的态密度

$$g_s(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \oint \frac{dS_s}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_s(\mathbf{k})|}$$

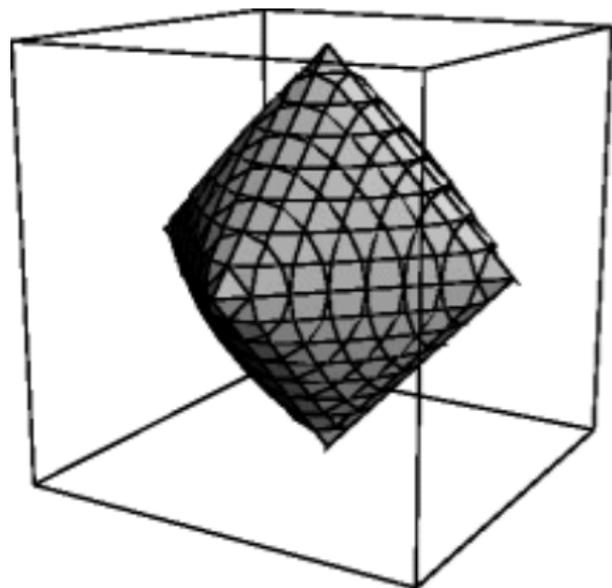
在 Γ , M , X 和 R 点处, $\nabla \varepsilon_s(\varepsilon) = 0$, g_s 在这些点上的微分发散。
这样的点称为 van Hove 奇点, 通常是高对称点。
例如在 Γ 点附近, 得到态密度 $g_s(\varepsilon) \propto \sqrt{\varepsilon + 6J_1}$ 。



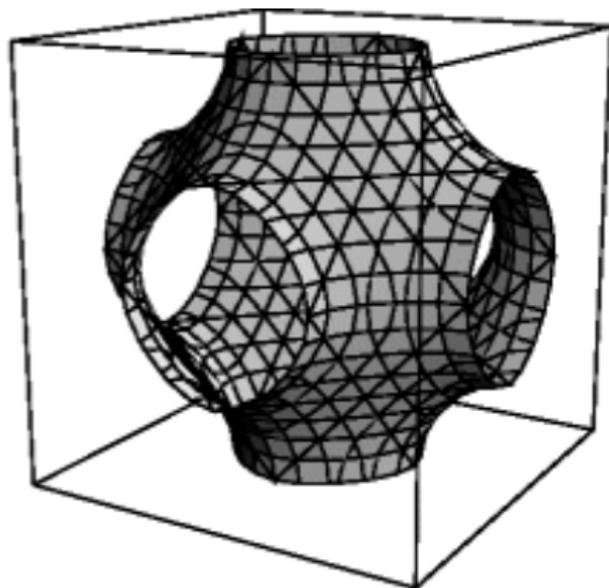
等能面



紧束缚近似的态密度



$\varepsilon = \varepsilon_0 - 2J_1$ 等能面



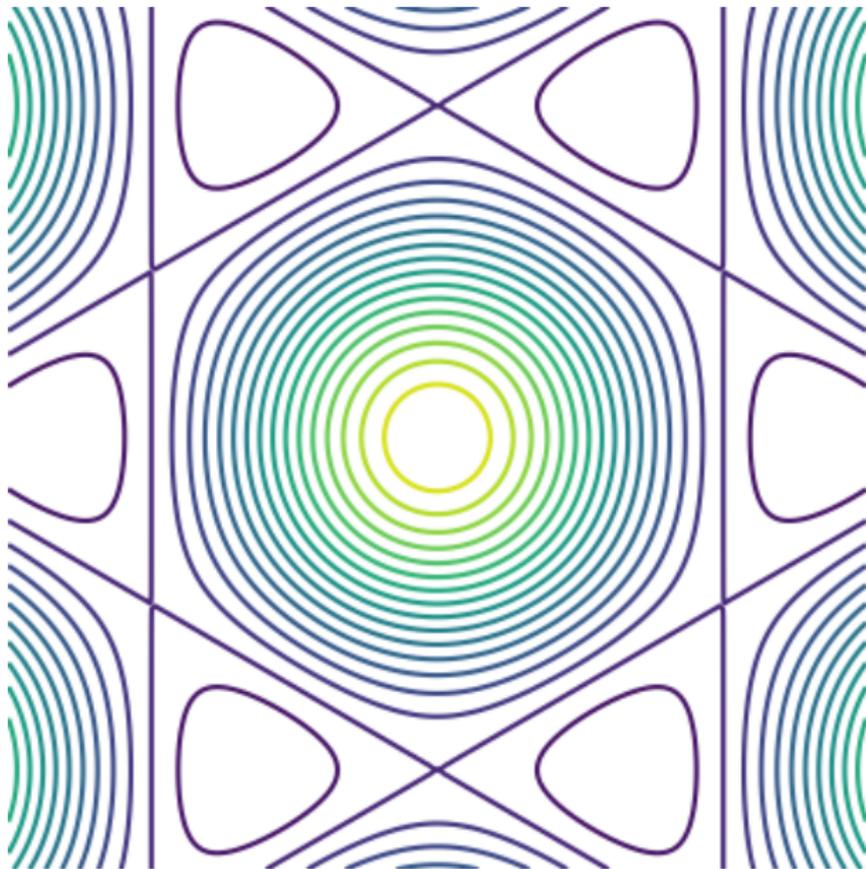
$\varepsilon = \varepsilon_0$ 等能面

紧束缚近似下二维六方格子等能面图示

只考虑最近邻

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = -2J \left[\cos k_x a + 2 \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right]$$

a 是最近邻原子距离;
 J 是最近邻交叠积分



二、Fermi 面

Bloch 定理给出了不考虑电子间相互作用时晶体里单个电子的本征态。我们可以利用这些单电子态构造出系统的电子波函数（多电子态）。

和自由电子一样，系统基态是 Fermi 球，也就是能量低于 Fermi 能 ε_F 的所有单电子态都被占据，高于 ε_F 的单电子态都是空的。 k 空间中能量为 Fermi 能对应的等能面就是 Fermi 面。费米面也是绝对零度下是未填满电子态和被填满电子态的分界面，费米面及其之下的态全部占满电子，之上的态全部没有占据电子。由于只有费米面附近的电子才有可能参与各种过程，因而系统的很多性质主要由费米面的大小和形状决定。

能带论没有改变费米面的重要性，只是解释了、预见了一些不同晶体材料费米面形状的差异，为我们分析晶体性质提供了理论依据。这里仅就近自由电子近似下的费米面结构进行讨论，关注的是晶体周期势场的影响对费米面所带来的变化，以后将会看到这种变化又怎样影响到晶体的物理性质。

近自由电子的 Fermi 面

我们先看空晶格里的 Fermi 面构造步骤，这个方法最早是由 Harrison 提出的：[Walter A. Harrison, “Fermi surface of Aluminum”, Phys. Rev. 116, 555 (1959); “Electronic Structure of Polyvalent Metals”, Phys. Rev. 118, 1190 (1960)]

- 根据晶体结构画出倒易空间中扩展布里渊区图形；
- 按自由电子模型由电子浓度求出相应的费米半径，并作出费米球（或费米圆）；
- 将处在各个布里渊区中的费米球（圆）分块按倒格矢平移到简约区中，来自第 n 个布里渊区的对应于第 n 个能带，于是在简约区中得到对应于各个能带的费米面图形；

近自由电子的 Fermi 面

在晶体里，近自由电子的 Fermi 面要把空晶格的做适当的修正

- 电子的能量只在布里渊区边界附近偏离自由电子能量，即：等能面在布里渊区边界附近发生畸变，形成凸包
- 在布里渊区边界产生能隙
- 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

近自由电子的 Fermi 面

简单晶体里，等能面和布里渊区边界面垂直相交的证明

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(-\mathbf{k})$$

时间反演不变

$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(-\mathbf{k})$$

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

晶格平移不变

$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k} + \mathbf{G})$$

布里渊区边界上， $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\perp} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}/2$ 。

$$\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}/2) = -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(-\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{G}/2) = -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(-\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}/2)$$

$$= -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}_{\parallel} - \mathbf{G}/2) = -\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon_n(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}/2)$$

镜面对称

所以具有镜面对称的晶体里，等能面总是和布里渊区边界垂直。

近自由电子的 Fermi 面：二维正方晶格

设二维晶格的晶格常数为 a ，晶体的原胞数为 N ， \mathbf{k} 的分布密度： $\rho(\mathbf{k}) = \frac{Na^2}{(2\pi)^2}$ 。如果晶体中平均每个原子有 η 个价电子，称其电子浓度为 η 电子/原子。对于简单晶格，每个原胞中只有一个原子，则晶体的价电子总数为

$$\eta N = 2\rho(\mathbf{k}) \cdot \pi k_F^2 = 2 \frac{Na^2}{(2\pi)^2} \cdot \pi k_F^2 = \frac{Na^2}{2\pi} k_F^2$$

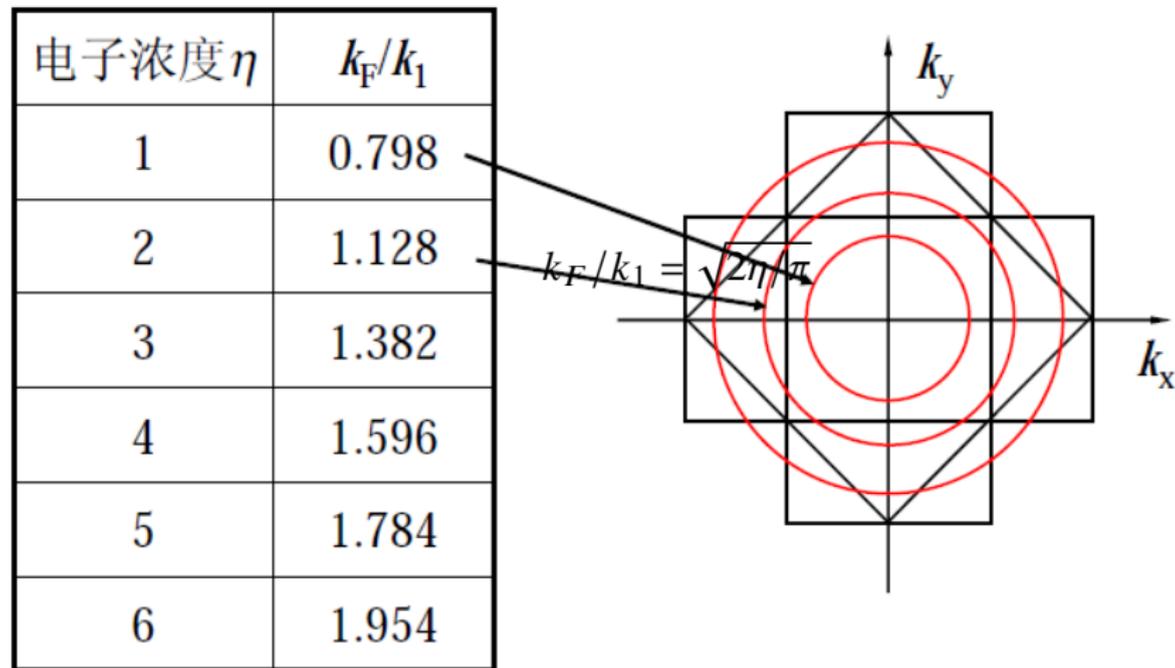
$$k_F = \frac{1}{a} \sqrt{2\pi\eta} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}}$$

$$\frac{k_F}{k_1} = \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}}$$

其中 $k_1 = \pi/a$ 为简约区的内切圆半径。

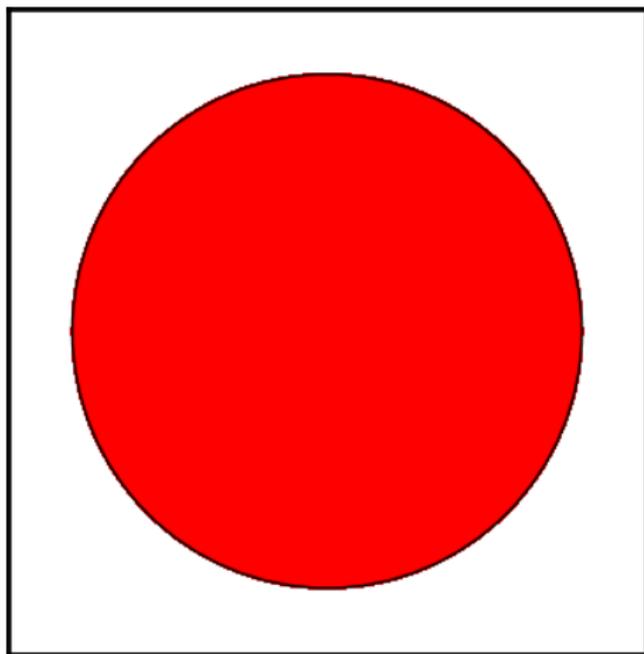
近自由电子的 Fermi 面：二维正方晶格

价电子足够多，以致 Fermi 面与边界相交，可以扩展到几个区(能带)，形成多个、复杂的 Fermi 面。



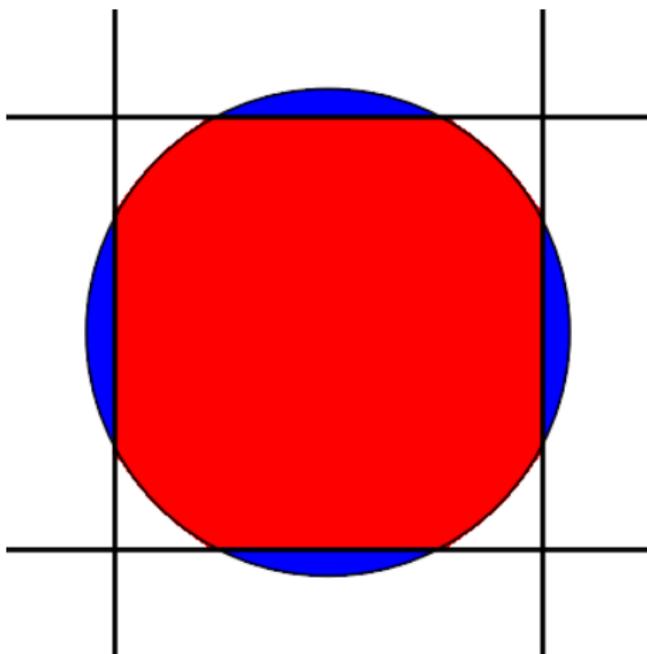
二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 1$

$k_F/k_1 = 0.798 < 1$, Fermi 面和 BZ 边界没有相交, 近乎是个圆。



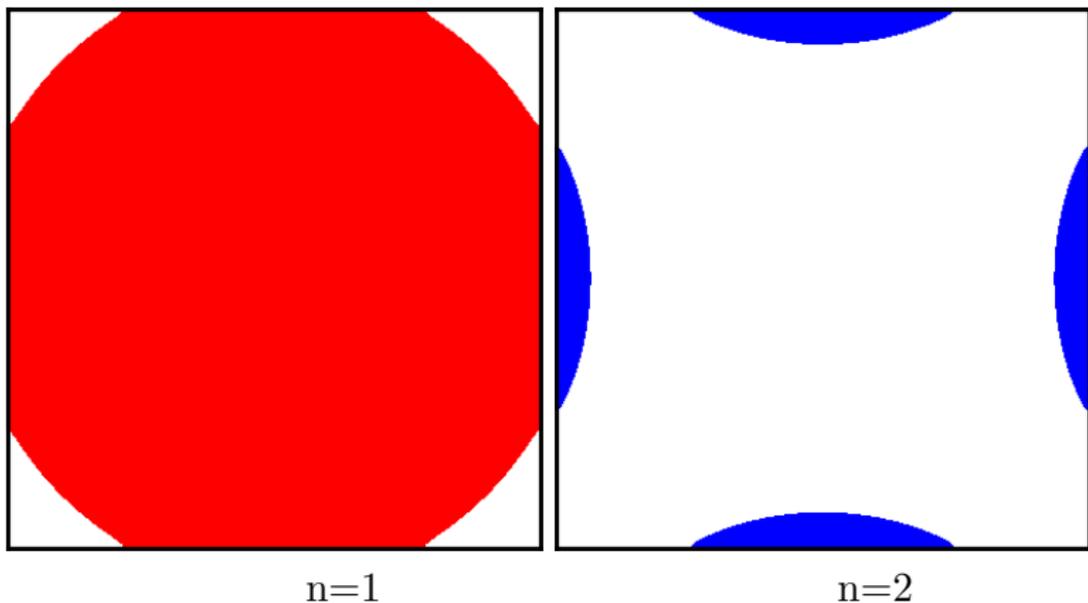
二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 2, 3$

$1 < k_F/k_1 = 1.128, 1.382 < \sqrt{2} = 1.414$, 自由电子 Fermi 面和第一 BZ 边界相交, 扩展到两个 BZ, 表明这种情况下电子占据两个能带, 因此电子可能有两个 Fermi 面。



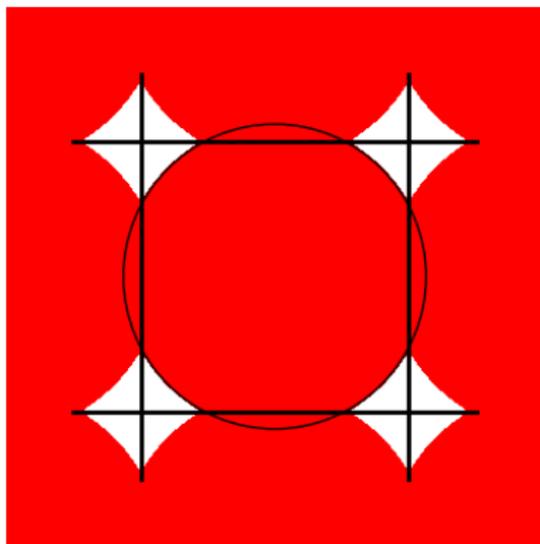
扩展区图像

二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 2, 3$

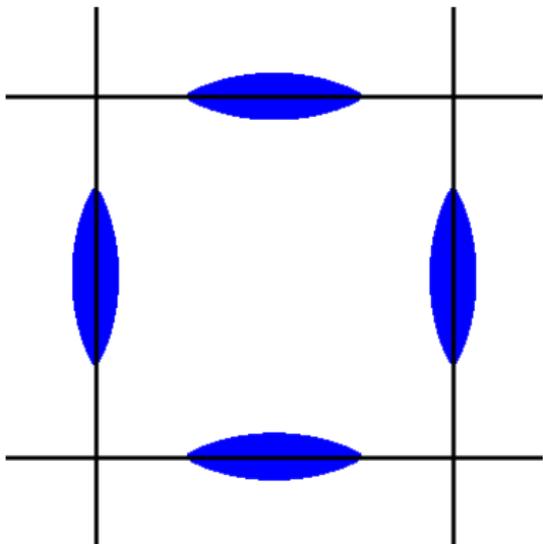


扩展区经过适当的位移得到简约区图像。在简约区里， $n = 2$ 的能带里看似有四个区域，实际上上下两个和左右两个分别连在一起，形成两个电子谷。 $n = 1$ 的未被占据的态（空白区域）看似有四个，实际上是连在一起，形成一个空穴谷。我们后面会进一步说明“空穴”这个名字的来源。

二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 2, 3$



$n=1$



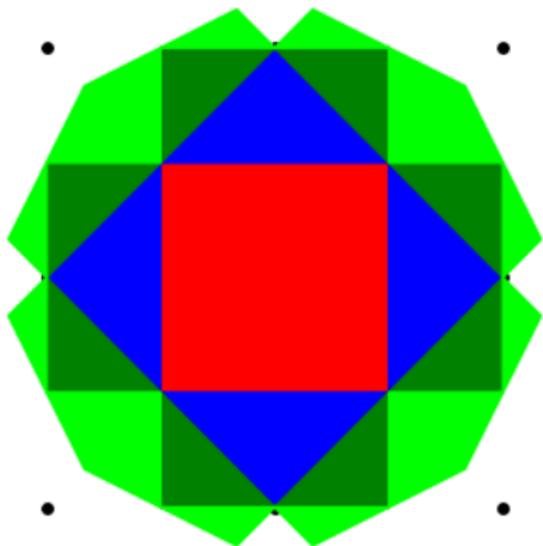
$n=2$

简约区图像里高能带的 Fermi 面支离破碎，通过周期延拓可以得到周期布里渊区图像，这样 $n = 1$ 能带的一个空穴谷和 $n = 2$ 能带的两个电子谷的 Fermi 面更完整，研究电子运动更加直观。

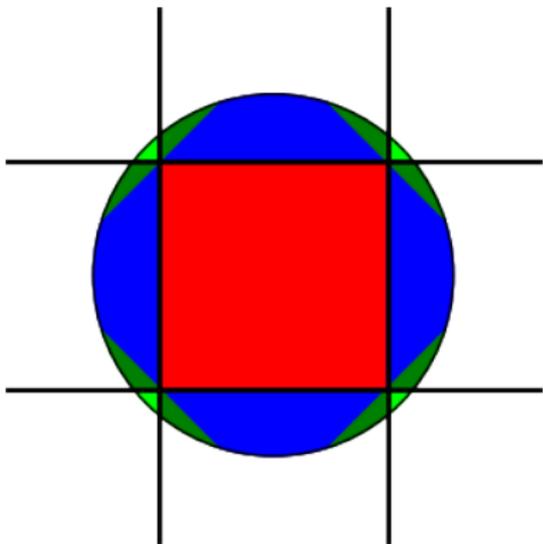
👉 这种系统有三个不相连的费米面。

二维正方形格子 Fermi 面的构造： $\eta = 4, 5, 6$

$\sqrt{2} < k_F/k_1 = 1.596, \dots < 2$ 自由电子 Fermi 面，扩展到四个 BZ，表明这种情况下电子占据四个能带，因此电子可能有四个 Fermi 面。



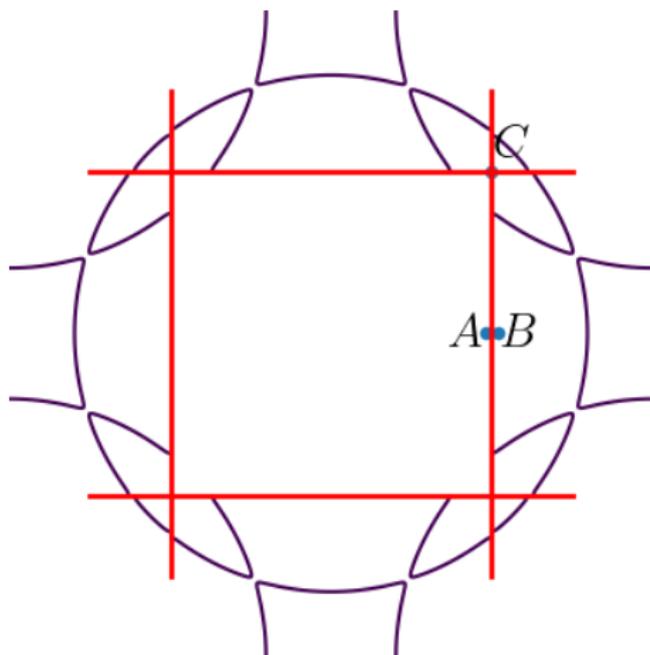
布里渊区



电子在扩展布里渊区占据情况

二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 4, 5, 6$

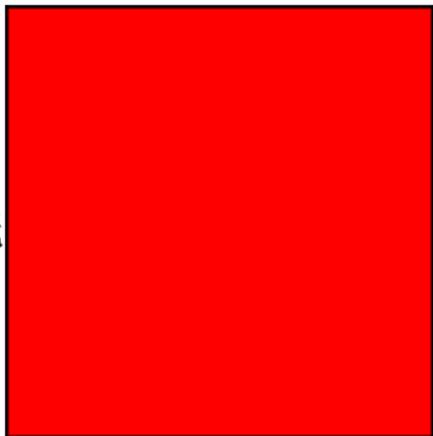
$\sqrt{2} < k_F/k_1 = 1.596, \dots < 2$ 自由电子 Fermi 面，扩展到四个 BZ，表明这种情况下电子占据四个能带，因此电子可能有四个 Fermi 面。



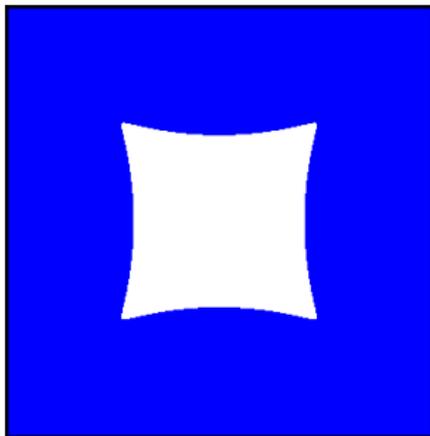
近自由电子等能面细节

二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 4, 5, 6$

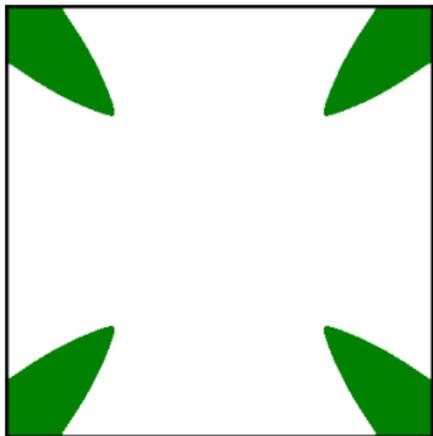
$n = 1$,
所有态都
被占据,无
费米面



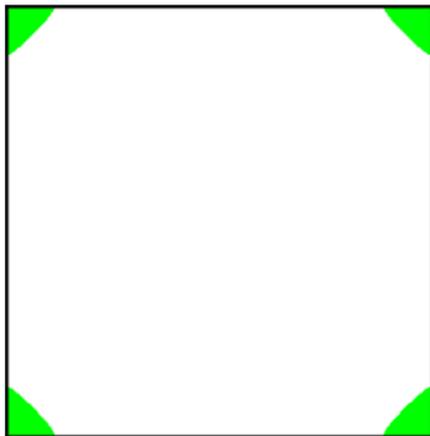
$n = 2$,
一个空穴
谷



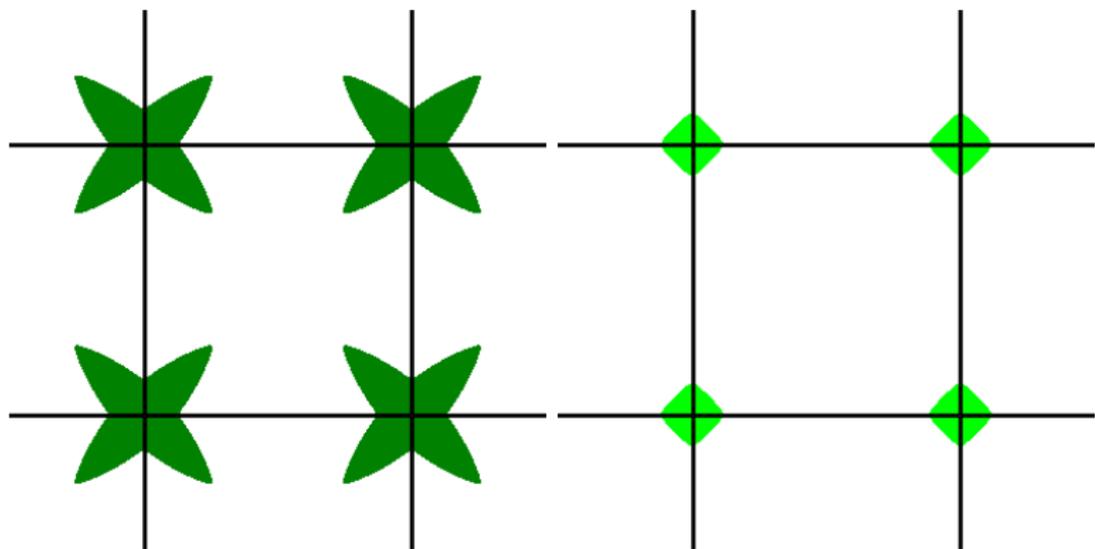
$n = 3$,
一个电子
谷



$n = 4$,
一个电子
谷



二维正方格子 Fermi 面的构造： $\eta = 4, 5, 6$



同样，在周期布里渊区图像里， $n = 3, 4$ 能带的电子谷 Fermi 面更加完整、直观。

📖 整个系统有三个费米面，一个空穴谷，两个电子谷。

一般晶格里 Fermi 面的构造: Harrison 方法

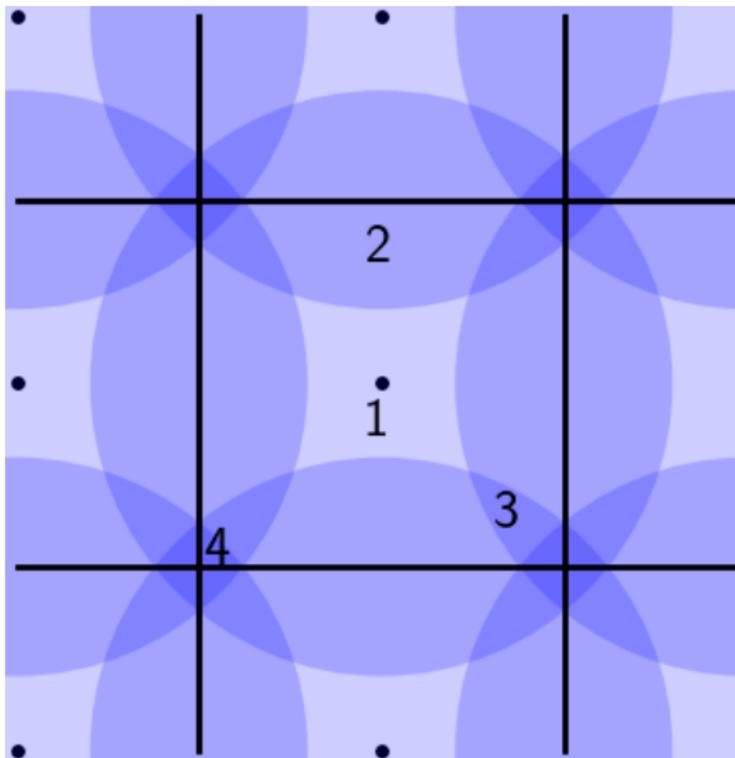
当 Fermi 波矢比较大时, 在延展的布里渊区图像下, Fermi 面会分散在好多零散的布里渊区里。构造 Fermi 将变得很困难, 尤其是在高布里渊区、高维度的情况。

1959 年 Harrison 提出一个周期布里渊区里做复杂 Fermi 面的简化办法。他的方法是建立在下面这个判断扩展区里 \mathbf{k} 处于第几个布里渊区的简易方法之上的。

- 以 \mathbf{k} 为圆 (球) 心, $|\mathbf{k}|$ 为半径做圆 (球)
- 数出这个圆 (球) 里包含的倒格点数目 n
- \mathbf{k} 处于第 n 个 BZ

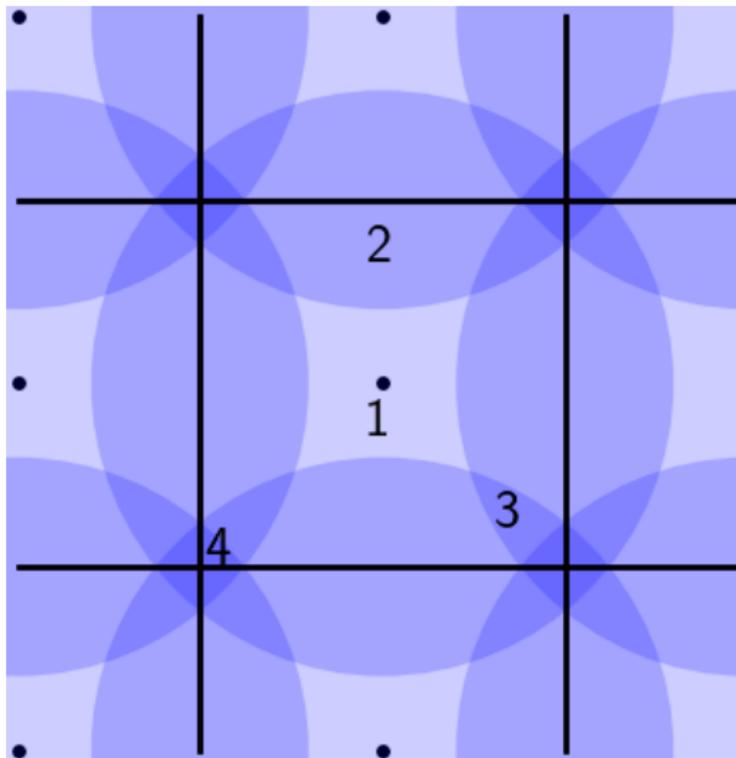
一般晶格里 Fermi 面的构造: Harrison 方法

- 以每个倒格点为圆（球）心，以 $k = k_F$ 为半径画圆（球）。
- 如果某个波矢只在一个圆（球）内，那么它在扩展区里的第一区 BZ 自由电子第一个能带。
- 如果某个波矢只在两个圆（球）相交区域内，那么它在扩展区里的第二区 BZ 自由电子第二个能带。

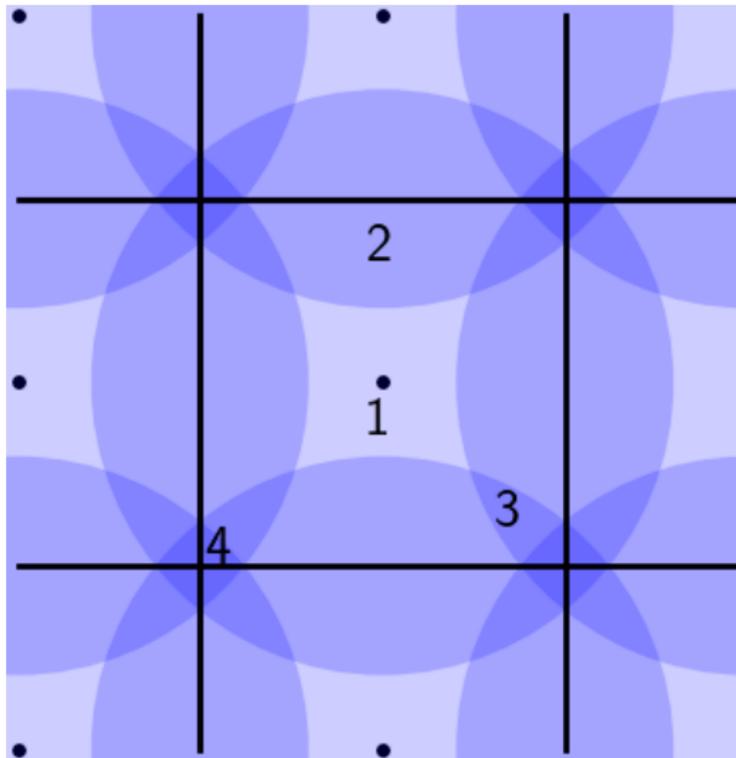
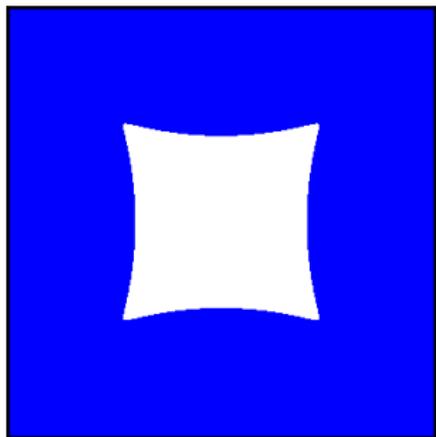
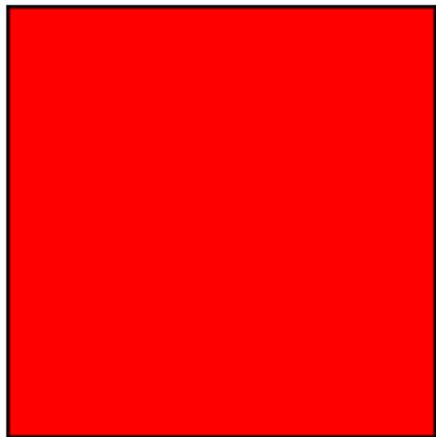


一般晶格里 Fermi 面的构造: Harrison 方法

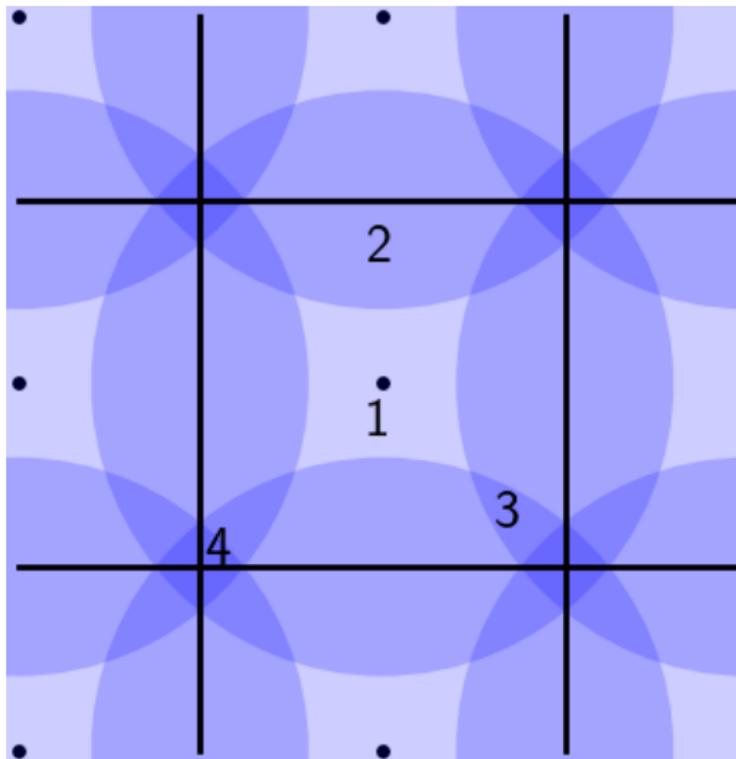
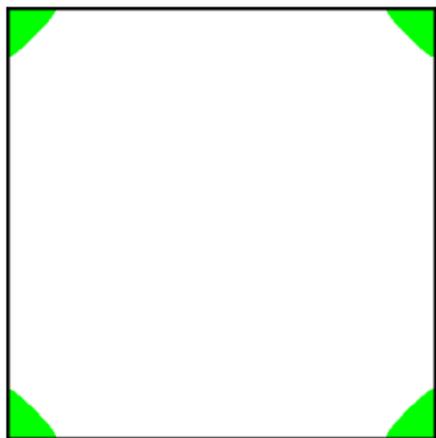
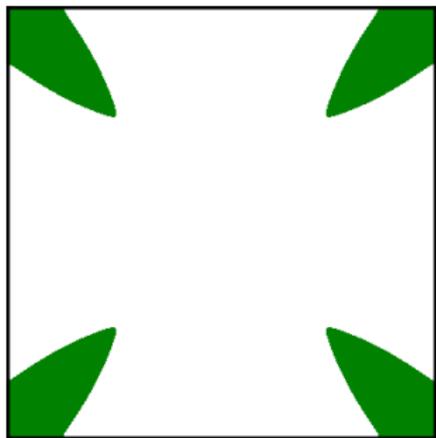
- 依次类推, 如果某个波矢在 n 个圆(球)相交区域内, 那么它属于第 n 个能带。
- 把不同能带的占据区域画出, 即得到自由电子的不同能带的 Fermi 面。
- 把边角光滑化即得到近自由电子 Fermi 面。



一般晶格里 Fermi 面的构造: Harrison 方法



一般晶格里 Fermi 面的构造: Harrison 方法



三、真实材料的能带结构和 Fermi 面

一价金属

自由电子近似：电子填充成费米球

对具有简单立方结构 (SC) 的一价金属： $n = a^{-3}$ ，第一布里渊区离 Γ 最近的距离是 $k_{min} = \frac{\pi}{a}$ ，

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3\pi^2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\pi}{a} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} = 0.985 k_{min}$$

$$k_F / k_{min} = 0.985$$

费米面非常接近第一布里渊区，会受到很大影响。一价简立方金属费米面会严重偏离球体。实际上没有任何金属具有简立方结构。

碱金属

具有 BCC 结构的一价金属：如 Li, Na, K, Rb, Cs 等碱金属，其布里渊区是一个正 12 面体，从布里渊区心到边界的最短距离在 [110] 方向上。

$$k_{min} = \frac{2\pi}{a} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}\pi}{a} = 1.414 \frac{\pi}{a}$$

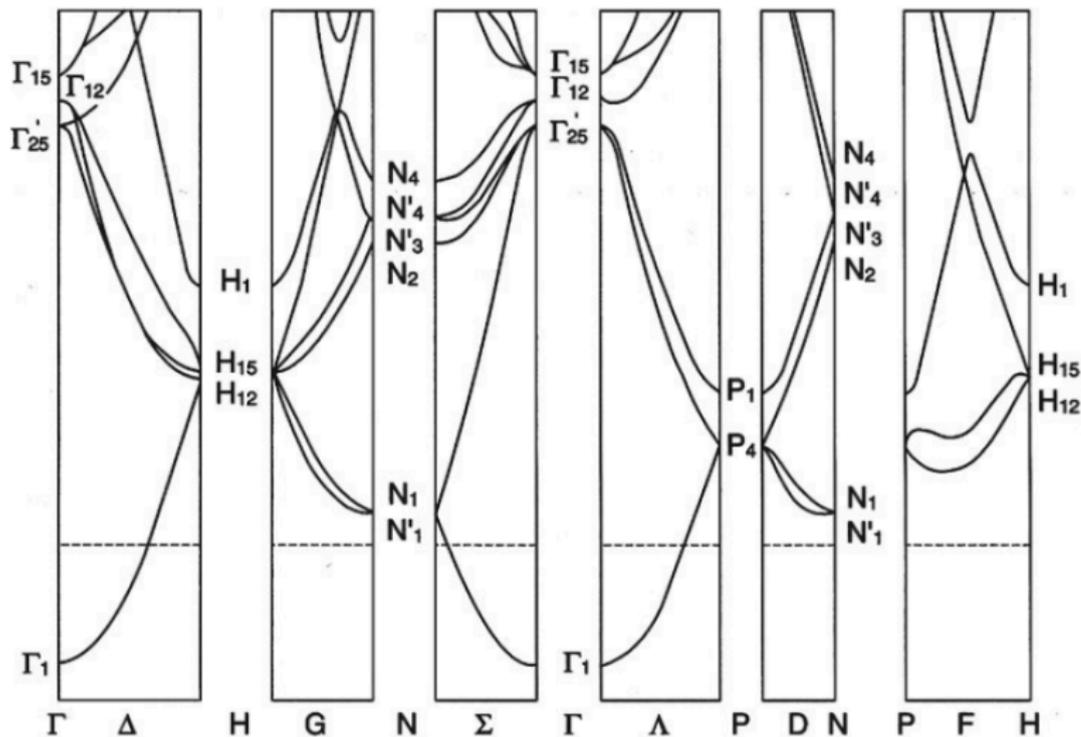
$$n = \frac{2}{a^3}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{6\pi^2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.241 \frac{\pi}{a}$$

$$k_F/k_{min} = 0.877$$

碱金属原子仅有一个价电子，且受晶格势场作用较弱，它们的布里渊区边界与接近球形的费米面之间距离较大，计算和测量一致表明：Na 的费米面接近球形，Cs 的费米面偏离球形约 10%。

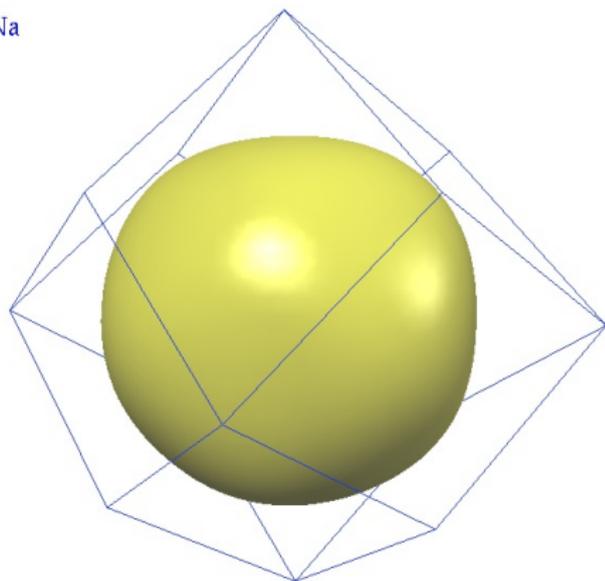
碱金属



Na 的能带结构。虚线是 Fermi 面位置。Grosso, Fig 6.11。

钠的 Fermi 面

Na



各种元素的 Fermi 面数据库可以在下面这个网站找到：

<http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>

贵金属 Fermi 面

具有 FCC 结构的一价金属：如 Cu, Ag, Au 等贵金属，其布里渊区是一个截角八面体，从布里渊区心到边界的最短距离在 [111] 方向上。

$$k_{min} = \frac{2\pi}{a} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{3}\pi}{a} = 1.732 \frac{\pi}{a}$$

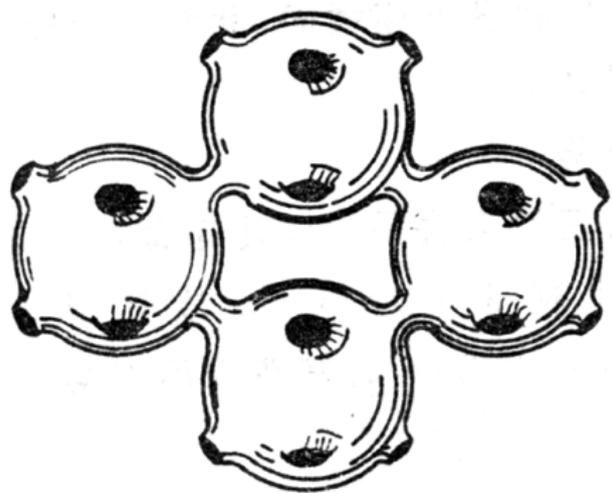
$$n = \frac{4}{a^3}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{12\pi^2}{a^3}\right)^{\frac{1}{3}} = 1.563 \frac{\pi}{a}$$

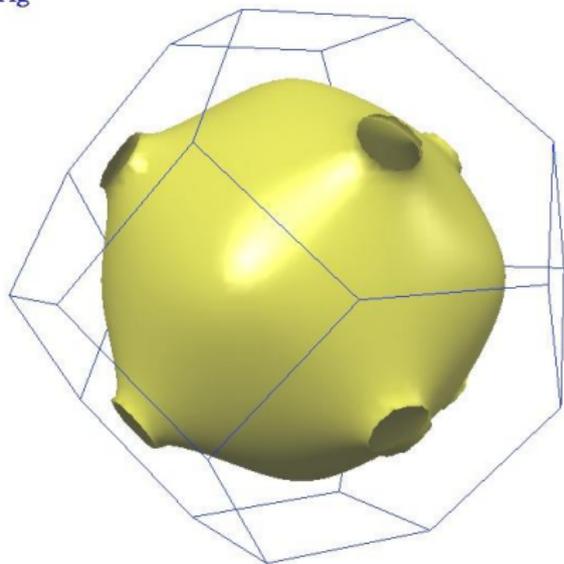
$$\frac{k_F}{k_{min}} = 0.903$$

它的 FS 离边界较近，周期场的影响使它们在方向上发生畸变，好像伸出 8 个脖子接到布里渊区的 8 个 6 边形上，这个分析已被实验所证实。

贵金属 Fermi 面

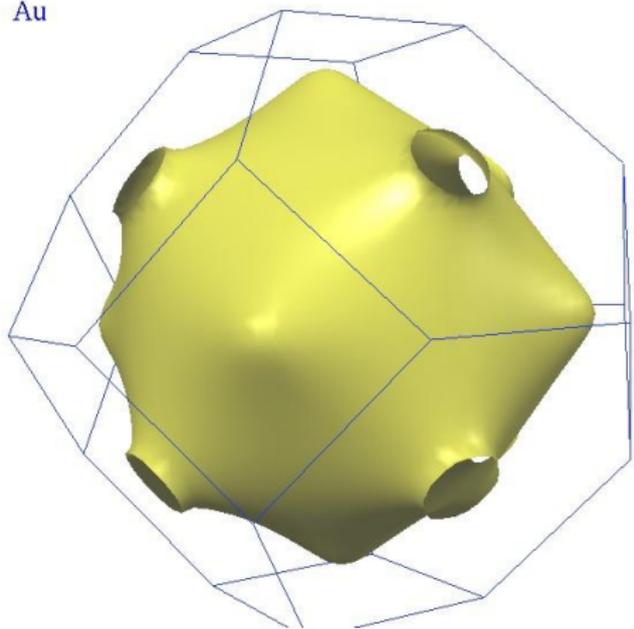


Ag

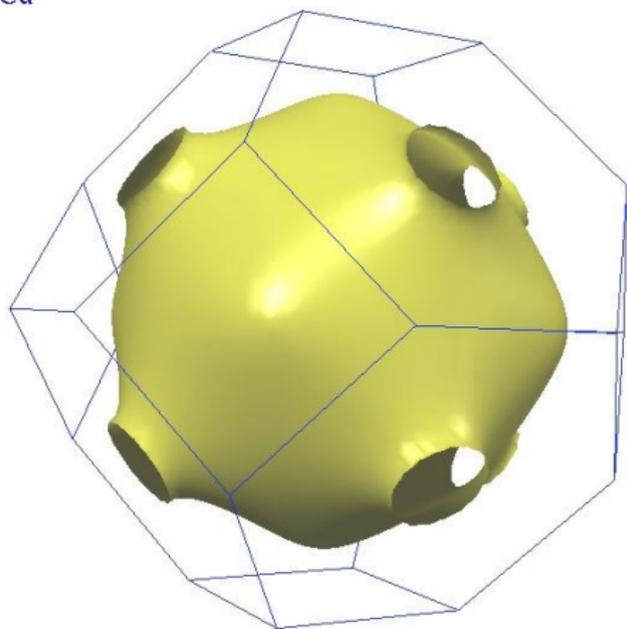


贵金属 Fermi 面

Au

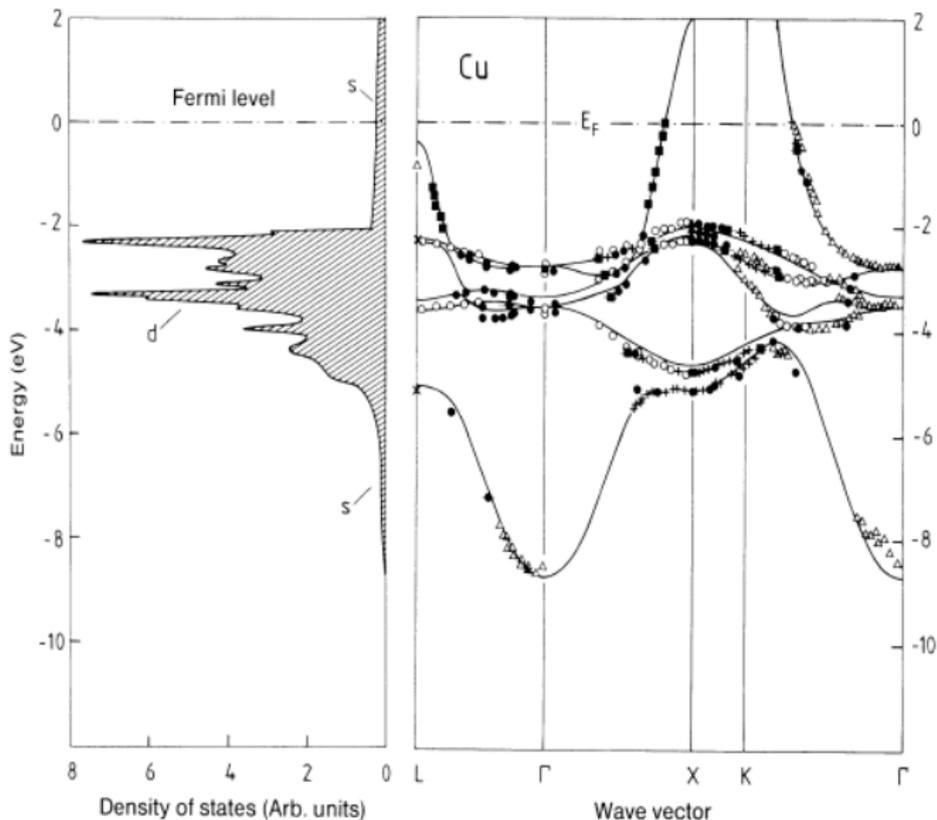


Cu

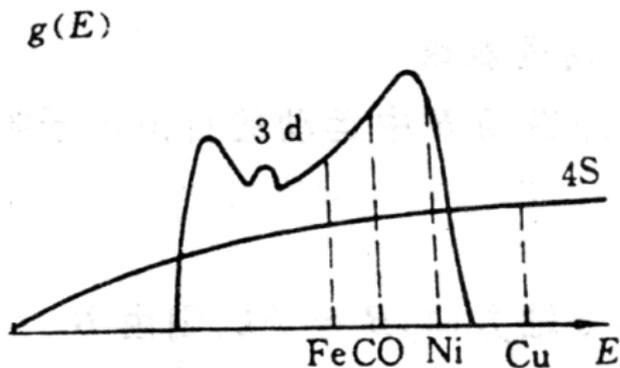


贵金属 Fermi 面

Cu 的
态密度和
能带结构



贵金属 Fermi 面

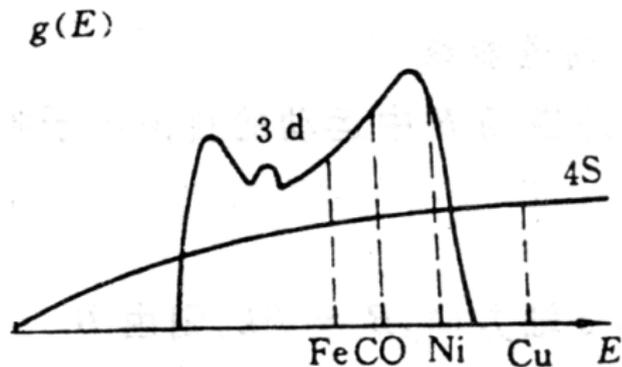


贵金属和过渡金属的 3d 与 4S 带

以上分析看出：碱金属和铜分族元素的价电子都很接近自由电子，所以都有良好的导电性，但两者在其它物理性质上仍有很大差别，这主要是后者存在一个充满电子的 d 带而碱金属没有。晶体中的 d 带和 s 带是重叠的，d 带窄，s 带宽，由于 3d 能带离费米面不远，它对晶体性质的影响远比碱金属中其它满带的影响要大的多。

过渡金属

过渡金属的原子具有未充满的 d 壳层，例如 Fe 原子的外层 $3d^6, 4s^2$ ，形成晶体后的能带和 Cu 类似，如右图所示，显然其 d 带是不满的，且能态密度很大，能容纳更多的电子， d 带的最大能级比 s 带的最大能级要低，因而在结合成晶体后，能夺取较高的 s 带中的电子而使能量降低。故过渡金属的结合能较大，强度较高。



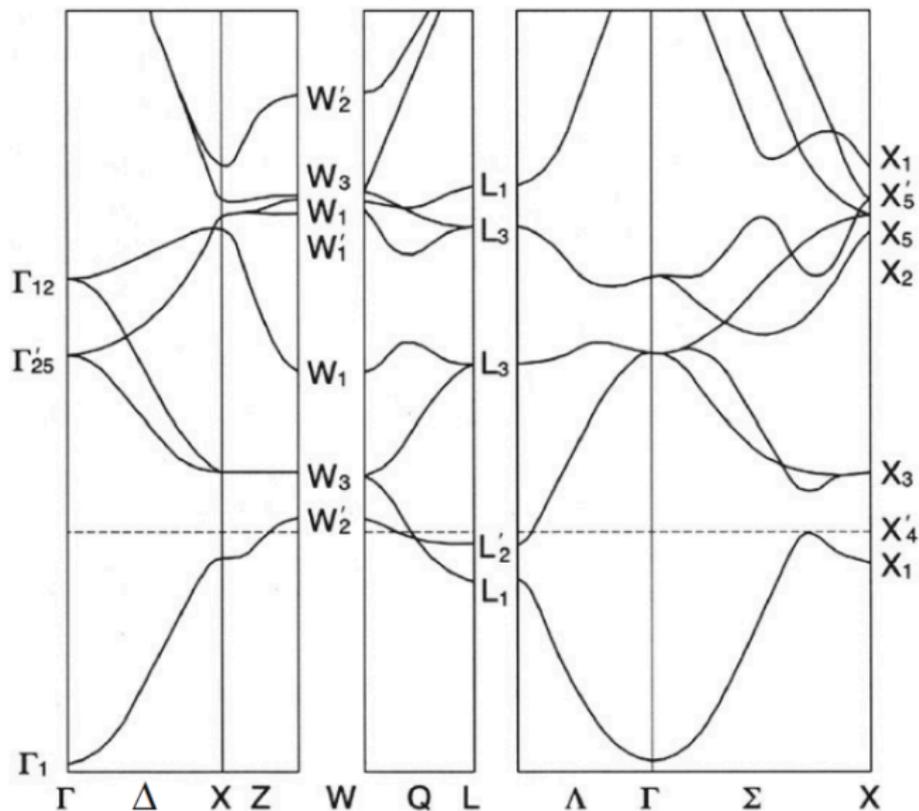
贵金属和过渡金属的 $3d$ 与 $4s$ 带

由于过渡金属的 d 带和 s 带都是半满的，而 d 带电子受原子束缚较紧，因而不能用自由电子近似来确定其费米面的形状。

二价金属

二价金属 Ca, Sr, Ba 属立方晶系, Ca 和 Sr 为 FCC, Ba 是 BCC, 每个原子两个价电子, 故价带应该是满的, 但由于价带和更高的能带有重叠, 费米半径将超过第一布里渊区, 在没有布满第一布里渊区的情况下就进入了第二布里渊区, 由于布里渊区界面是能带的分界线, 所以两个区域都是不满的, 故它们仍是导体。

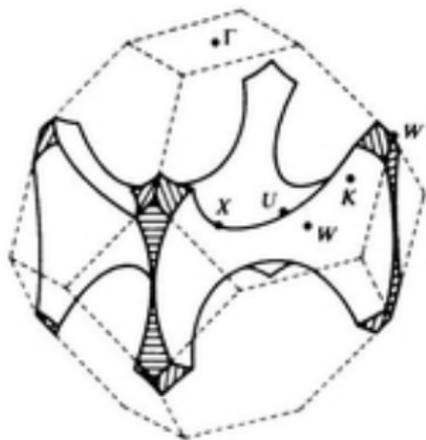
二价金属: Ca 的能带和 Fermi 面



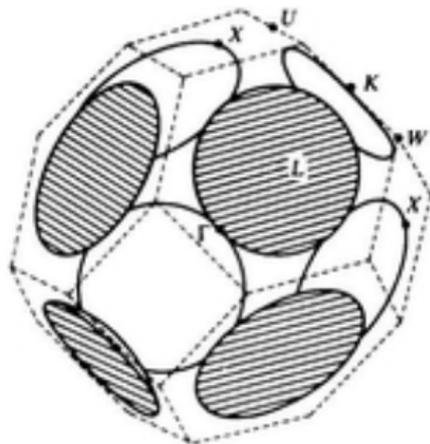
Ca 的能带结构。虚线是 Fermi 面位置。Grosso, Fig 6.12。

二价金属: Ca 的能带和 Fermi 面

第一能带, 以 X 点为中心



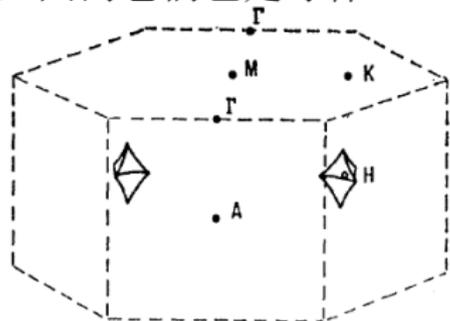
第二能带, 以 Γ 点为中心



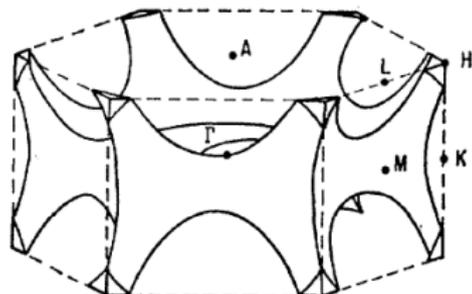
二价金属

二价金属 Be, Mg, Zn 具有 HCP 结构, 每个原子 2 个价电子, 本应是满带, 同样由于能带重叠, 一个能带分布在几个布里渊区内, 都是不满的, 因而它们也是导体。

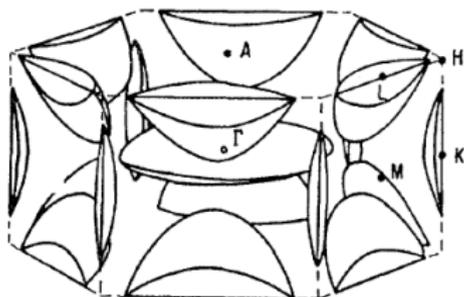
锌的
Fermi 面
PR 126,
497 (1962)



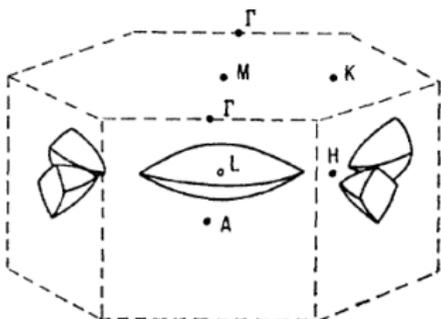
1st BAND



2nd BAND



3rd BAND



4th BAND

三价金属

Al fcc 结构，其第一布里渊区形状和 Cu 相同。但每个原子有 3 个价电子，故其费米半径为：

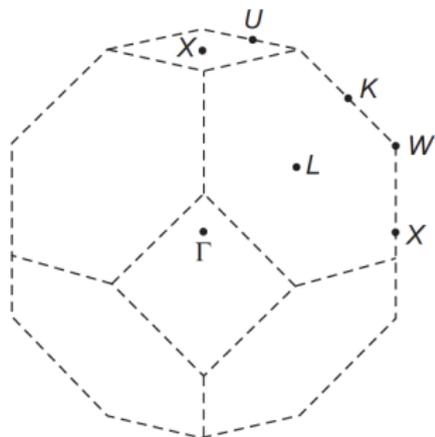
$$k_F = \left[3\pi^2 \left(\frac{12}{a^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} = 2.255 \frac{\pi}{a} > k_{min} = \sqrt{3} \frac{\pi}{a} = 1.732 \frac{\pi}{a}$$

因此 k_F 远大于第一布里渊区。

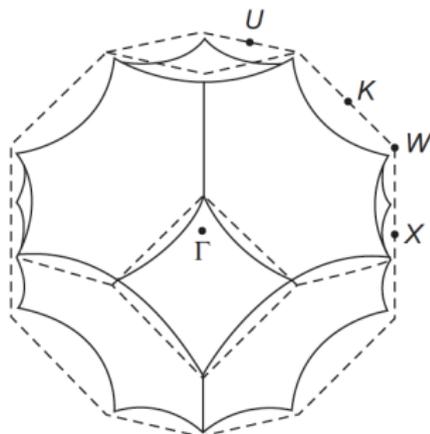
其费米面不但把第一布里渊区全包含在内，而且延伸到第二、三、四布里渊区。

三价金属

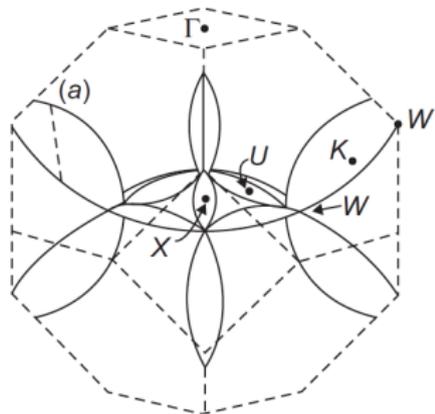
第一能带, 以 Γ 点为中心



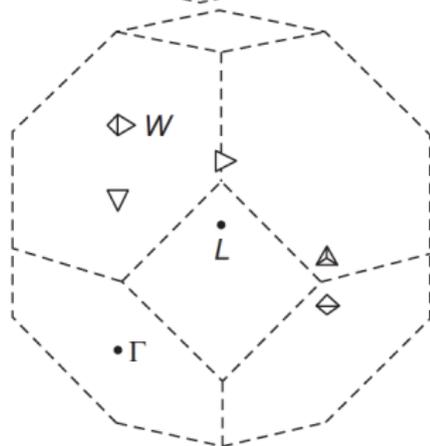
第二能带, 以 Γ 点为中心



第三能带, 以 X 点为中心



第四能带, 以 L 点为中心



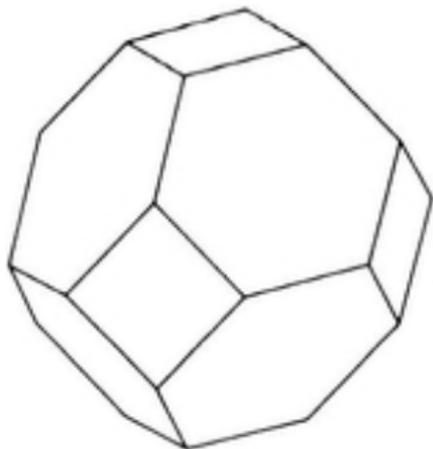
四价元素

四价元素能带非常复杂，从金属、半金属到半导体、绝缘体都可能。

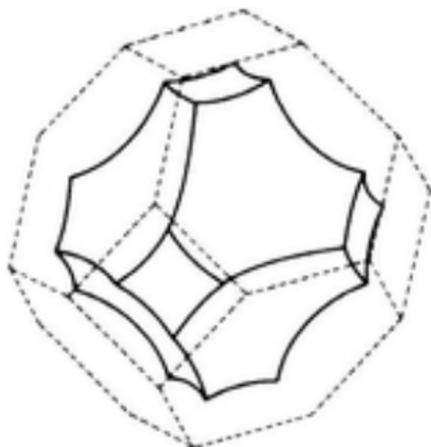
- 金属：铅 ($6s^2p^2$)
- 半金属：石墨 (碳 $2s^2p^2$)
- 半导体：Si ($3s^2p^2$), Ge ($4s^2p^2$)
- 绝缘体：金刚石 (碳 $2s^2p^2$)

四价金属：铅

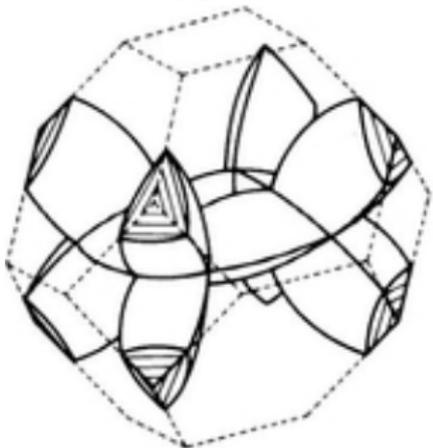
第一能带，以 Γ 点为中心



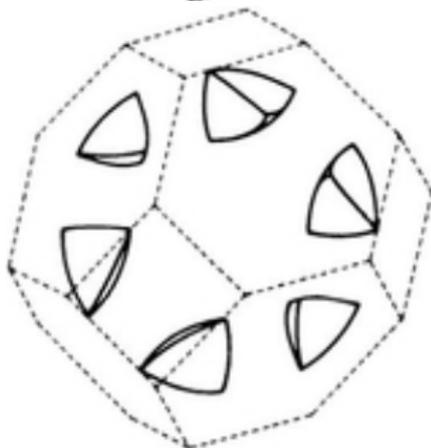
第二能带，以 Γ 点为中心



第三能带，以 X 点为中心



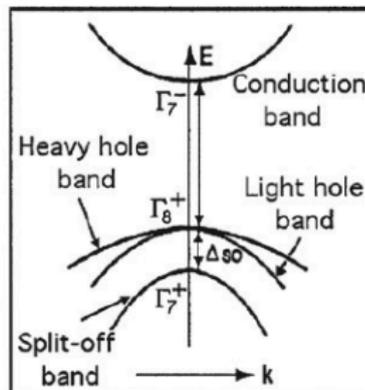
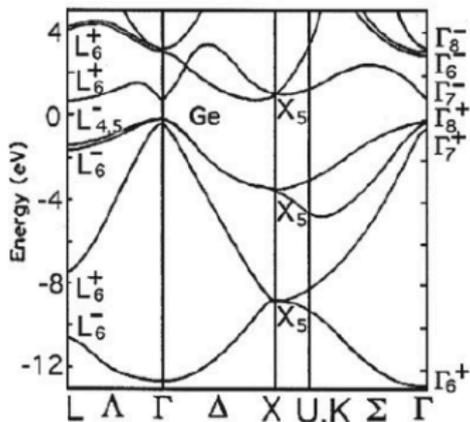
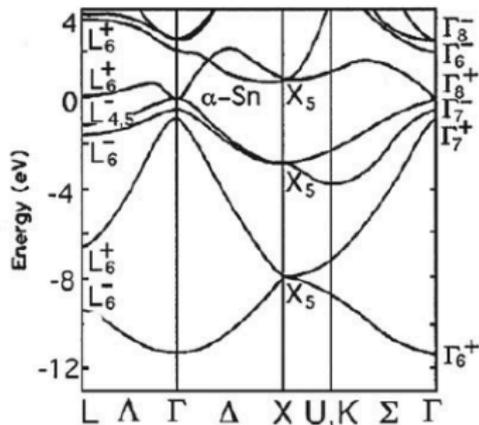
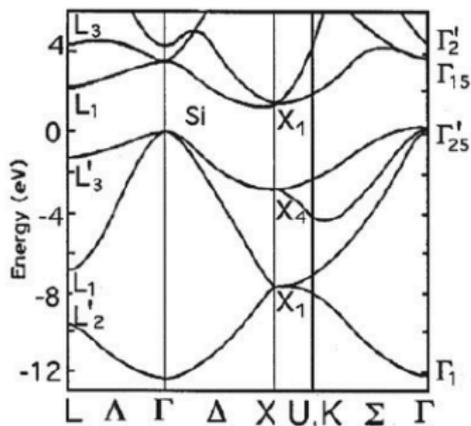
第四能带，以 L 点为中心



IV 族半导体

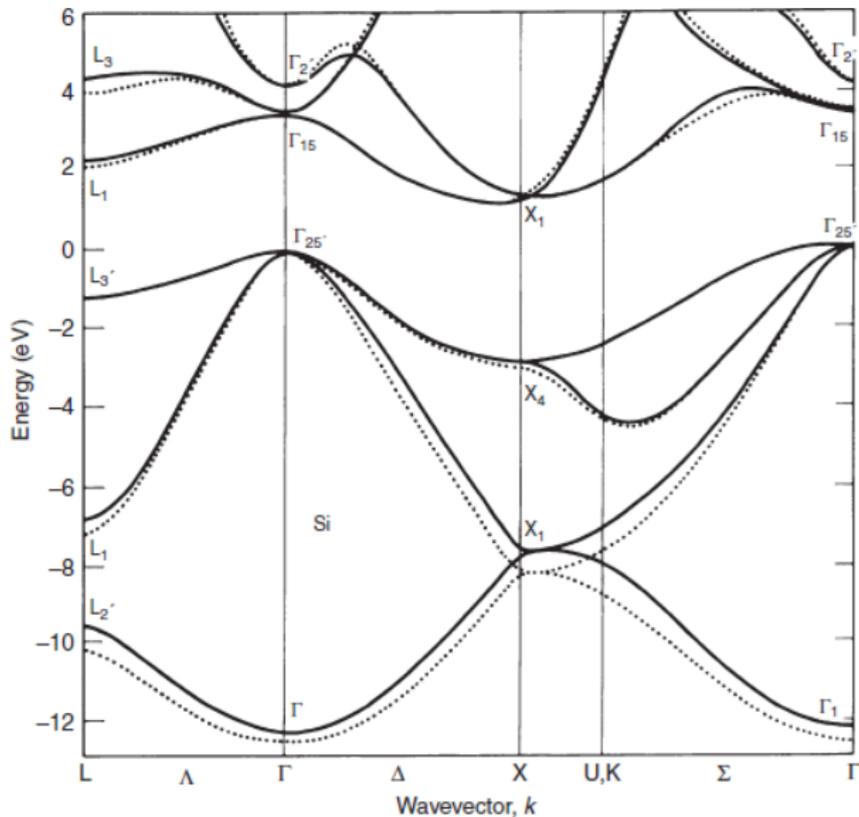
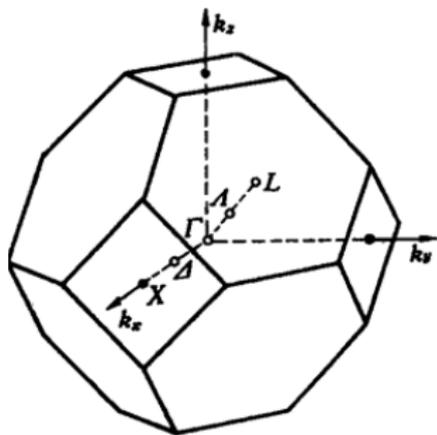
零温的本征半导体价带全满，导带全空，但是禁带宽度较小。

Grosso, Fig 6.8



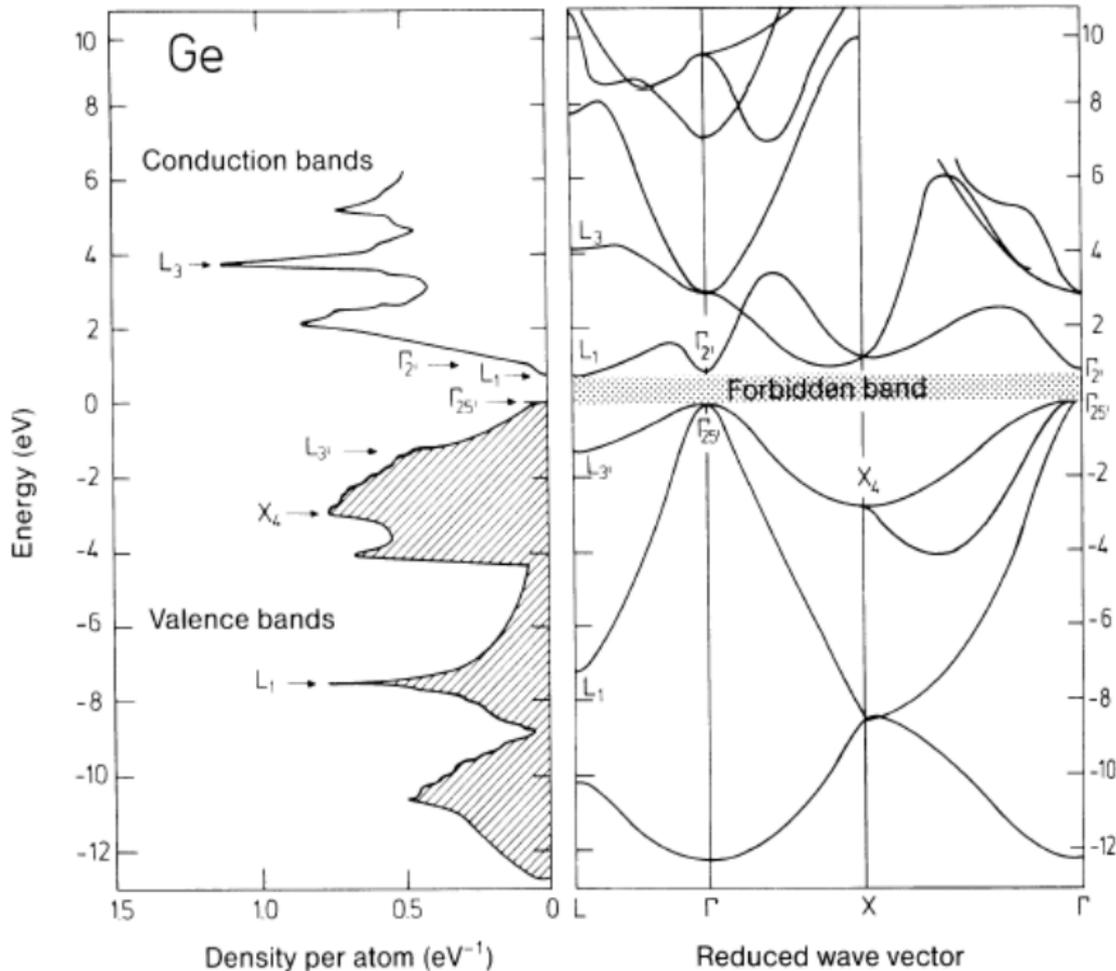
IV 族半导体

Si 的
FBZ 和
能带结构
 $\epsilon_g = 1.17 \text{ eV}$ 。

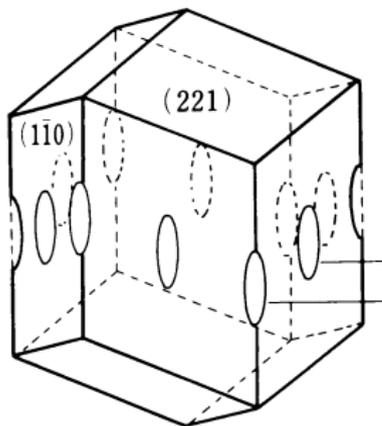
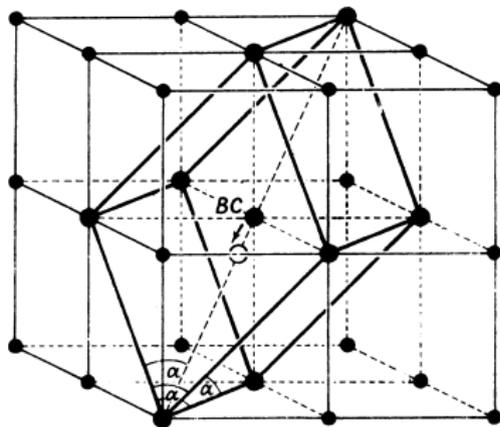


IV 族半

Ge 的
态密度和
能带结构
 $\epsilon_g = 0.74 \text{ eV}$

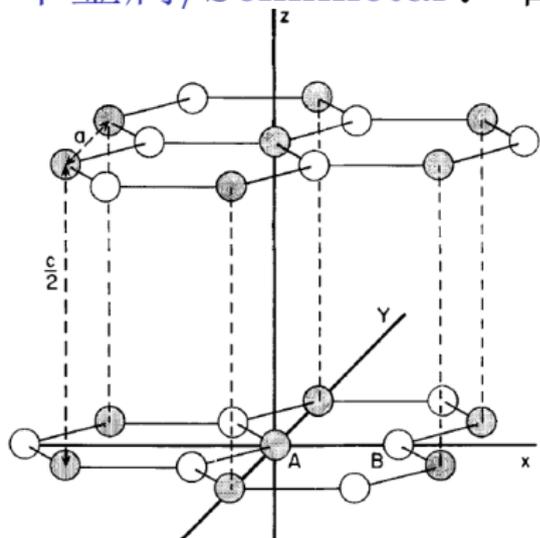


半金属/Semimetal

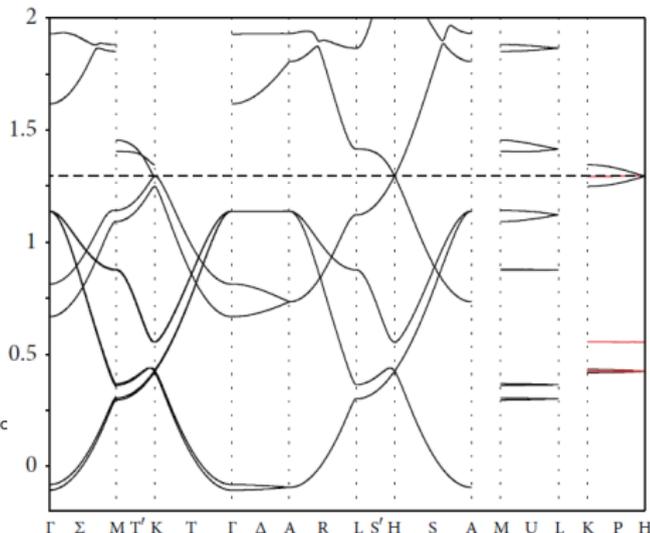
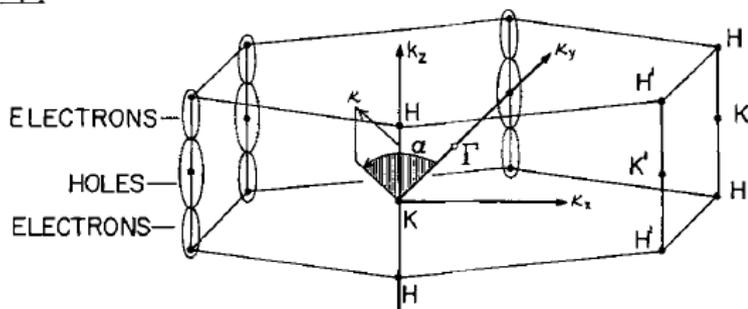


- 四价材料：石墨，能带交叠 30-40 meV。
- As ($4s^2 4p^3$), Sb ($5s^2 5p^3$), Bi ($6s^2 6p^3$) 等是五价：本应该是良导体，但实际上电导率非常低
 - ☞ 非常接近于简立方的三角晶格，每个原胞里有两个原子
 - ☞ 每个原胞里包含十个电子
- 能带略微交叠：Fermi 面非常小，载流子浓度 $n \sim 10^{-5}/\text{cell}$ 。

半金属/Semimetal：石墨



石墨的晶体结构、Fermi 面以及能带结构。McClure, IBM Journal, 1964; Bross, ISRN Condensed Matter Physics, 2013.



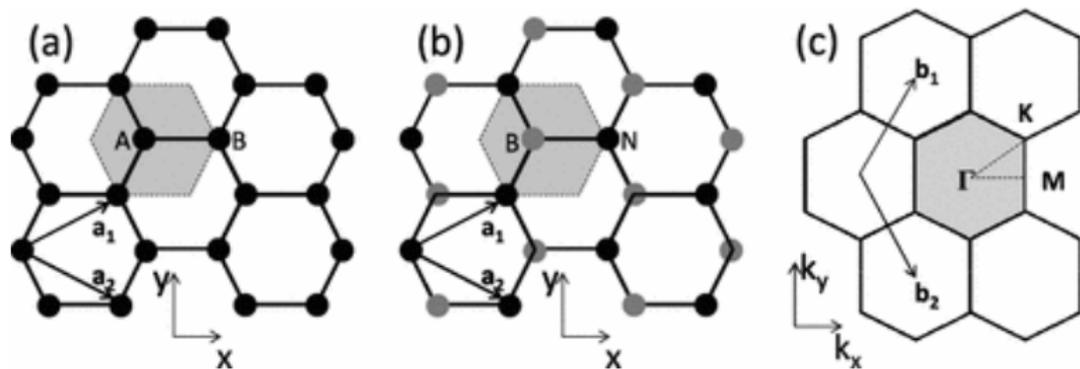
半金属/Semimetal：石墨

因为涉及到的 10 meV 量级的能量，无论实验还是理论计算都很难达到这个精度，因此对石墨的能带结构始终有争议。2012 年 García 等人提出本征石墨可能是带隙为 40 meV 的窄带半导体。

García, New J. Phys. 14, 053015 (2012)

Dirac and Weyl Semimetals

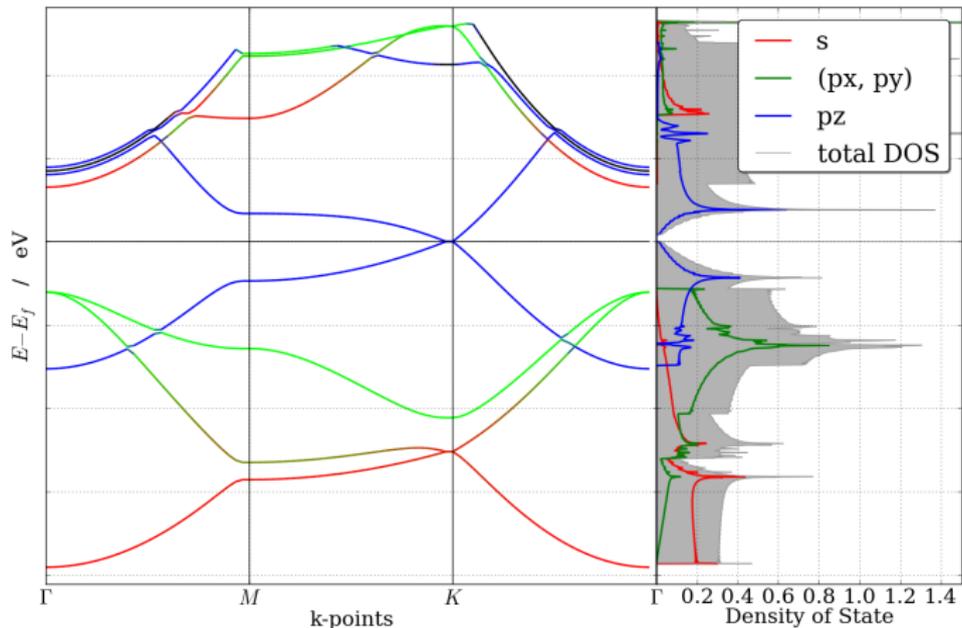
新型的半金属：Graphene, TaAs 等。存在一个 Dirac cone, 本征时 Fermi 面正好在 cone 上, Fermi 面上态密度为零。



Graphene 的结构和布里渊区

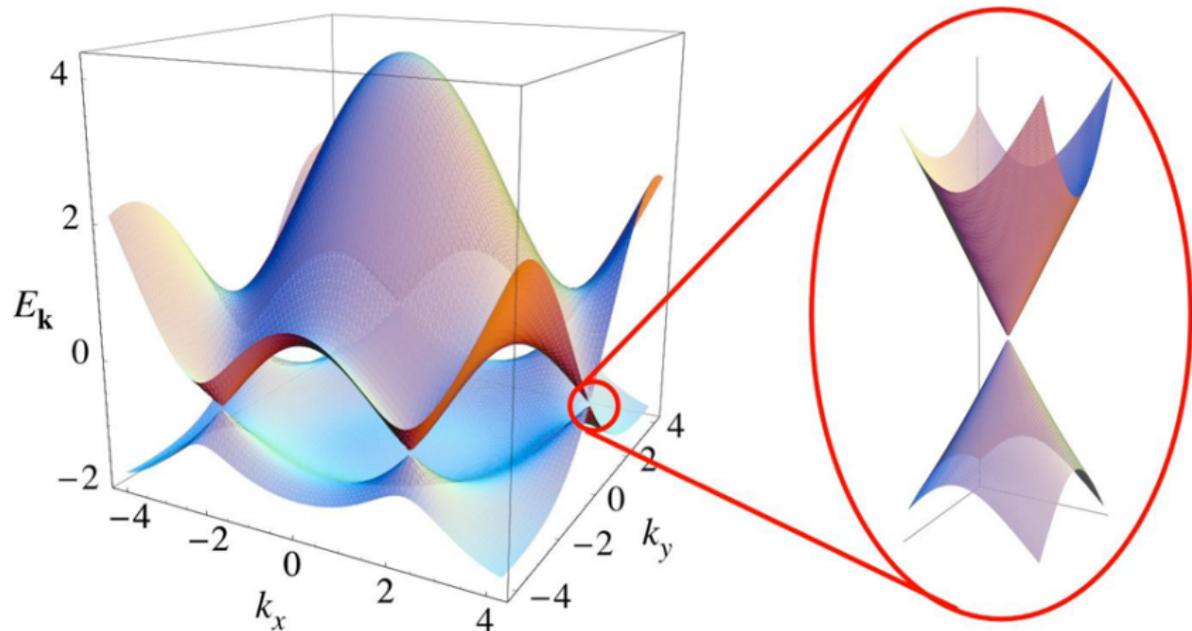
Dirac and Weyl Semimetals

Bands diagram of graphene



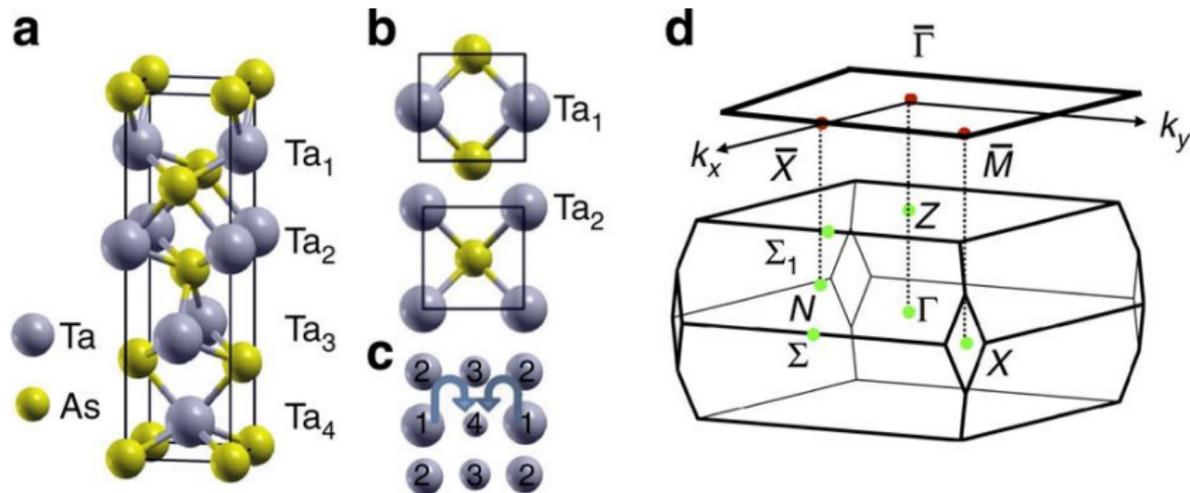
Graphene 的能带和态密度

Dirac and Weyl Semimetals



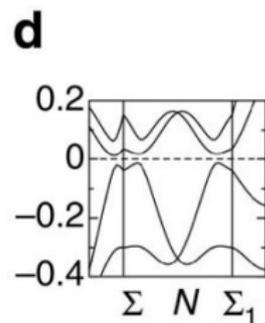
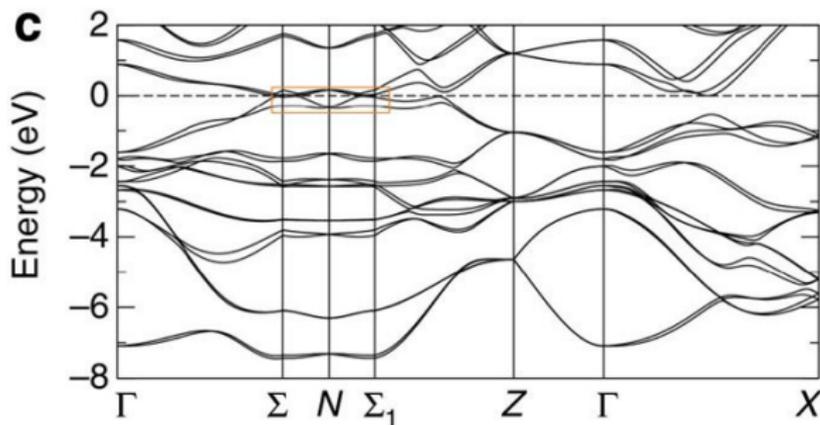
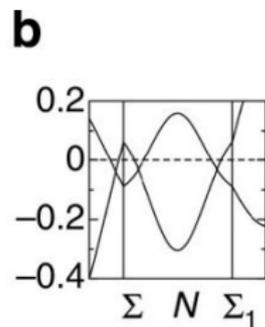
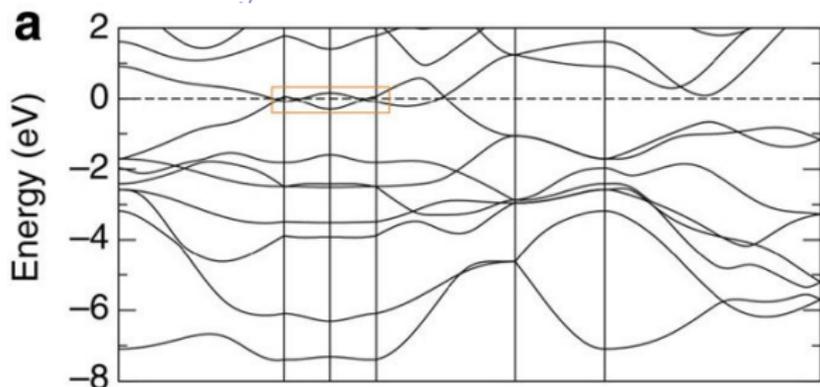
Graphene 的能带

Dirac and Weyl Semimetals



TaAs 结构和第一布里渊区

Dirac and Weyl Semimetals



TaAs 能带