

5.8 能态密度和费米面：

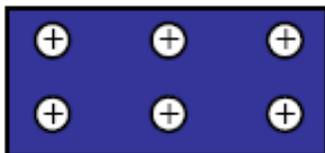
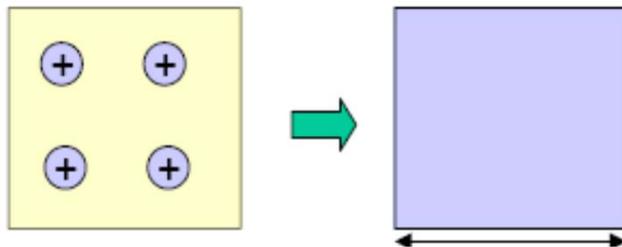
一. 能态密度

二. 费米面

见黄昆书4.7节

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，

自由电子气模型

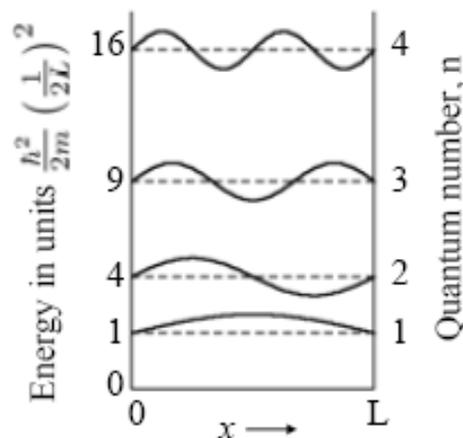


schematic model of a monovalent metal

1D:
$$\hbar\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_n}{dx^2} = \epsilon_n\psi_n$$

$$\psi_n = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

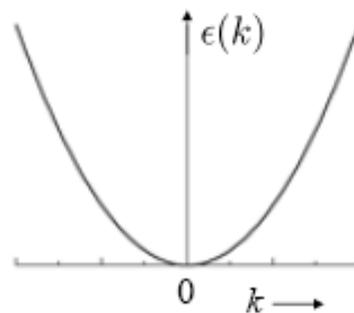
$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$

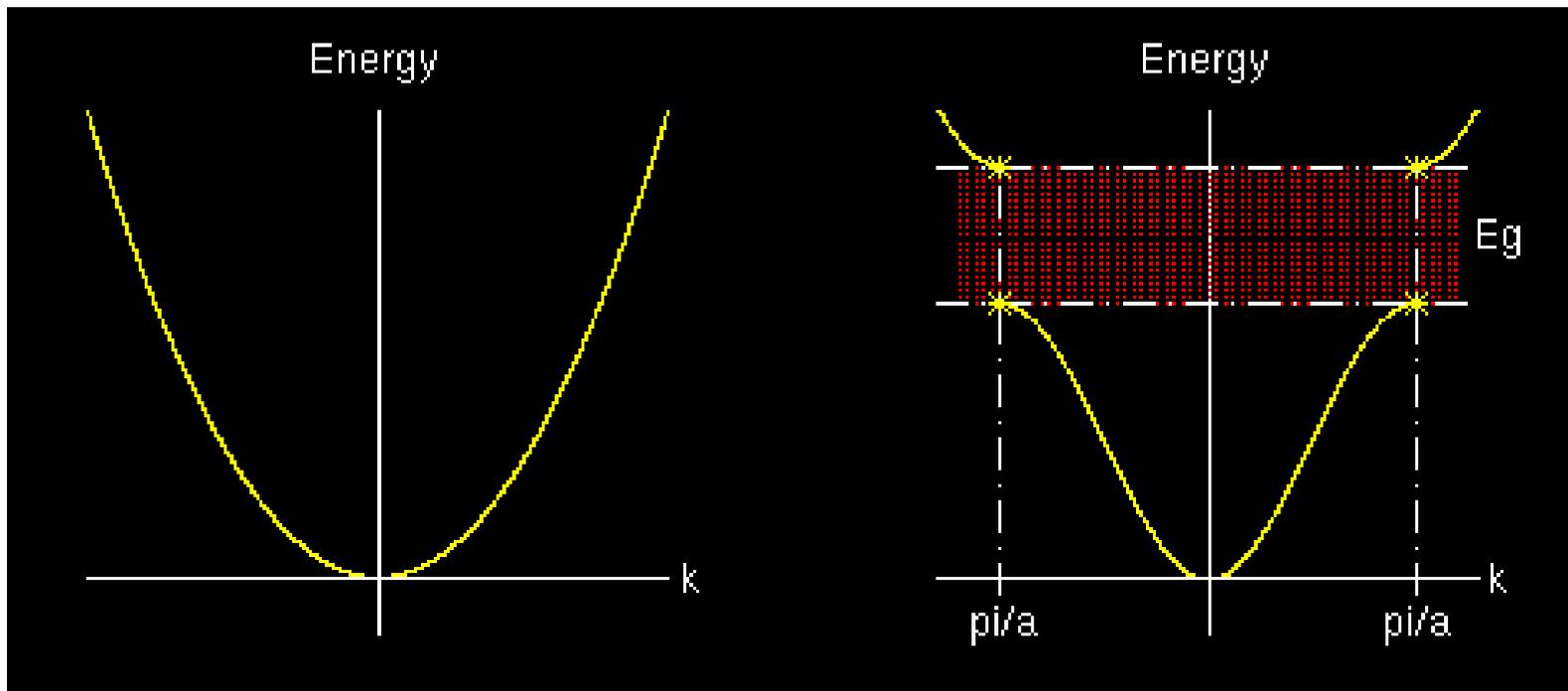


3D:
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k}^2$$





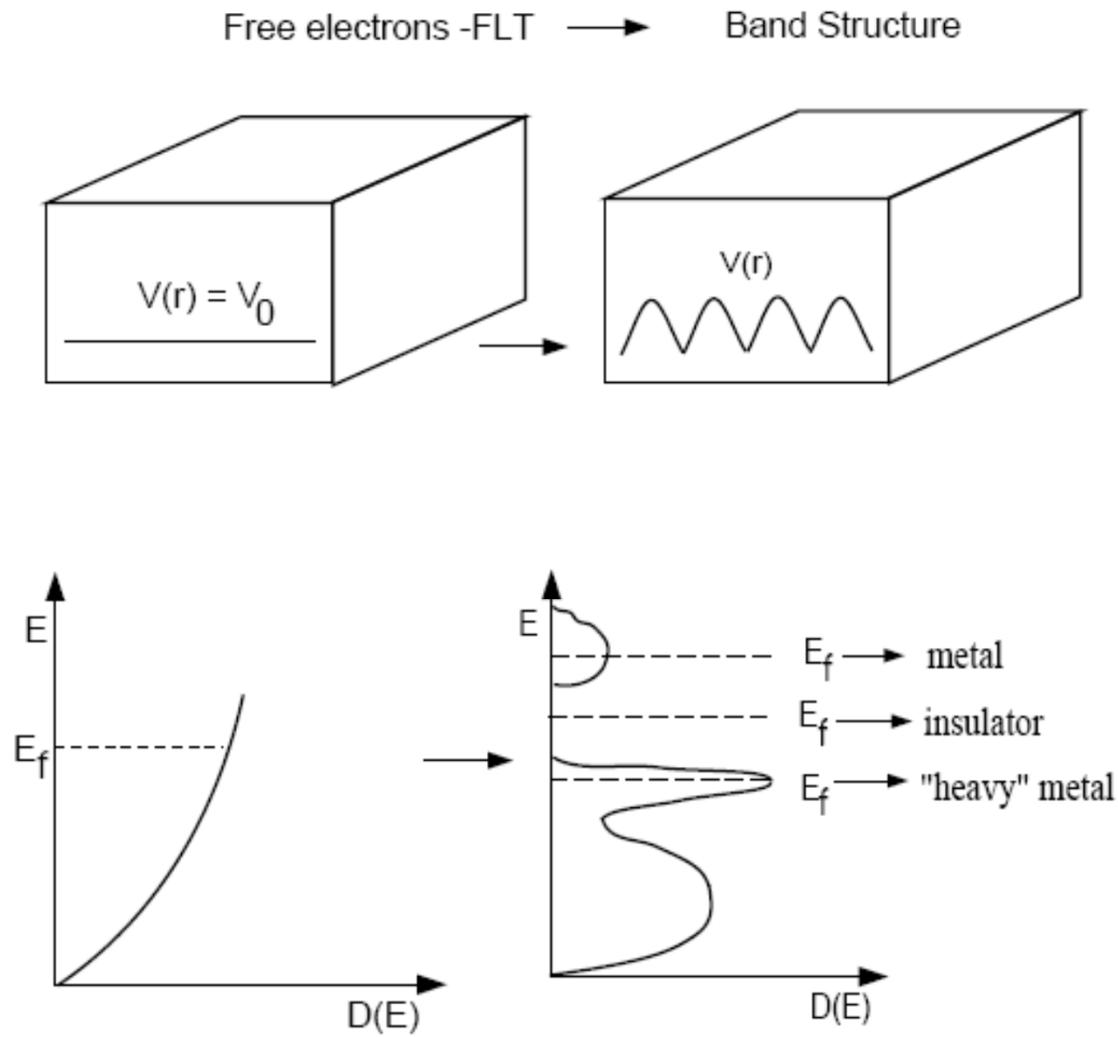
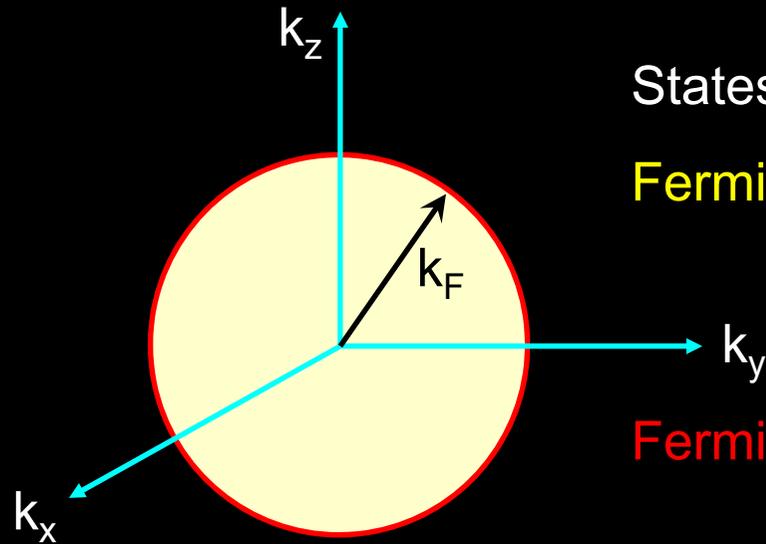


Figure 1: *The additional effects of the lattice potential can have a profound effect on the electronic density of states (RIGHT) compared to the free-electron result (LEFT).*



States w/. $k \leq k_F$ are occupied

Fermi sphere – volume in k-space occupied by electrons in the ground states

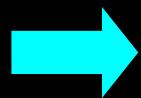
Fermi surface – k_F states w/. $\epsilon = \epsilon_F$

$$N = 2 \frac{4}{3} \pi k_F^3 \frac{V}{(2\pi)^3} = \# \text{ of electrons}$$

spin

volume of
Fermi sphere

$D(k)$



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

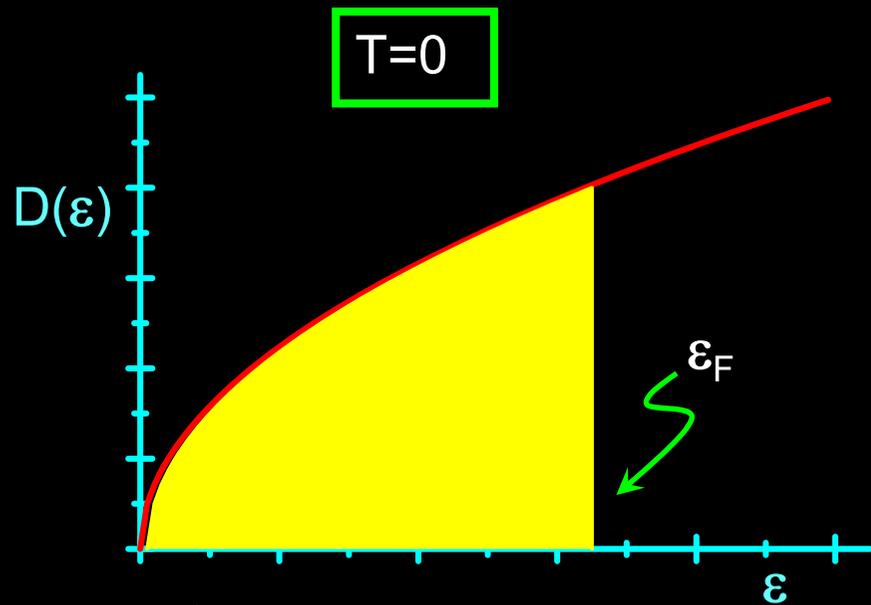
and

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$

typically,

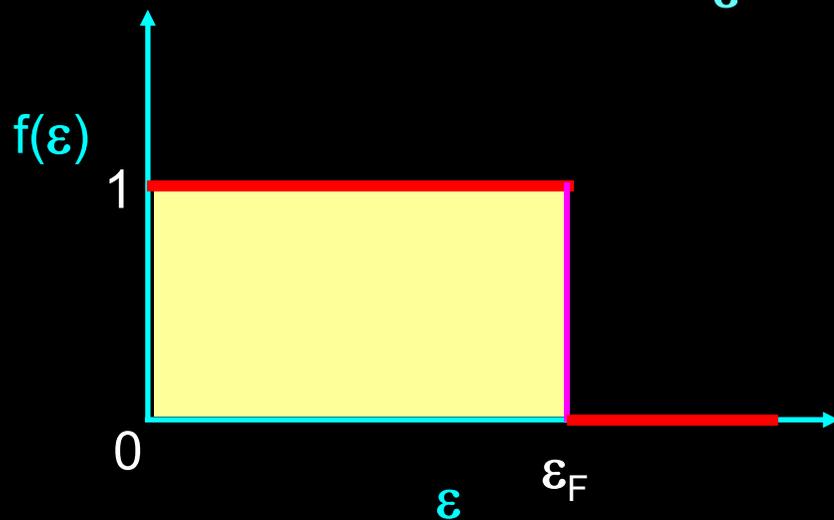
$$\sim 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$$

$$\sim 1 - 10 \text{ eV}$$



$$N = \int_0^{\infty} D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

$$= \int_0^{\epsilon_F} D(\epsilon) d\epsilon$$



$f(\epsilon)$ is the probability that a state of energy ϵ is occupied

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & , \epsilon \leq \epsilon_F \\ 0 & , \epsilon > \epsilon_F \end{cases}$$

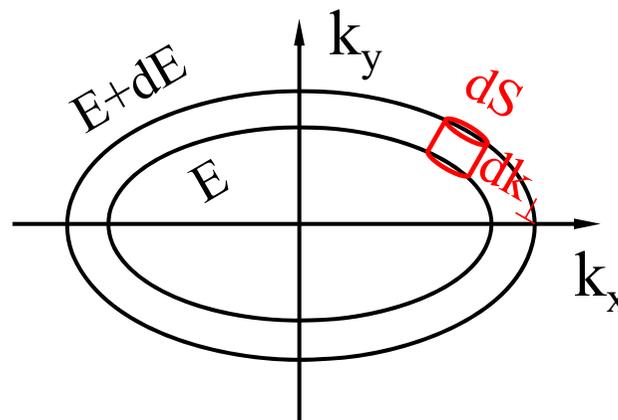
Fermi energy is important because electronic properties are dominated by states **near** ϵ_F only

$$k_B T \ll \epsilon_F$$

一、能态密度： 和3.1和4.2中类似，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）。



$dZ = 2\rho(\mathbf{k}) \times (\mathbf{k}$ 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：
$$N(E) = \frac{1}{V} \frac{dZ}{dE} = \frac{1}{4\pi^3} \iint_{E=const} \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|}$$

1. 近自由电子的能态密度

对于自由电子：
$$E^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

在 \mathbf{k} 空间中，能量为 E 的等能面是半径为 $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ 的球面，在球面上

$$|\nabla_k E| = \frac{dE}{dk} = \frac{\hbar^2}{m} k$$

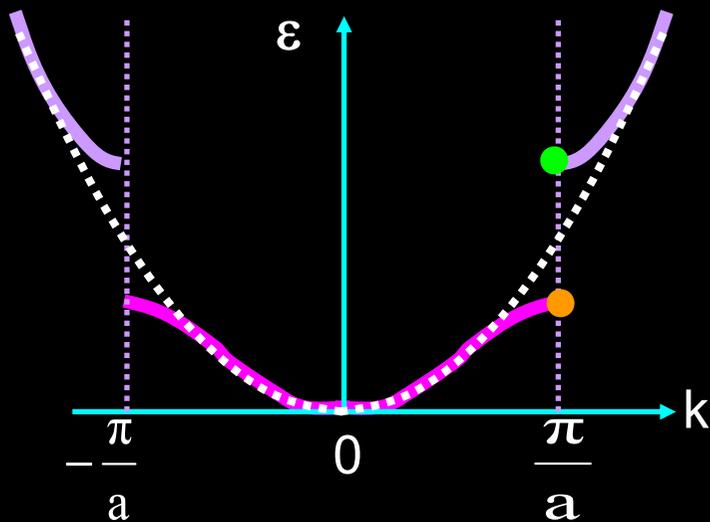
$$\begin{aligned}
 N(E) &= \frac{1}{4\pi^3} \iint_{E = \text{const}} \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|} = \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} \iint_{E = \text{const}} dS \\
 &= \frac{1}{4\pi^3} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} \cdot 4\pi k^2 = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} E^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

注意：我们定义单位体积能态密度，与按黄昆书中的定义不同，所以系数中少一个体积参量！

考虑周期场的影响，在近自由电子情况下，周期场的影响主要表现在布里渊区边界附近，而离布里渊区边界较远处，周期场对电子运动的影响很小。

下面以简单立方晶体为例，考察第一布里渊区内电子的等能面，从原点出发，等能面基本保持为球面，在接近布里渊区边界时，等能面开始向边界突出。

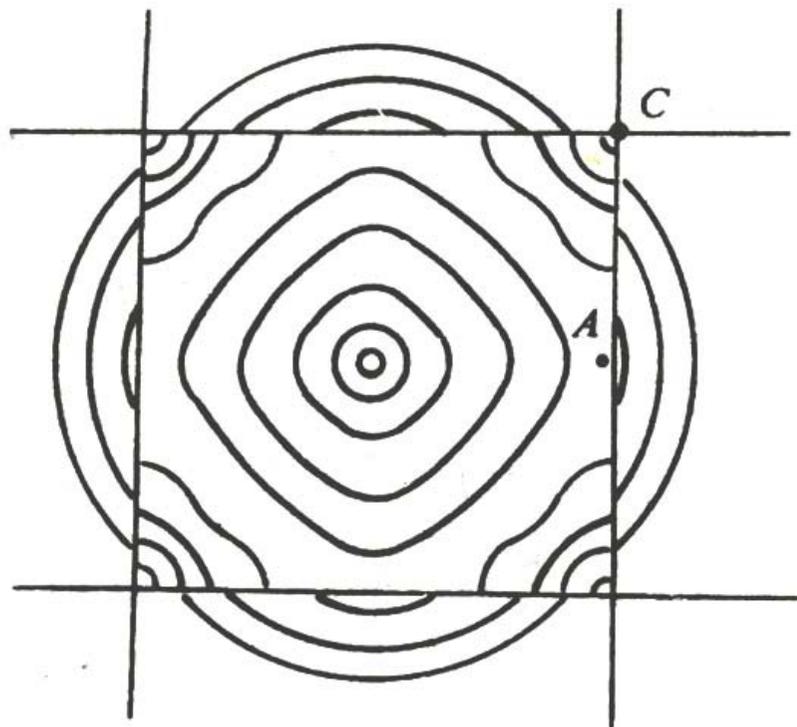
One electron per primitive cell $v=1$



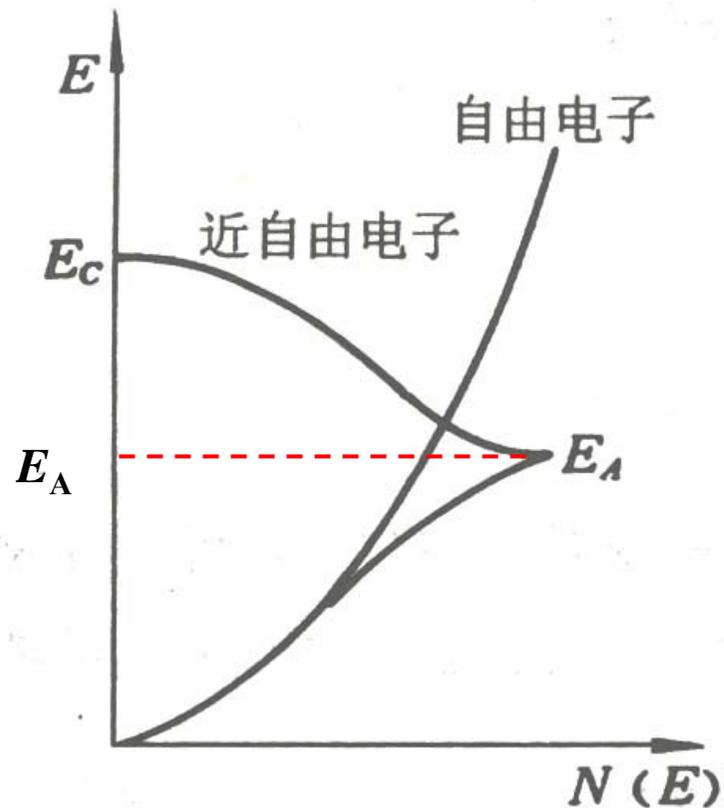
With the crystal potential, the energy inside the first Brillouin zone is **lower** close to the zone boundary.

weak periodic Potential

So the Fermi surface is **extended** toward the zone boundary as it get closer.



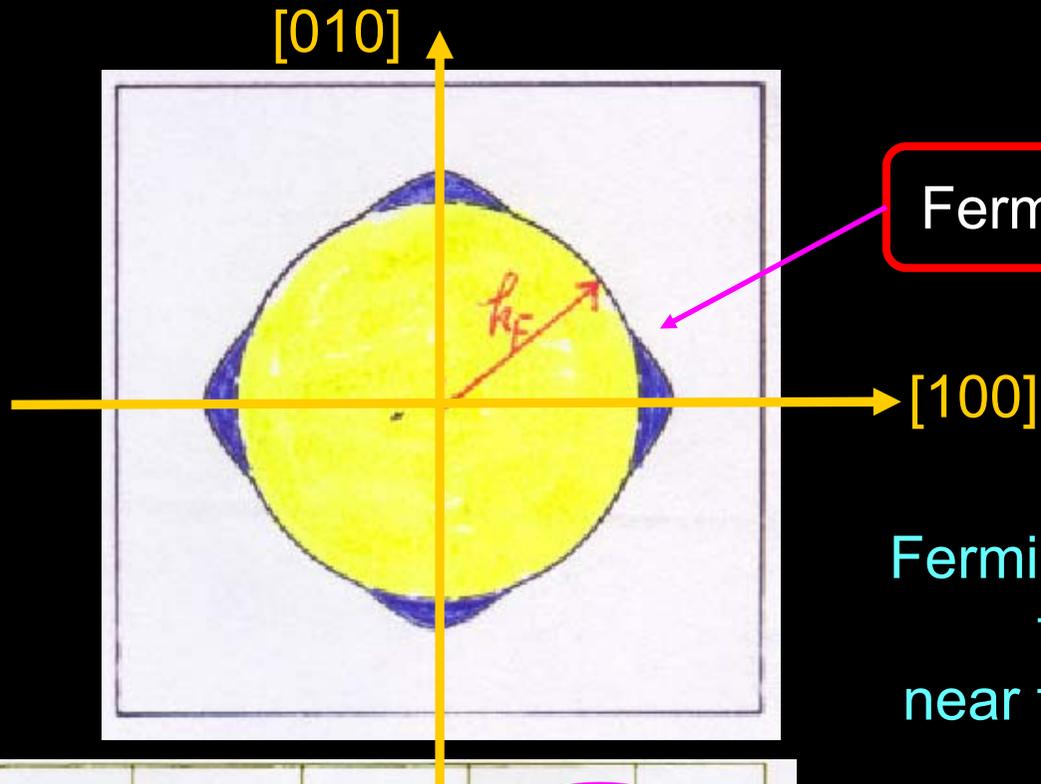
受周期场的微弱影响，
近自由电子的等能面偏
离自由电子的球形。并
受到布里渊区界面影响



和自由电子态密度相比
近自由电子的能态密度
发生了明显变化。

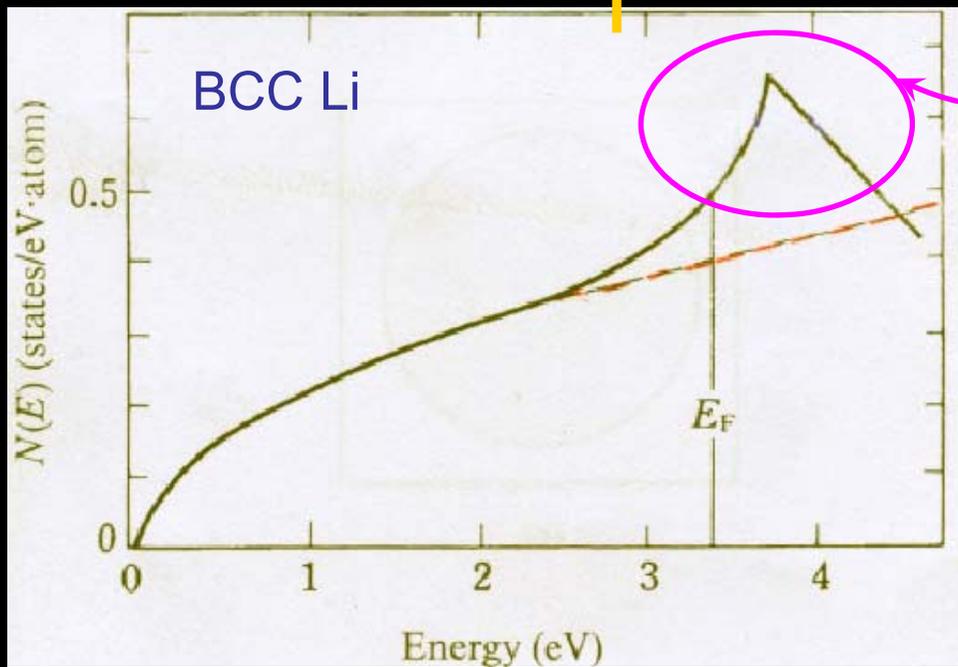
原因是明显的：在 4.2 节已经指出，周期场的微扰使布里渊区附近界面内的能量下降，而等能面的凸出正意味着达到同样的能量 E ，需要更大的 k 值，当能量 E 超过边界上 A 点的能量 E_A ，一直到 E 接近于在顶角 C 点的能量 E_C （即达到第一能带的顶点）时，等能面将不再是完整的闭合面，而成为分割在各个顶角附近的曲面。

由此我们给出对近自由电子能态密度的估计：在能量没有接近 E_A 时， $N(E)$ 和自由电子的结果相差不多，随着能量的增加，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 E_A 处达到极大值，之后，等能面开始残破，面积开始下降，态密度下降，直到 E_C 时为零。所以近自由电子近似下的 $N(E)$ 如图所示。



Fermi surface

Fermi surface is distorted from a sphere near the zone boundary.

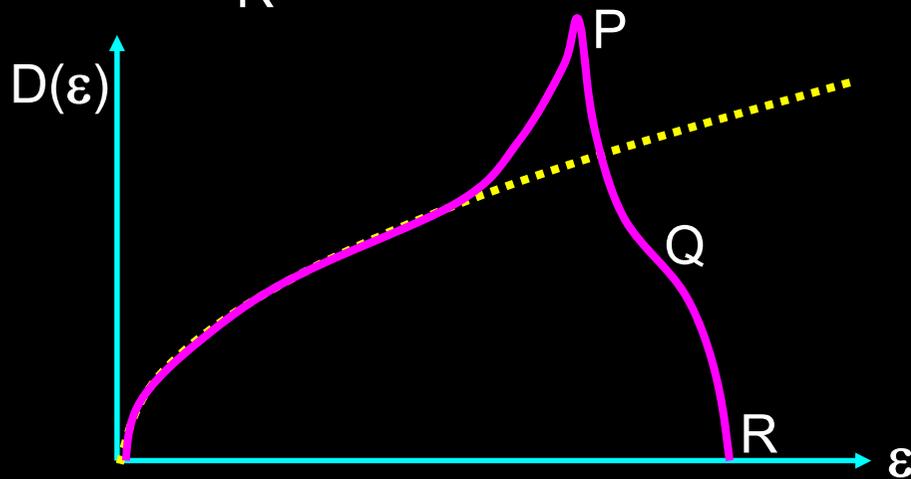
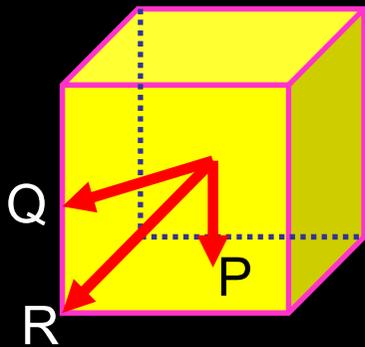


A cusp is caused by interaction

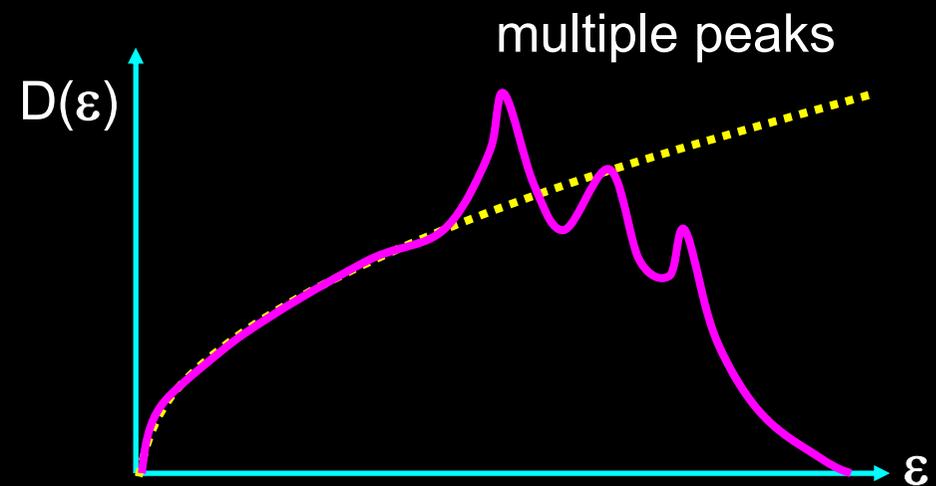
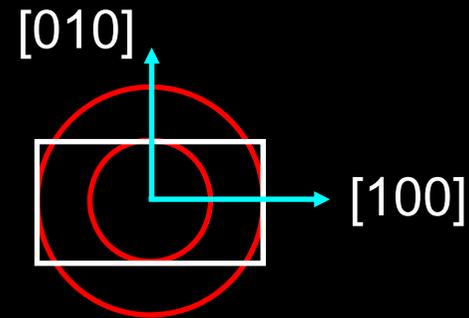
In **three** dimensions, $D(\mathbf{k}) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3$ uniform in k-space

$$D(\varepsilon) = 2 \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \int dS \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon|} \quad \text{area integral over constant } \varepsilon \text{ surface}$$

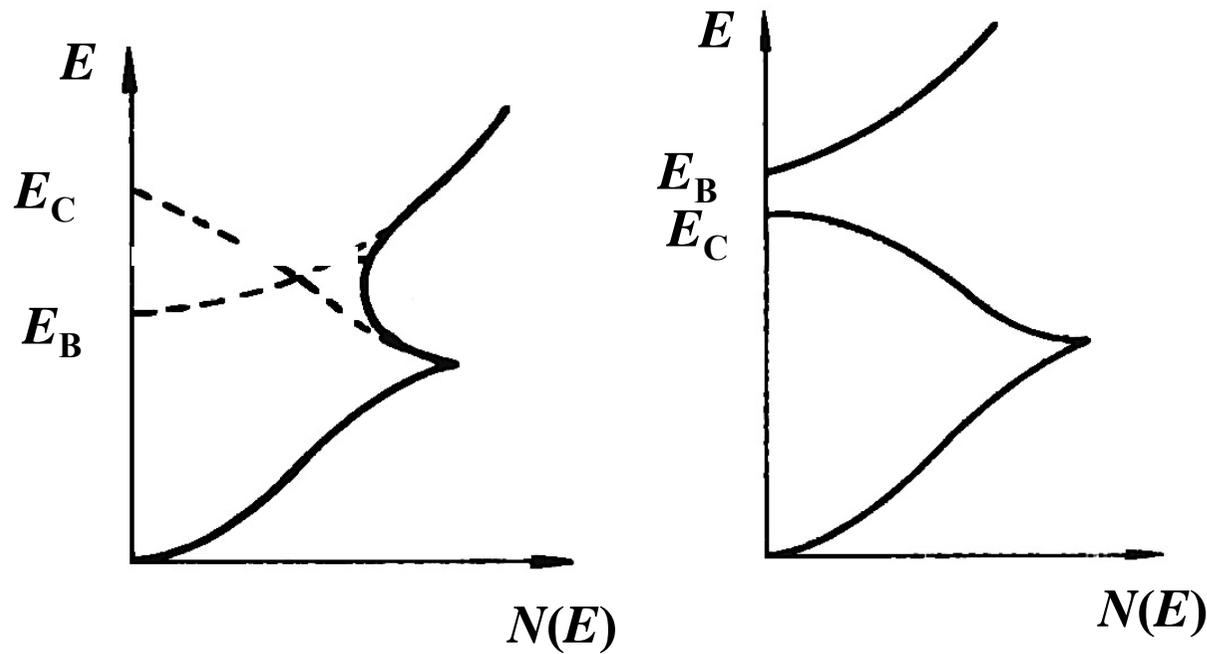
Crystal is cubic,

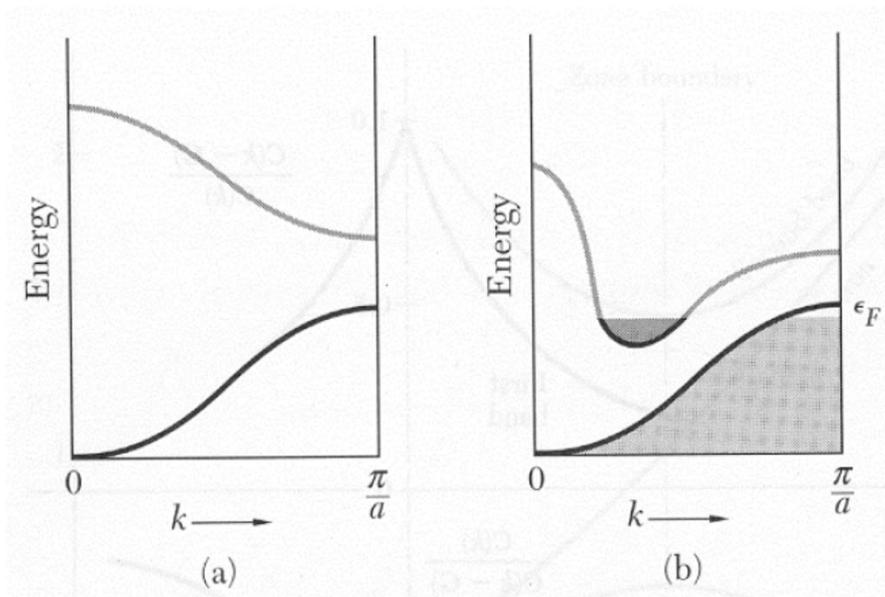


Crystal is not cubic,



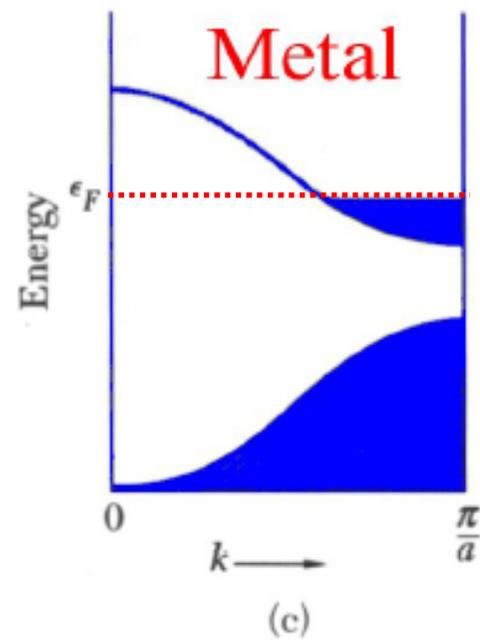
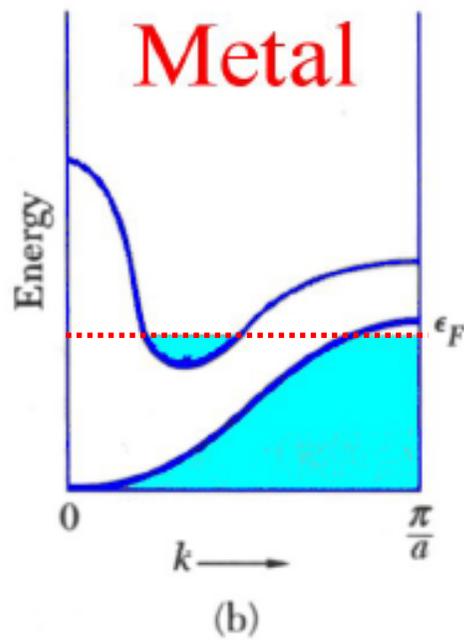
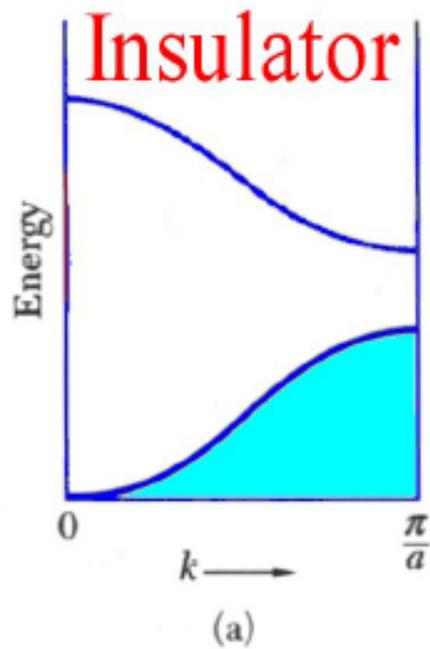
以上只考虑了第一布里渊区的状态，显然当能量超过第二布里渊区的最低能量 E_B 时，能态密度从零开始重新增加，有两种情况：当 $E_C > E_B$ 时，出现能带重叠；当 $E_C < E_B$ 时，存在能隙（禁带）





insulator

conductor



$$N(E) = \frac{(2m^*)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2\hbar^3} E^{\frac{1}{2}}$$

适用于带底电子

上述从自由电子论得到公式在能带论中将会经常使用，需要把自由电子质量改为有效质量的原因以后会做说明，有效质量与自由电子质量的差异反映了周期势场对晶体中电子运动的影响。不过这个公式只是在等能面为球面时才是成立的，如上分析，当能量增加到等能面不再是球面时，就必须有一个更为复杂的公式来表示，不过在能量超过 E_A 后等能面与布里渊边界相交，面积随能量增加迅速下降、能态密度也迅速下降，直到能量到达 E_C 处态密度为零。这就是价带顶。以后会经常提到价带顶附近的态密度，如果认为价带顶附近的电子具有一个负的有效质量，则可以给出如下公式：

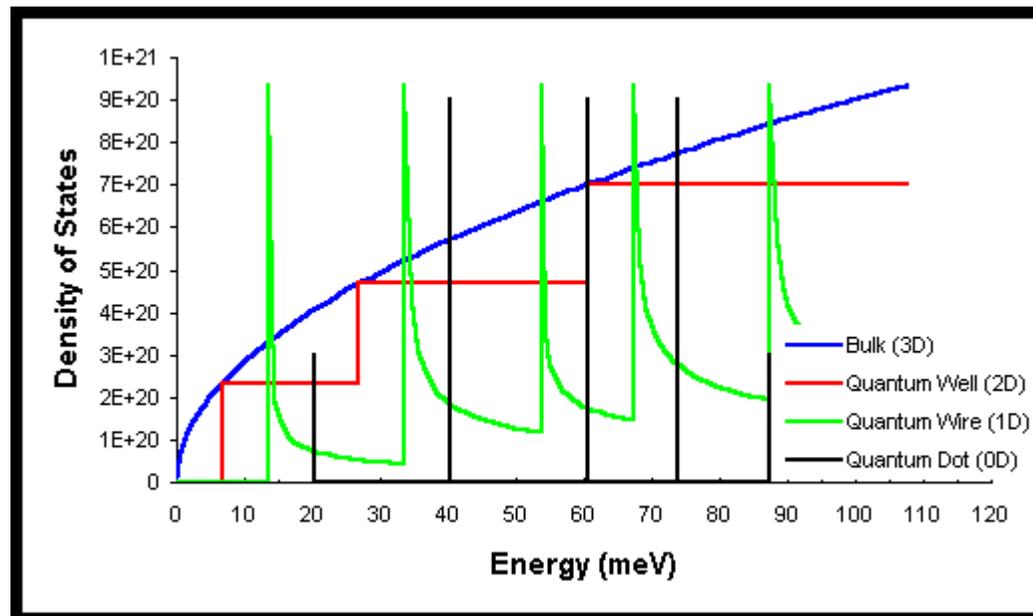
$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2|m^*|}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_C - E)^{\frac{1}{2}}$$

$$(E < E_C)$$

适用于带顶电子

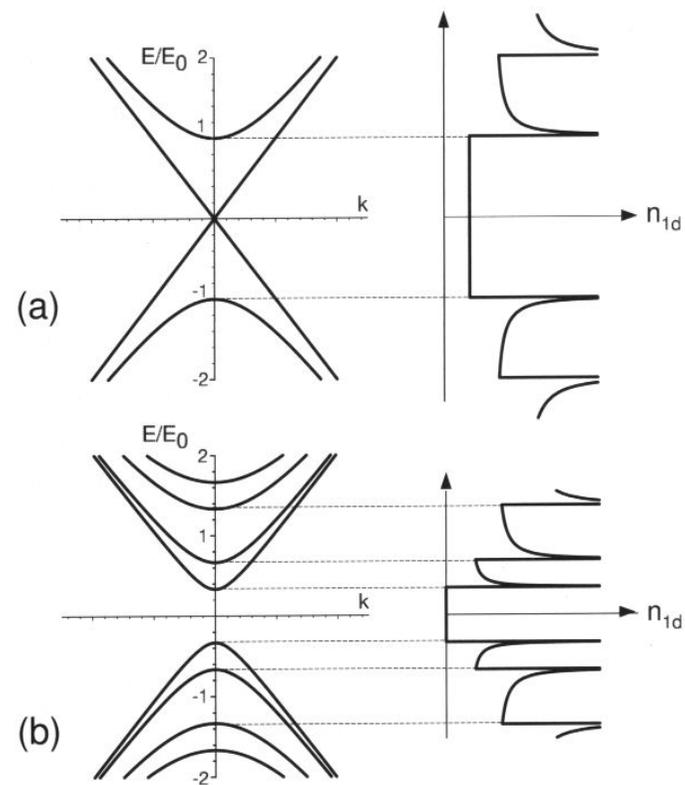
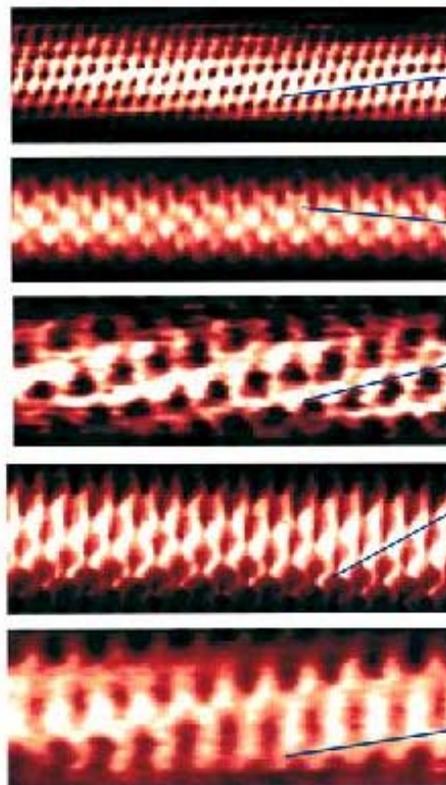
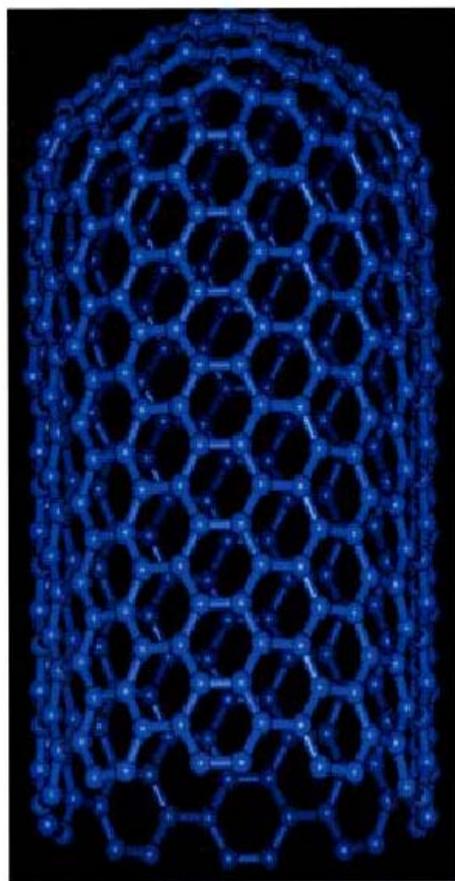
能态密度随维度的变化

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



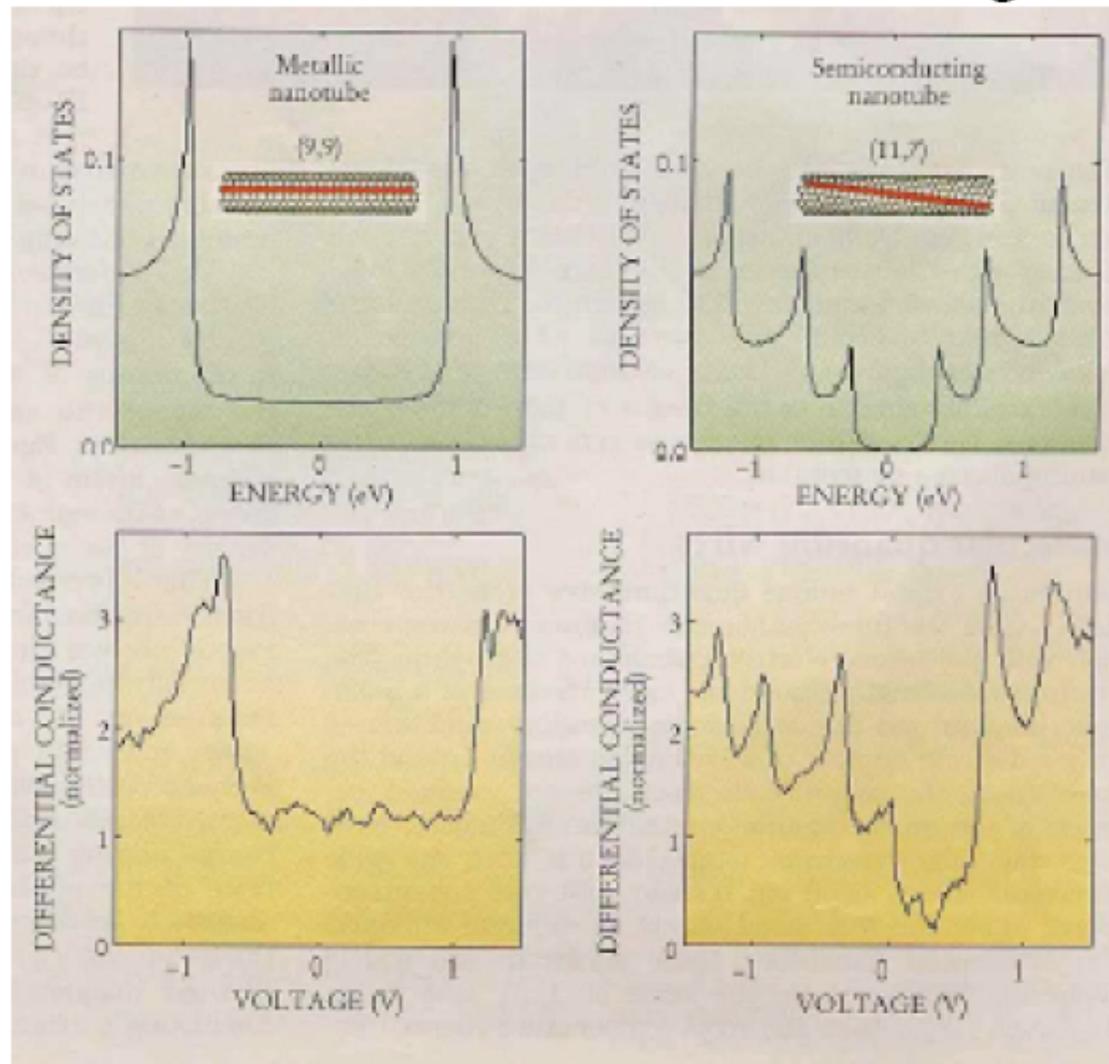
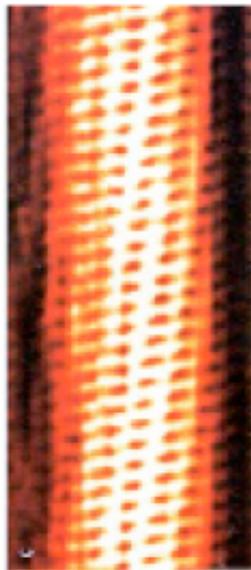
一维

碳纳米管



Electronic Structure

STM of Metallic & Semiconducting CNT

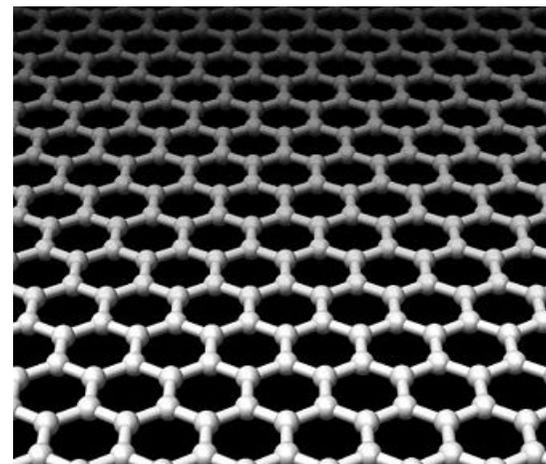


van Hove singularities:

$$dI/dV \sim \text{DOS} \sim (E)^{-1/2}$$

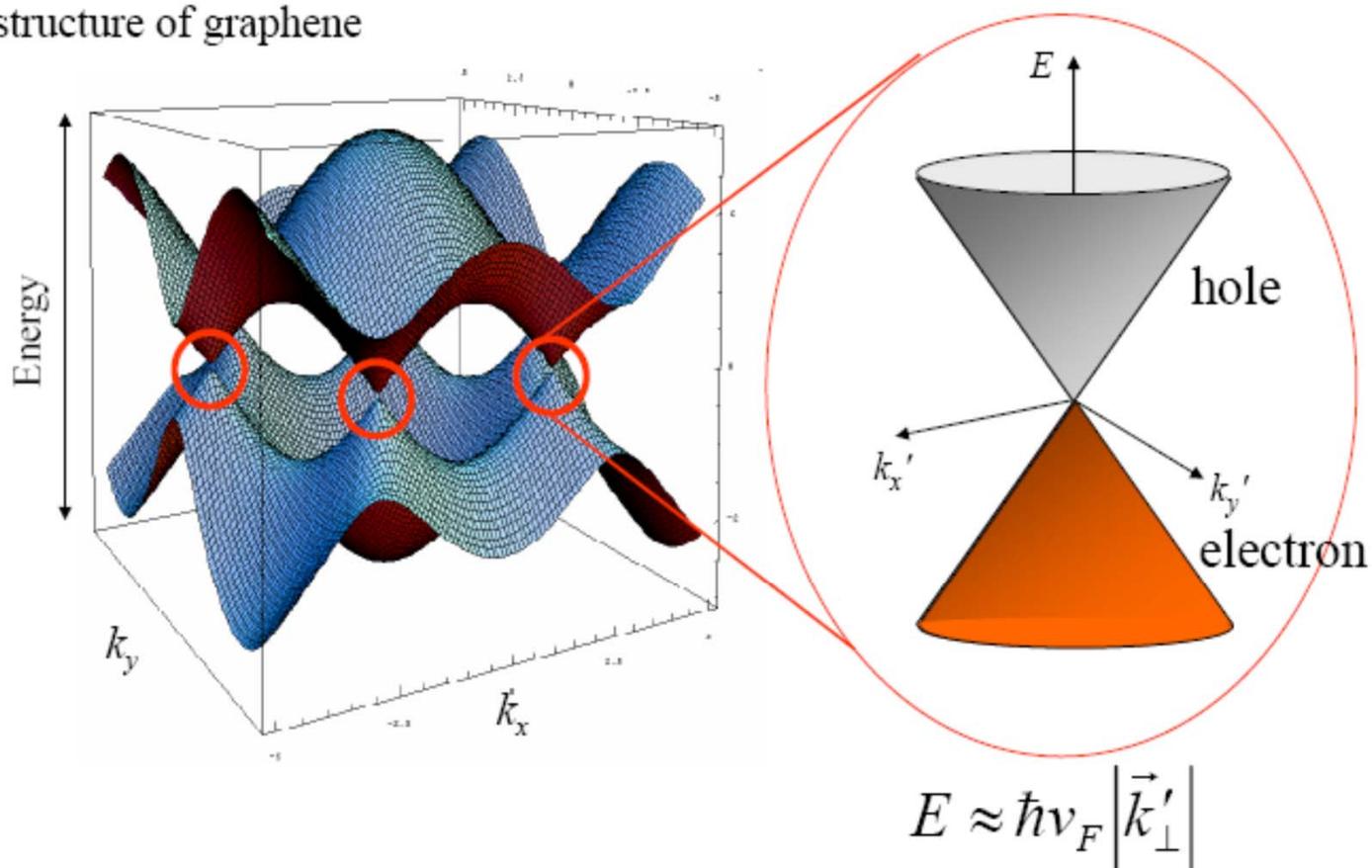
二维

Graphene



Graphene : Dirac Particles in 2D Box

Band structure of graphene



Massless Dirac Particles with effective speed of light v_F .

2. 紧束缚近似的能态密度

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。

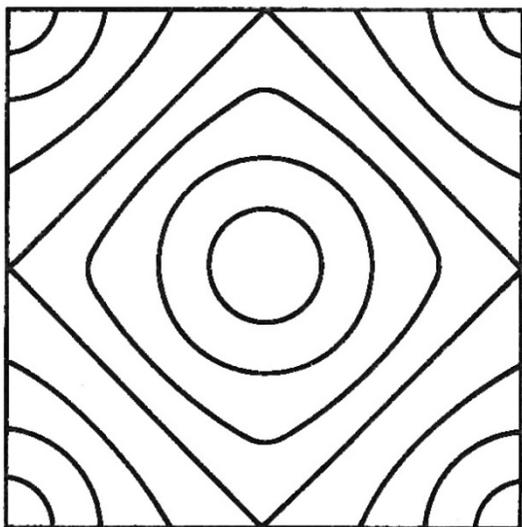
$$E^s(\mathbf{k}) = E_0 - 2J_1(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \quad E_0 = \varepsilon_s - J_0$$

在 $\mathbf{k} = 0$ ，即能带底附近，等能面近似为球面，但随着 E 的增大，等能面明显偏离球面。

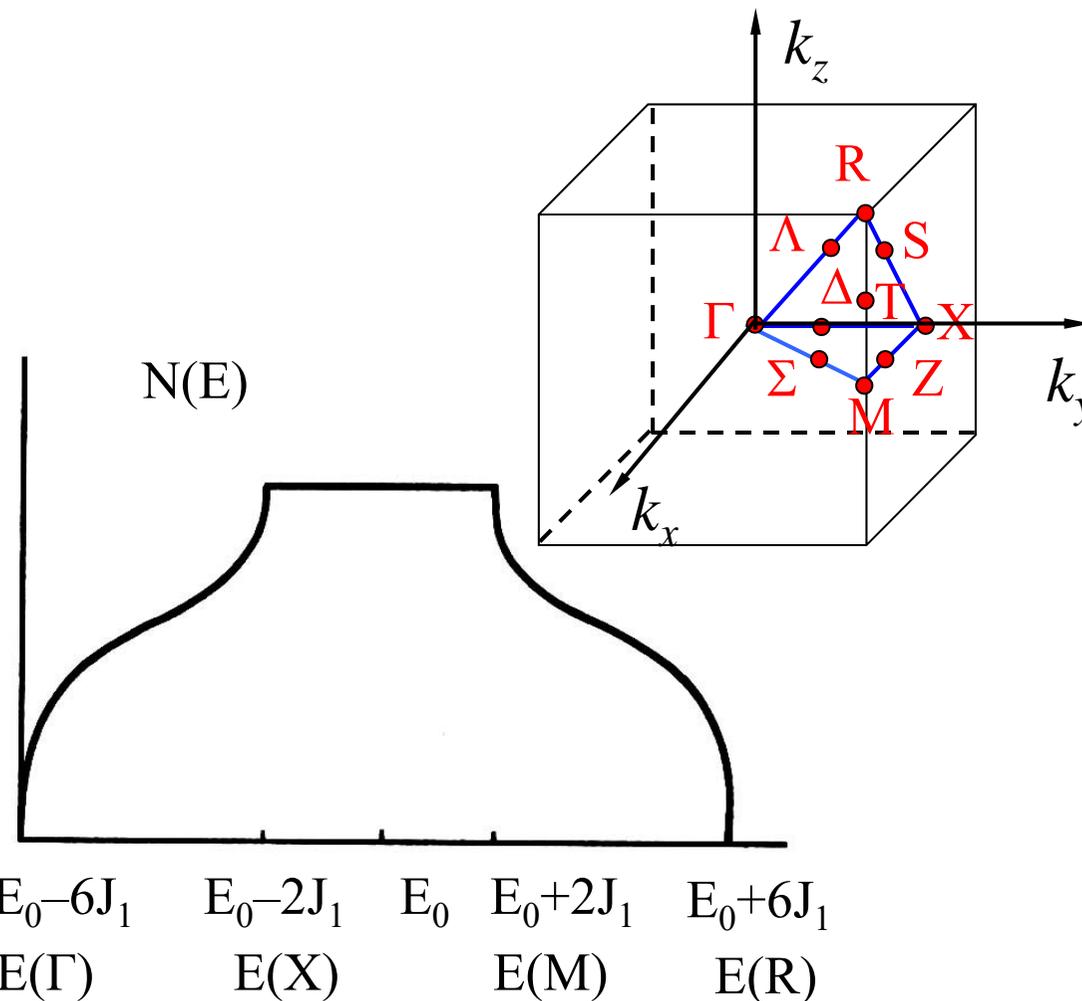
$$\nabla_{\mathbf{k}} E = 2aJ_1(\sin k_x a, \sin k_y a, \sin k_z a)$$

$$|\nabla_{\mathbf{k}} E| = 2aJ_1 \sqrt{\sin^2 k_x a + \sin^2 k_y a + \sin^2 k_z a}$$

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^3} \iint_{E=\text{const}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})|}$$



紧束缚近似的等能面



紧束缚近似的能态密度

在 Γ 、 X 、 M 和 R 点处， $|\nabla_k E| = 0$ ，这些点称为Van Hove奇点，这些点都是布里渊区中的高对称点。

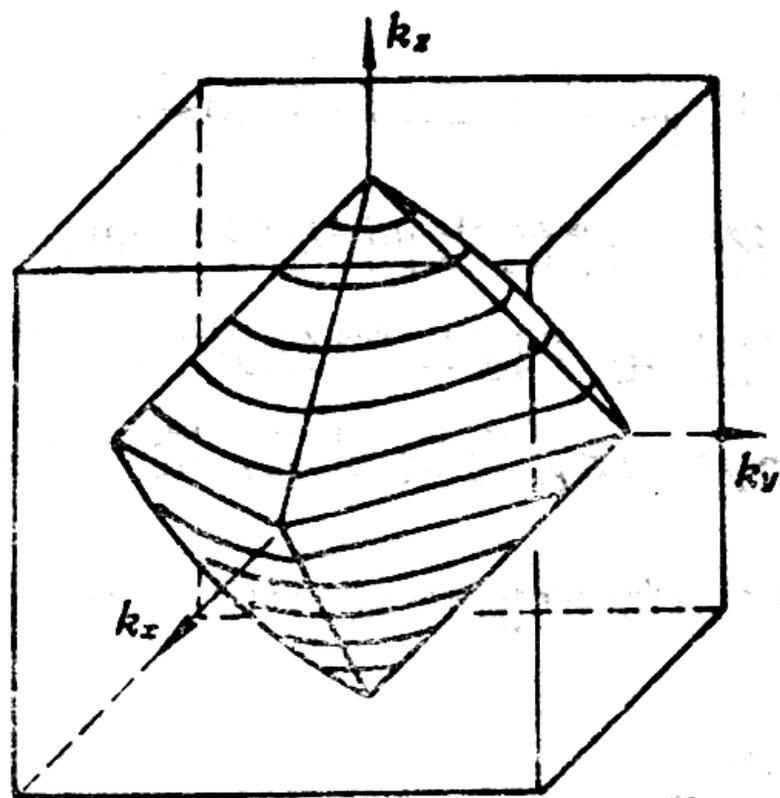


图 4-42 $E = E_0 - 2J_1$ 等能面

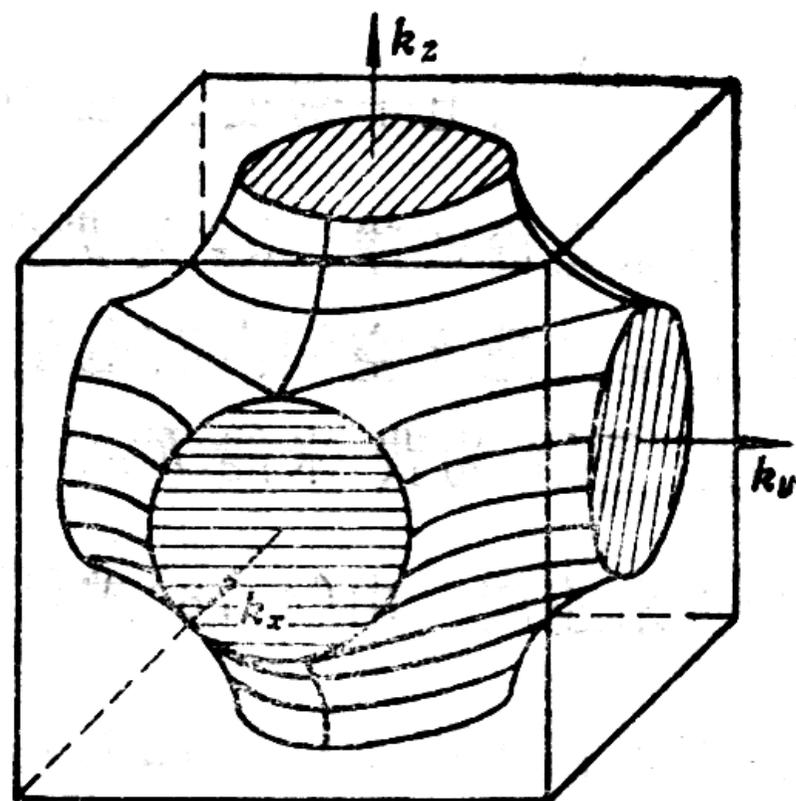


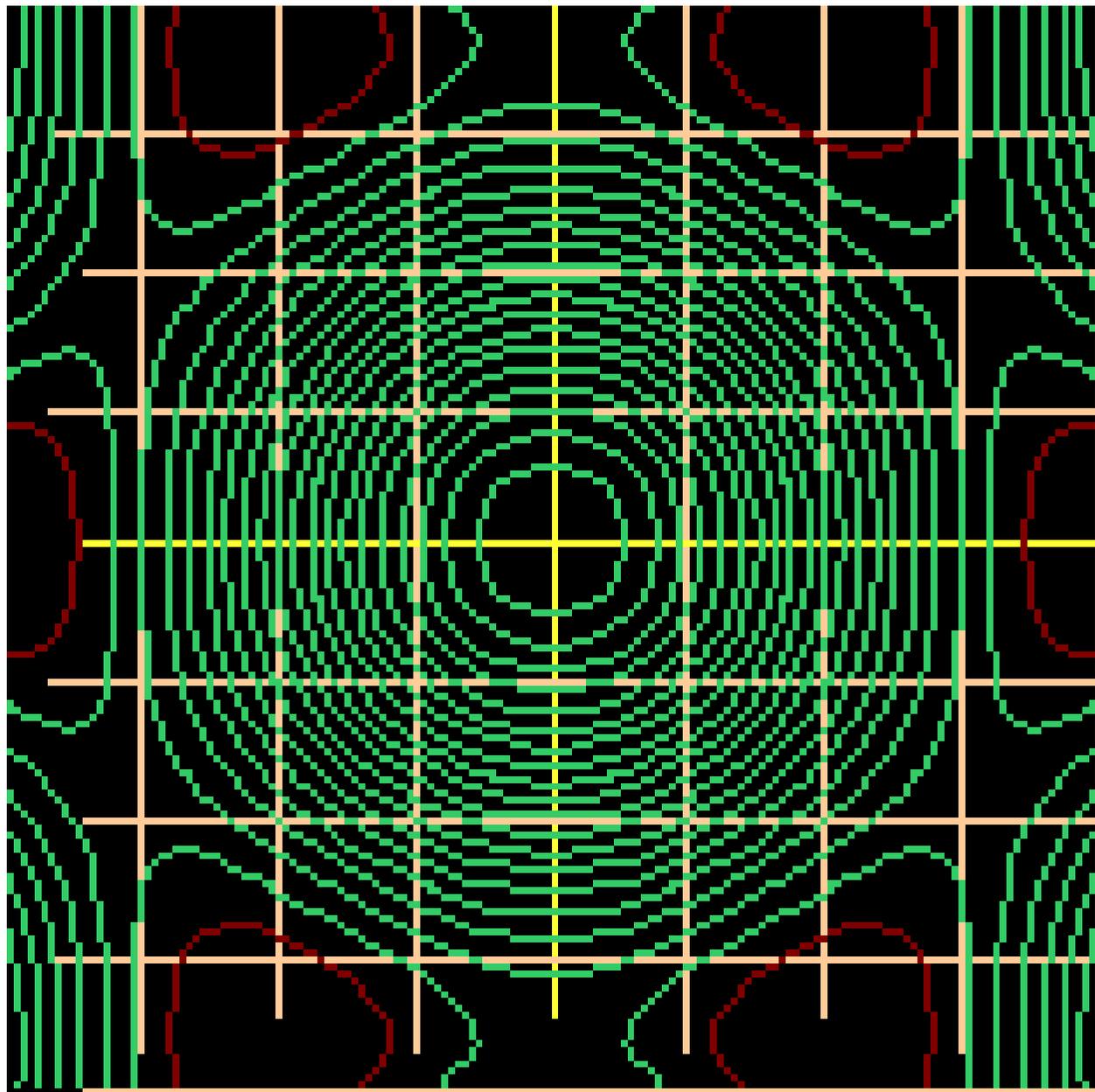
图 4-43 $E = E_0$ 等能面

紧束缚近似下二维六方格子等能面图示

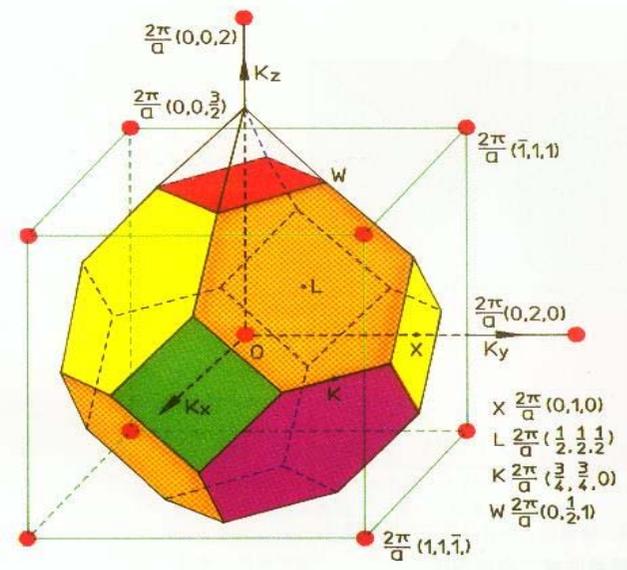
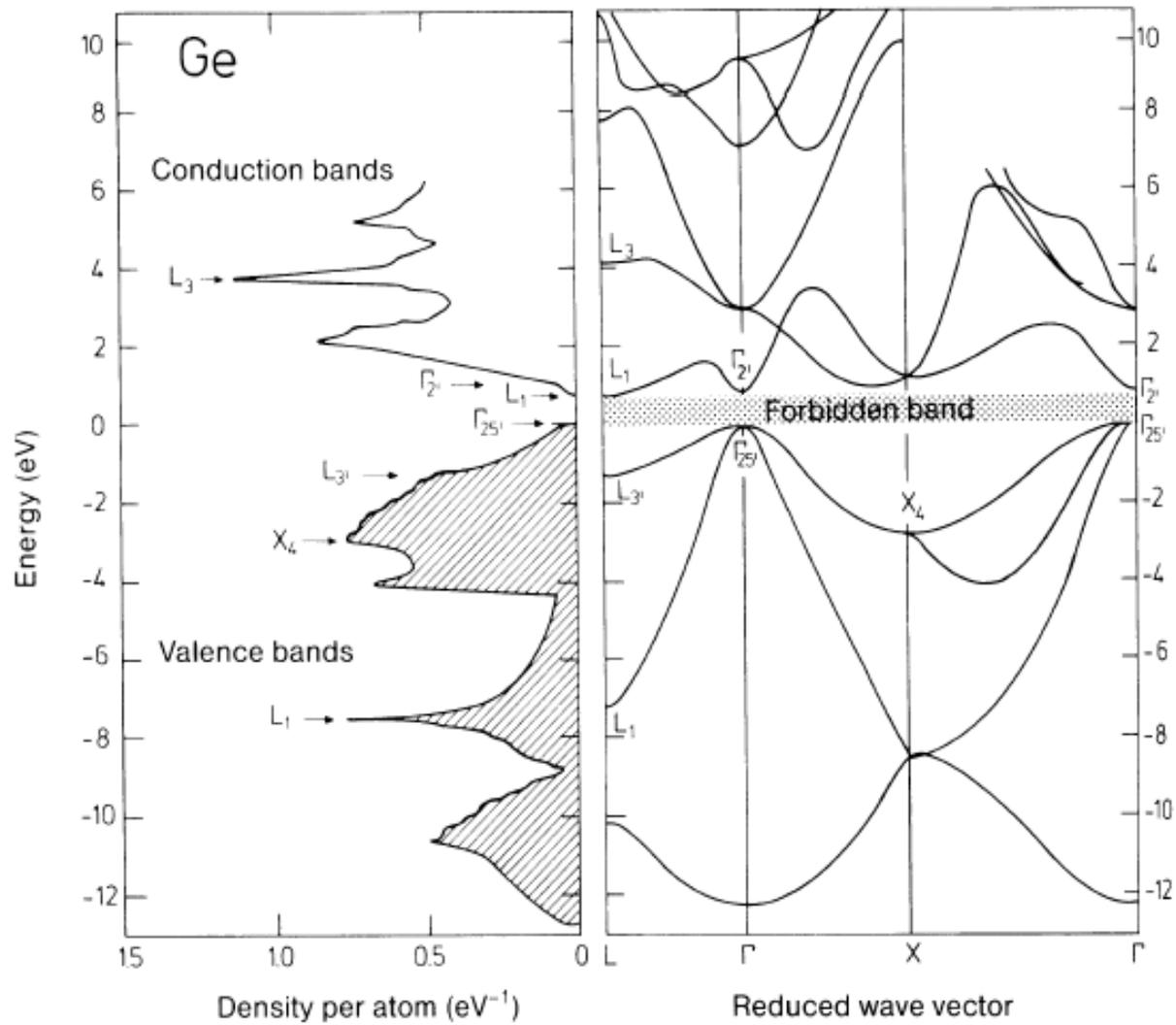
紧束缚近似下能带表达为:

$$E = -2J (2 \cos 0.5k_x a \cdot \cos 0.866k_y a + \cos k_x a) \\ + 2J' (2 \cos 0.866k_y a \cdot \cos 1.5k_x a + \cos 1.73k_y a)$$

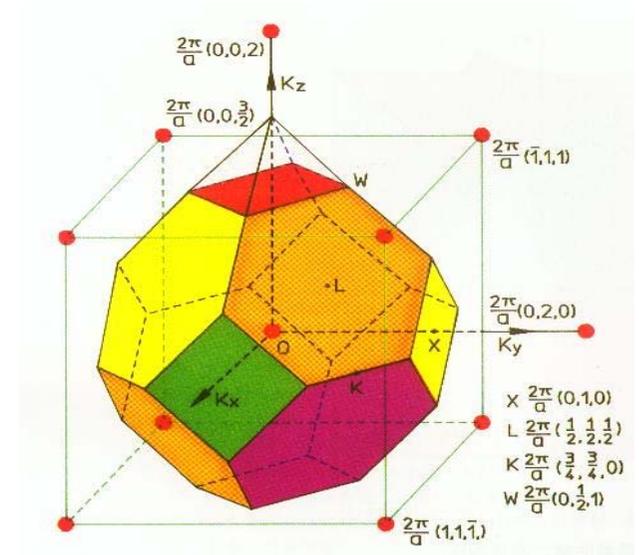
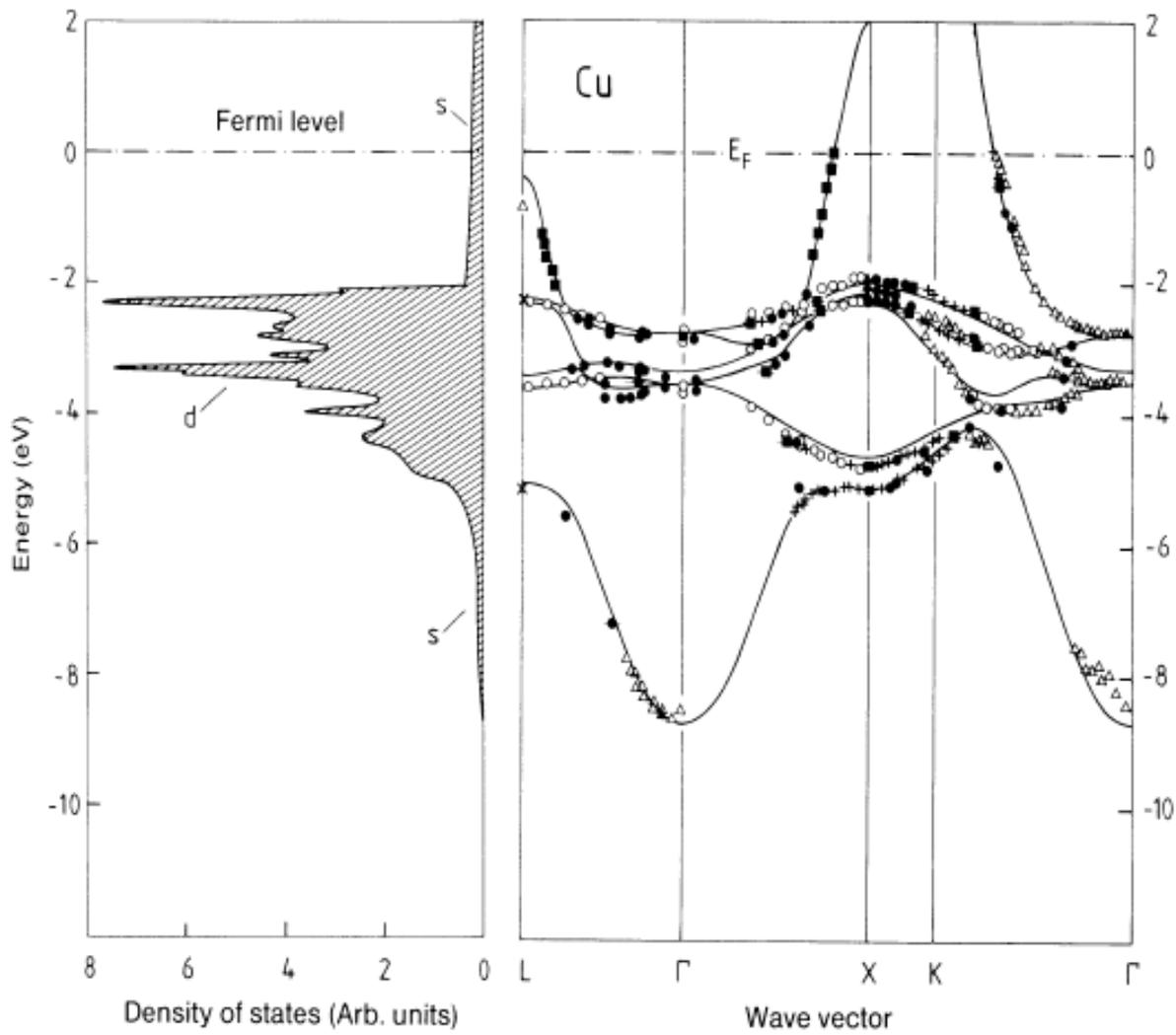
这里: a 是晶格常数; J 是最近邻交叠积分;
 J' 次近邻交叠积分。



二维六方格子等能面示意图

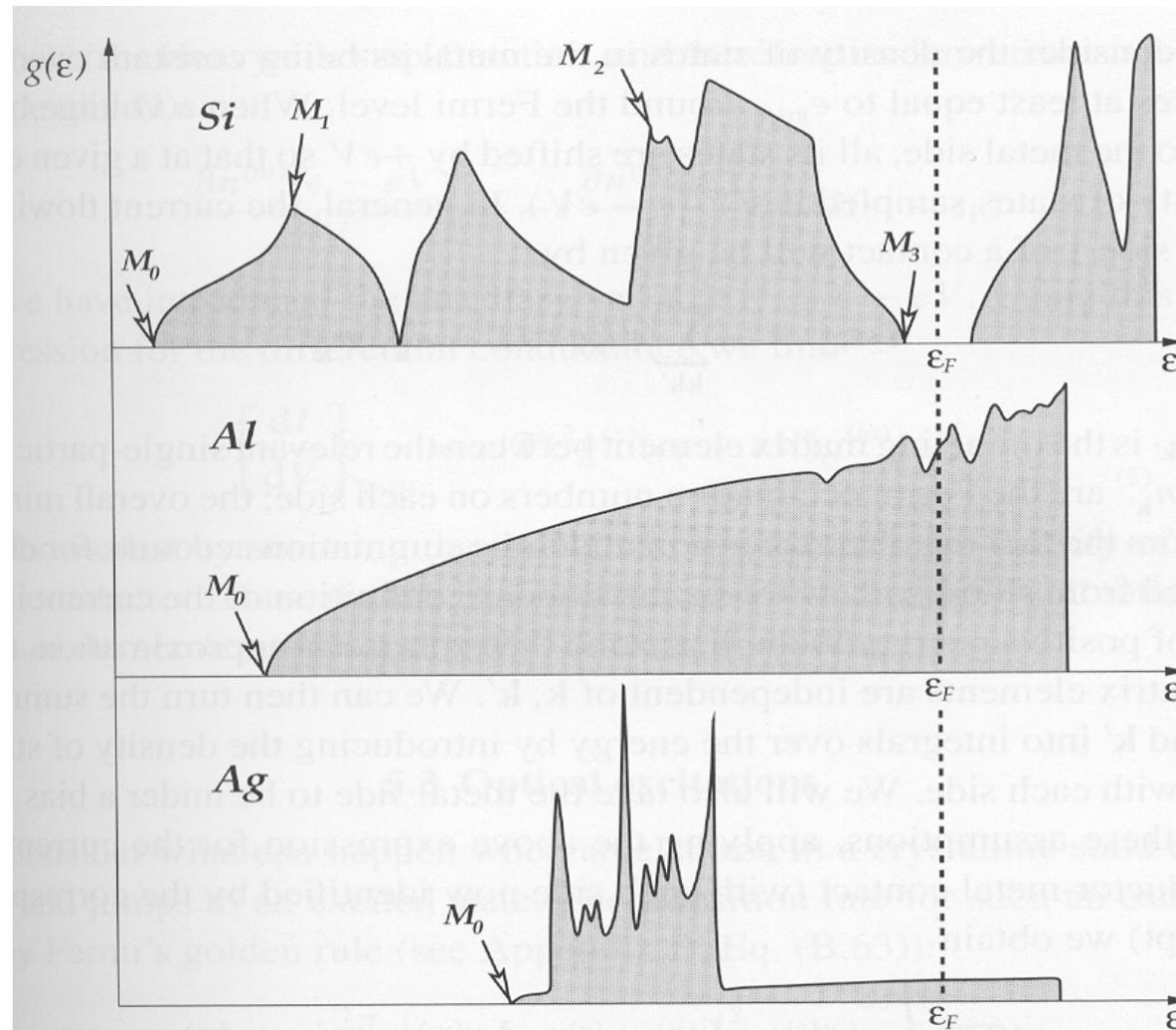


Ge能带图及费米面附近的态密度



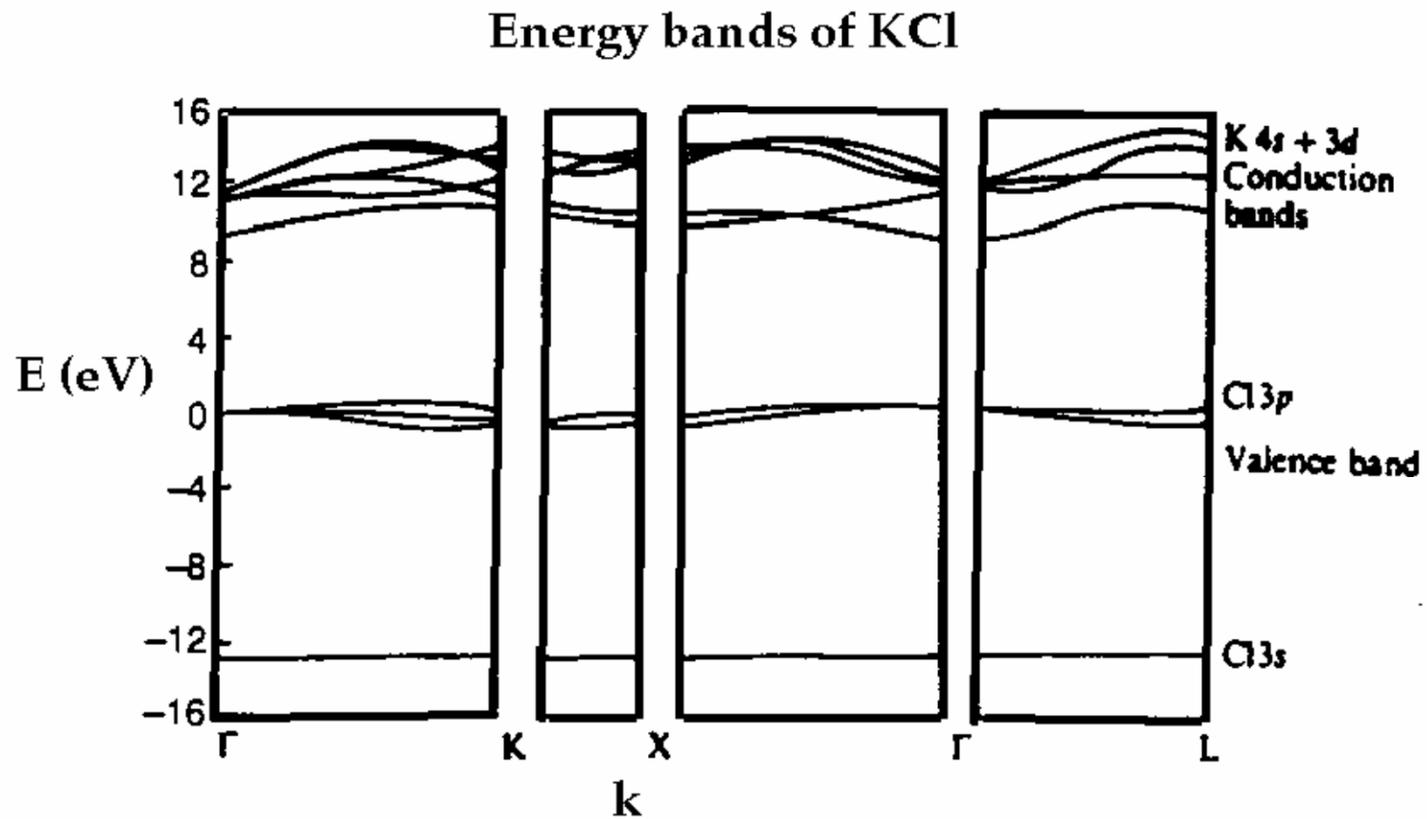
Cu能带图及费米面附近的态密度

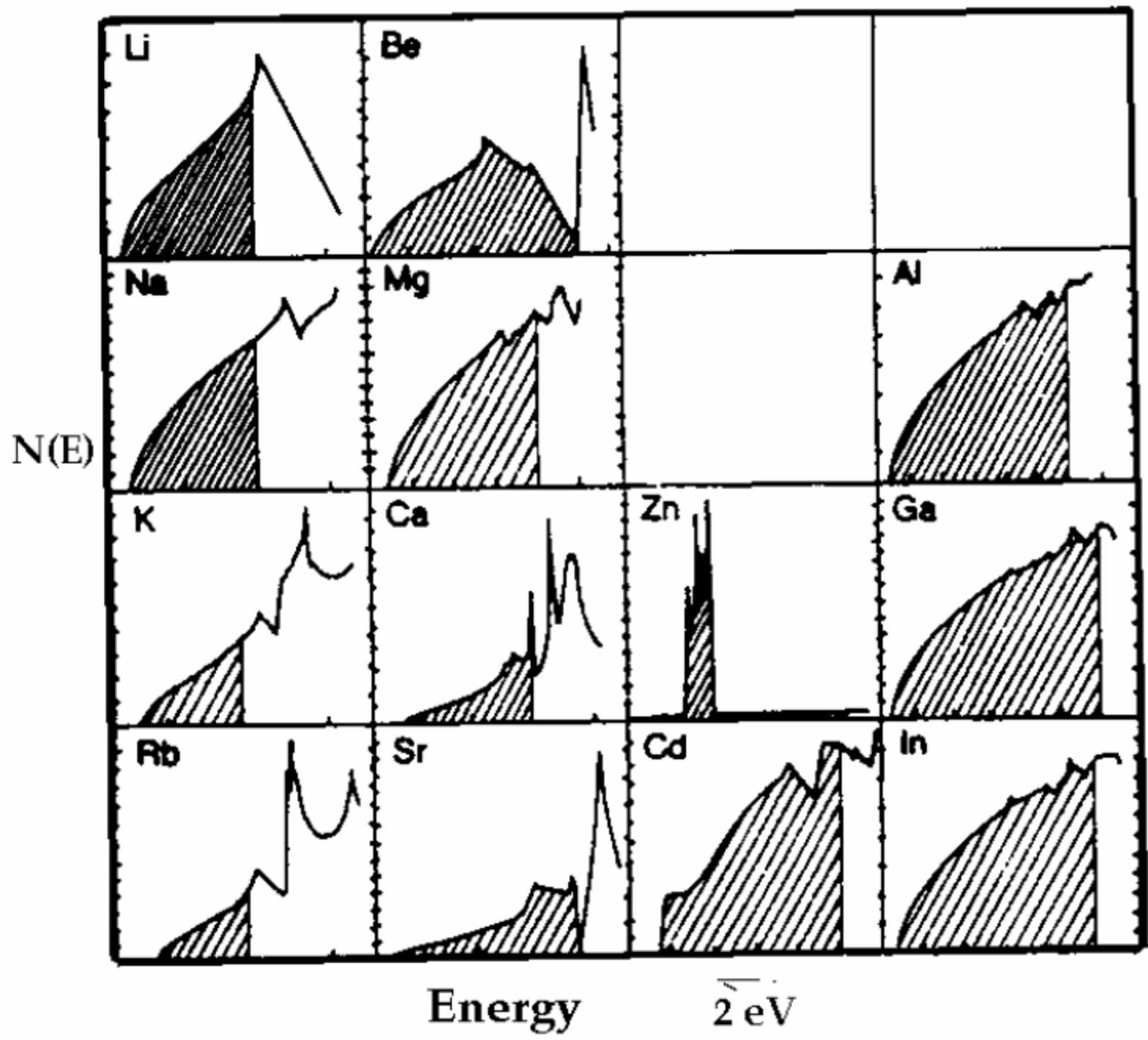
DOS of real materials: Silicon, Aluminum, Silver



A. Insulators

We first depict the band structure of an ionic crystal, KCl (after Elliott). The bands are very narrow, almost like atomic ones. The band gap is large around 9 eV. For alkali halides they are generally in the range 7-14 eV.





二、费米面

前面已经解释了费米面的含义：费米面是 k 空间能量为恒值 E_F 的曲面，**绝对零度下费米面是未填满电子轨道和被填满电子轨道的分界面**，费米面及其之下的能级全部占满电子，之上的能级全部没有占据电子，因而晶体的性质主要由费米面的体积和形状决定，只有费米面附近的电子才有可能参与各种过程。能带论没有改变费米面的性质，只是解释了、预见了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。

Fermi surface: surface in k-space separates filled and unfilled states

- ✿ Only metals have Fermi surfaces.
- ✿ Important because electronic properties depend on electron states near ϵ_F within $k_B T$

Heat capacity $C_e = \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T$

Electric conductivity $\sigma = \frac{1}{3} e^2 v_F^2 \tau D(\epsilon_F)$

Thermal conductivity $\kappa = \sigma L T$

- ✿ Volume of Fermi surface only depends on conduction electron density.
- ✿ Shape of Fermi surface depends on strength of periodic potential and size of k_F relative to k_{BZ}

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 FS 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。

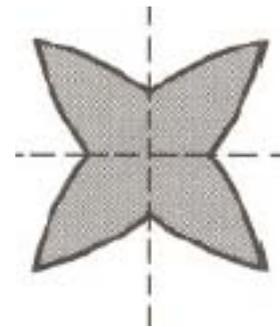
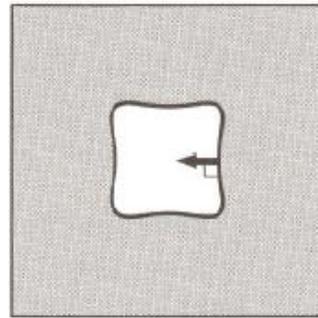
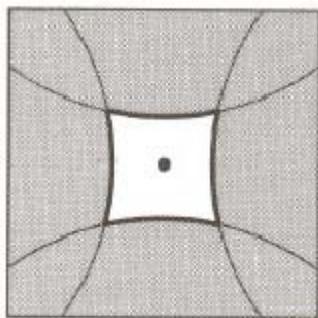
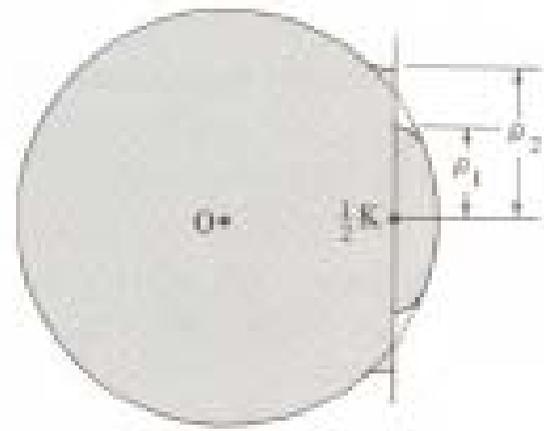
1. 晶体费米面的构造步骤（由自由电子模型引伸出来）

- 根据晶体结构画出倒易空间中扩展的布里渊区图形；
- 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；
- 按照近自由电子作必要的修正。

2. 修正为近自由电子模型费米面的依据:

- 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面垂直相交；
- 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。

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{and} \quad \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}$$



证明：在一般情况下，等能面与布里渊区边界面垂直相交，

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

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

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

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

在布里渊区边界面附近，将 \mathbf{k} 分解为 $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{//} + \mathbf{k}_{\perp}$ ，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，

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} &= -\frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{-\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} & \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_k &= -\frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{-k} \\ \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} &= \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{-\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} & \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_k &= \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{k\pm\mathbf{G}_{n'}} \\ \therefore \frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} &= -\frac{\partial E_n}{\partial k} \Big|_{\frac{1}{2}\mathbf{G}_{n'}} = 0\end{aligned}$$

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

于是，与该边界面相交的等能面必与此边界面垂直。

3. 二维正方晶格近自由电子的费米面。

设二维晶格的晶格常数为 a ，晶体的原胞数为 N ，

$$\mathbf{k} \text{ 的分布密度: } \rho(\mathbf{k}) = \frac{Na^2}{4\pi^2}$$

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

$$\eta N = 2\rho(\mathbf{k}) \cdot \pi k_F^2 = 2 \cdot \frac{Na^2}{4\pi^2} \cdot \pi k_F^2 = \frac{Na^2}{2\pi} k_F^2$$

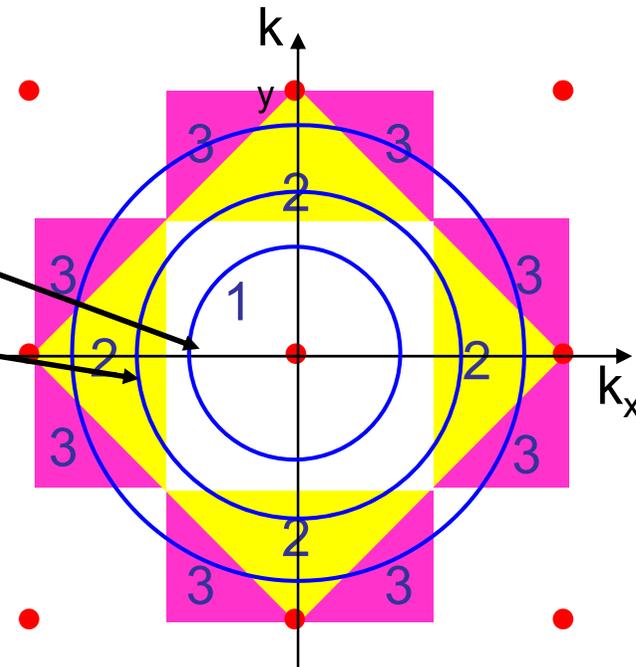
$$\therefore k_F = \frac{1}{a} \sqrt{2\pi\eta} = \frac{\pi}{a} \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}} = k_1 \sqrt{\frac{2\eta}{\pi}}$$

也可直接利用二维下公式：

$$k_F = (2\pi n)^{\frac{1}{2}}$$

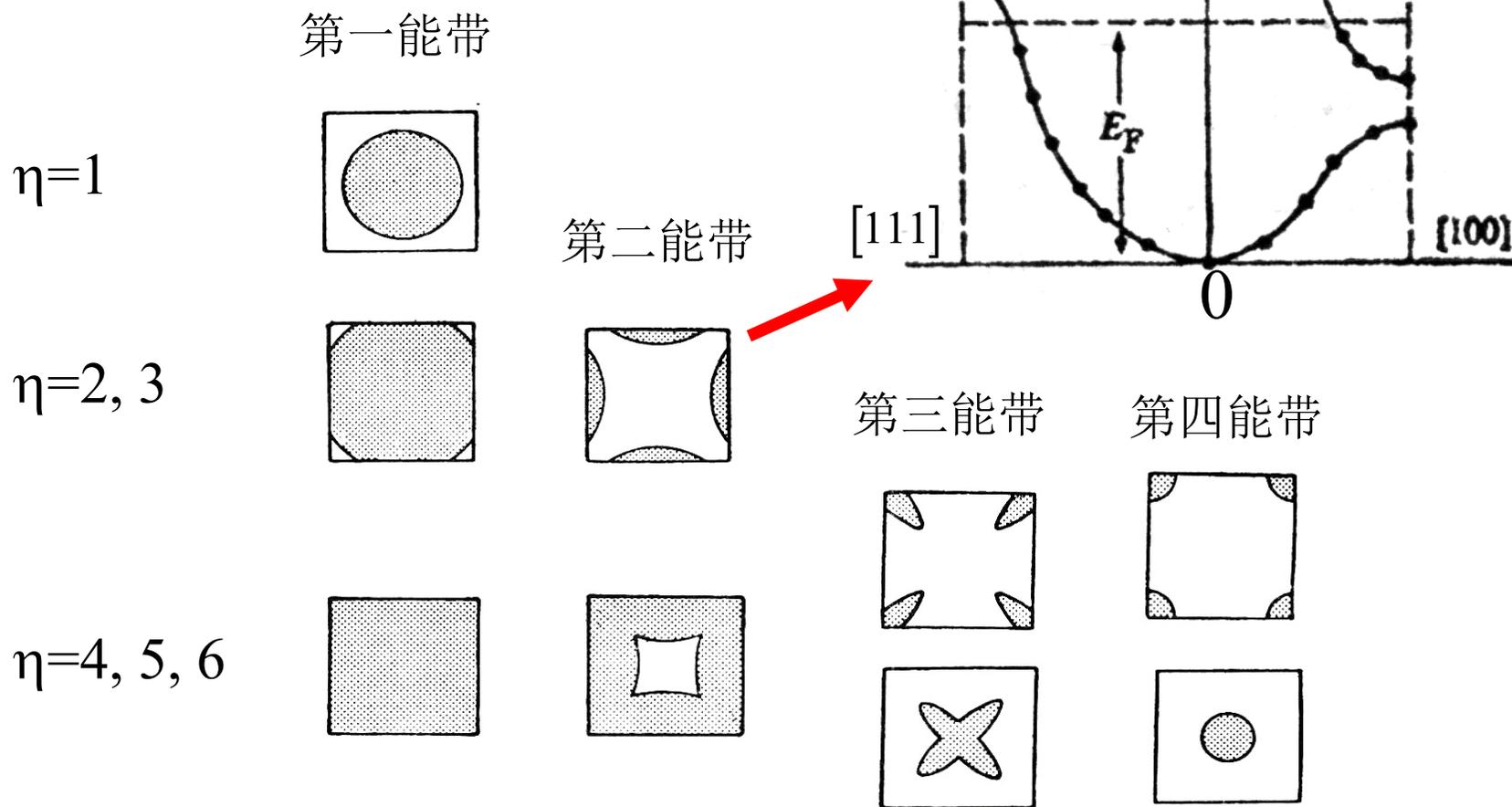
其中 $k_1 = \frac{\pi}{a}$ 为简约区的内切圆半径

电子浓度 η	k_F/k_1
1	0.798
2	1.128
3	1.382
4	1.596
5	1.784
6	1.954



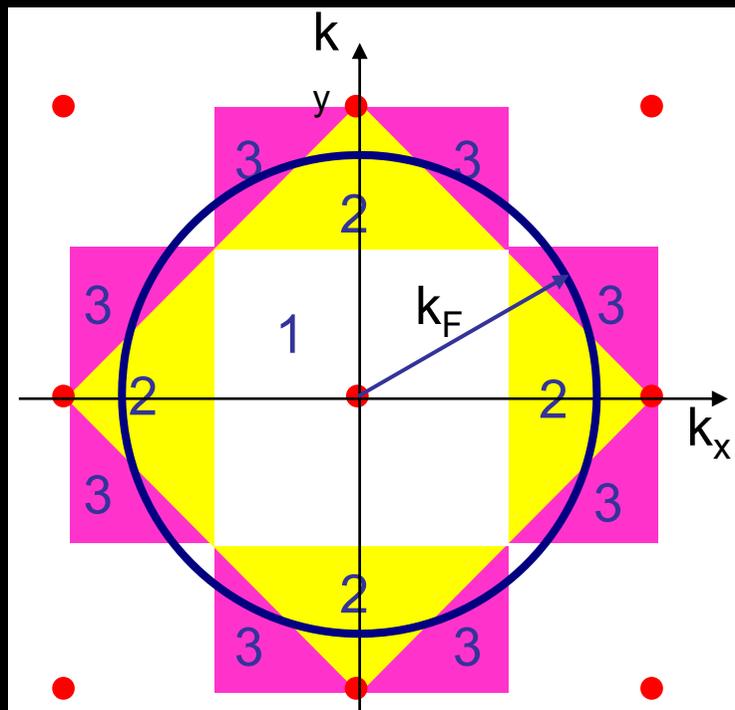
价电子足够多，以致 FS 与边界相交，可以扩展到几个区

简约区中自由电子的费米面



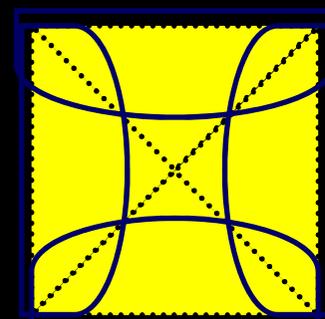
右上图表示费米能级穿过两个能带的情况。

Construction of free electron Fermi surface



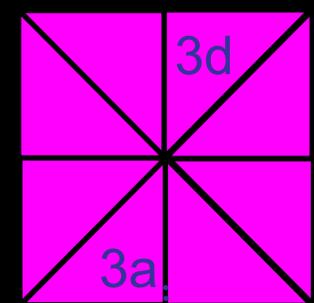
1st zone
Fully occupied

2nd zone



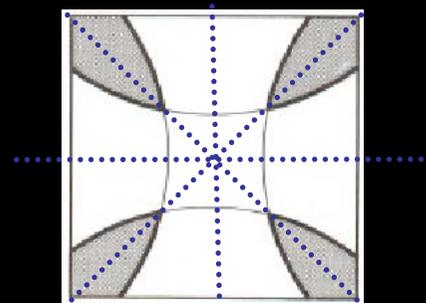
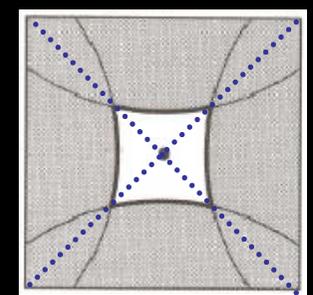
hole-like

3rd zone



electron-like

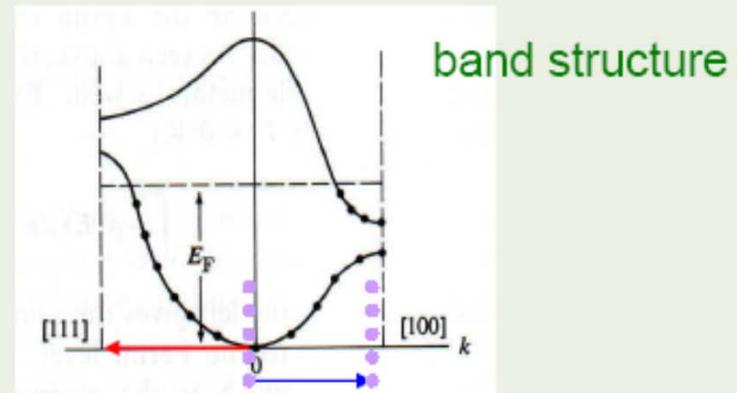
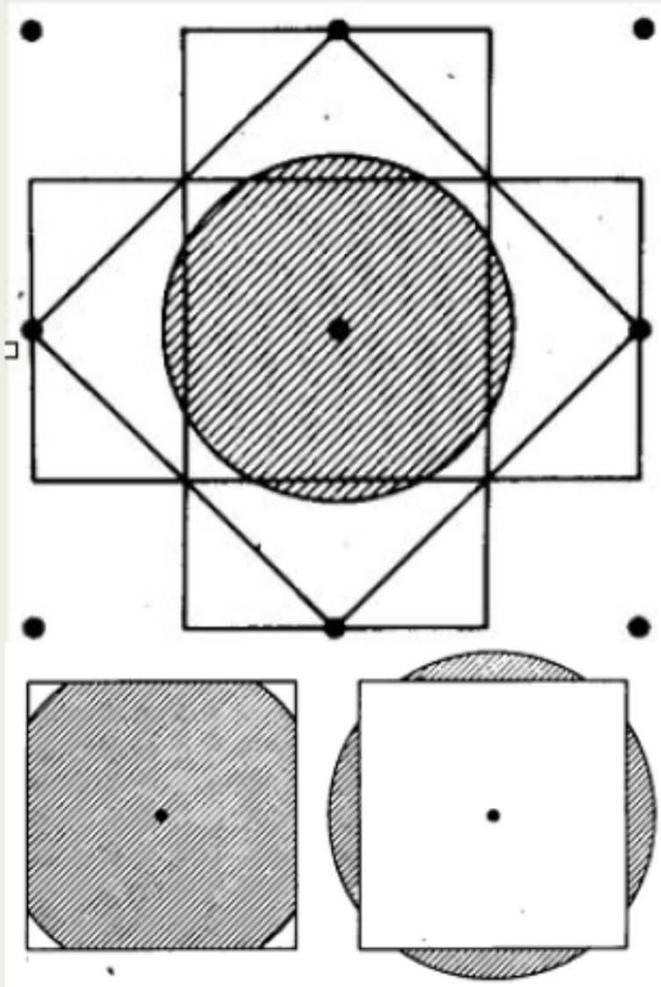
The **shaded** regions are filled with electrons and are lower in energy than the unshaded regions.



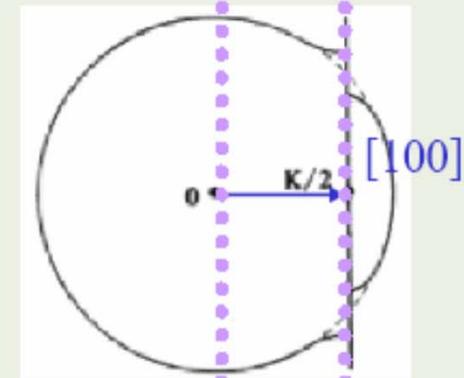
Construction of Fermi surface

In free electron model, The FS is a sphere with radius $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

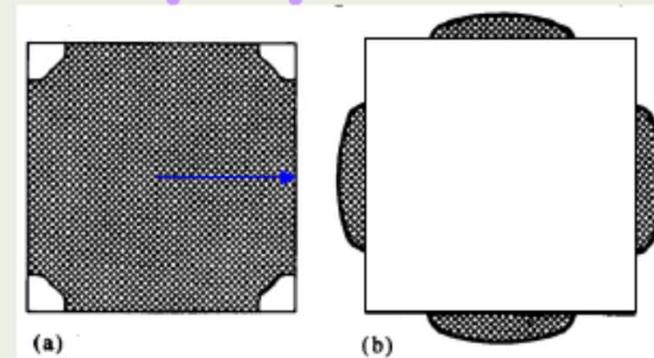
Without lattice potential



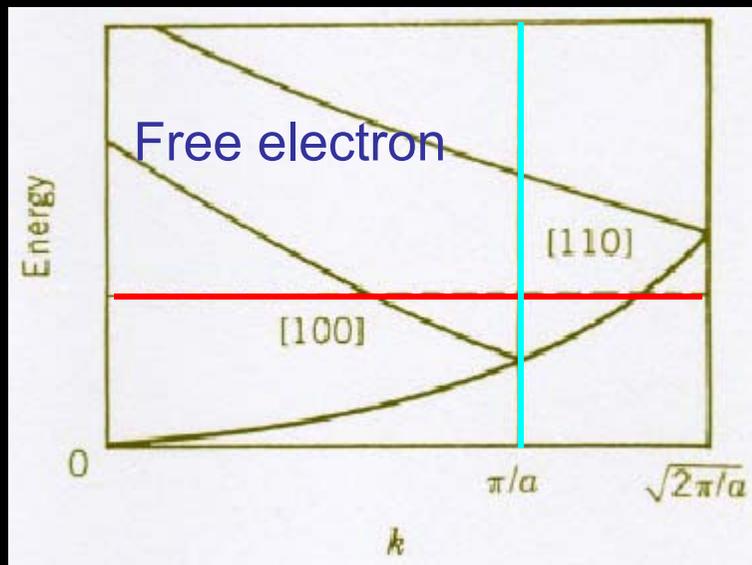
band structure



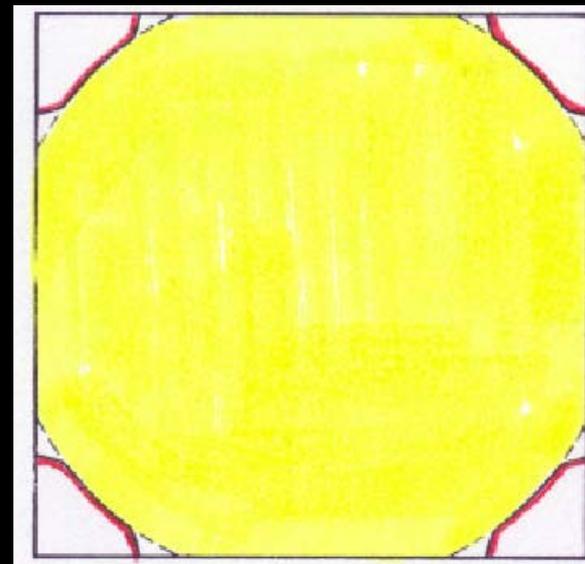
With lattice potential



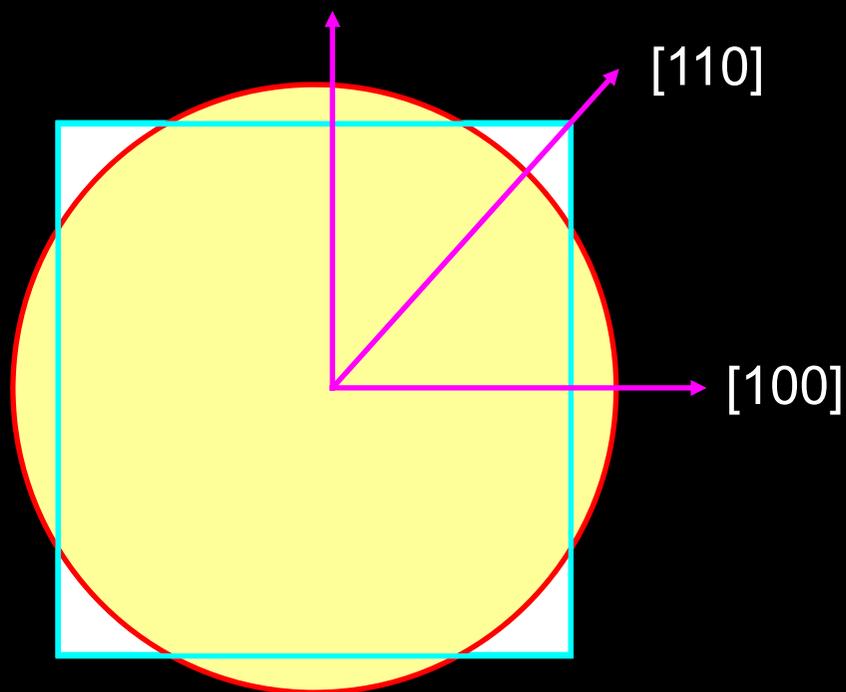
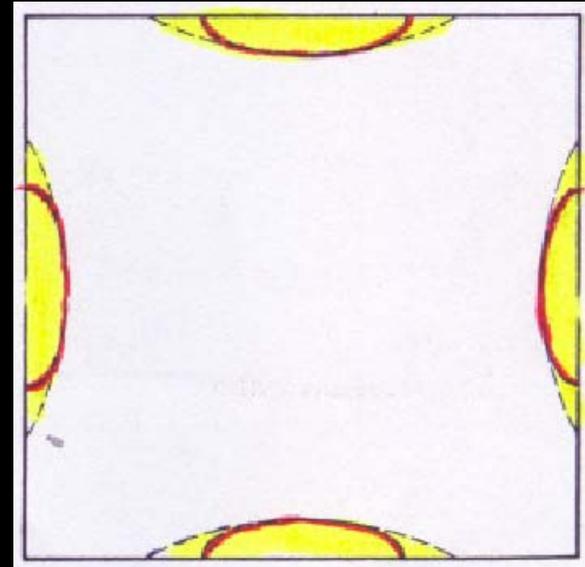
Two electrons per primitive cell $\nu=2$



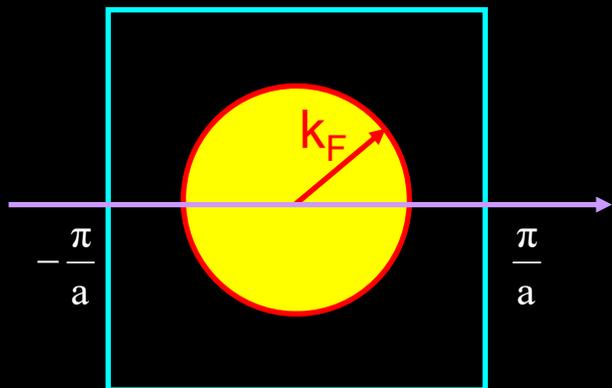
1st band Fermi surface



2nd band Fermi surface

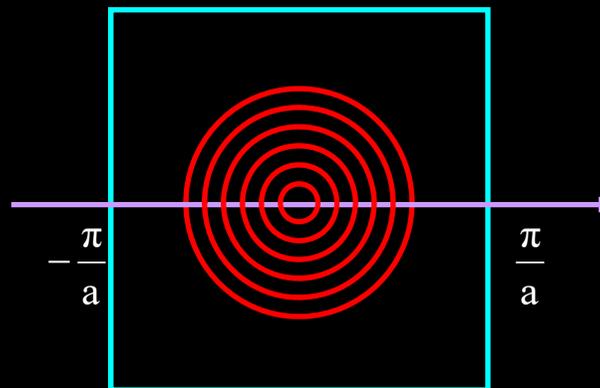


(1) $k_F \ll k_{BZ}$ No dispersion

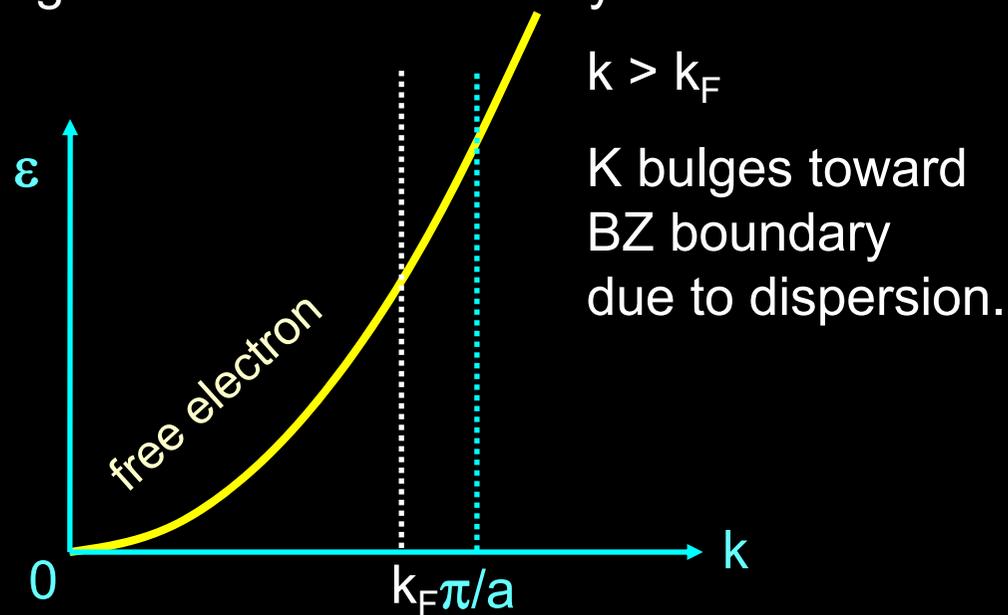
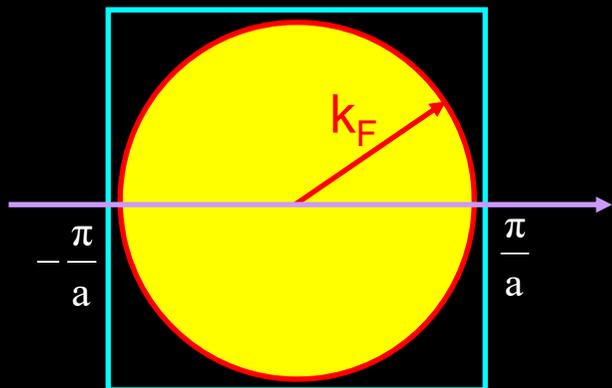


BZ boundary

Constant ϵ contours are spheres.



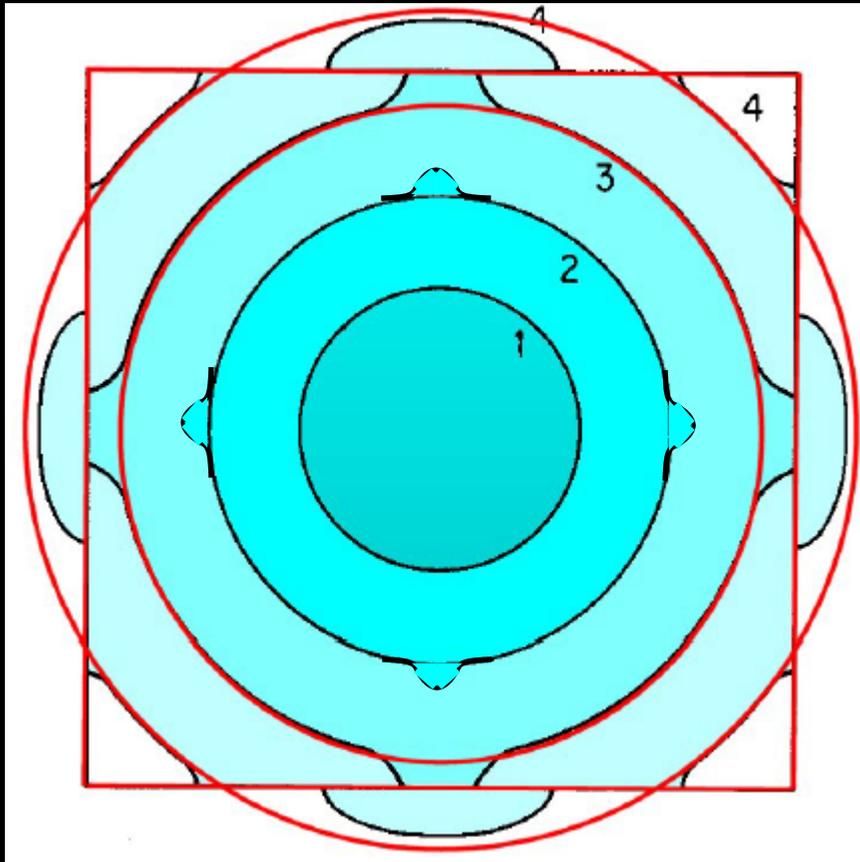
(2) $k_F \lesssim k_{BZ}$ Fermi surface bulges toward BZ boundary

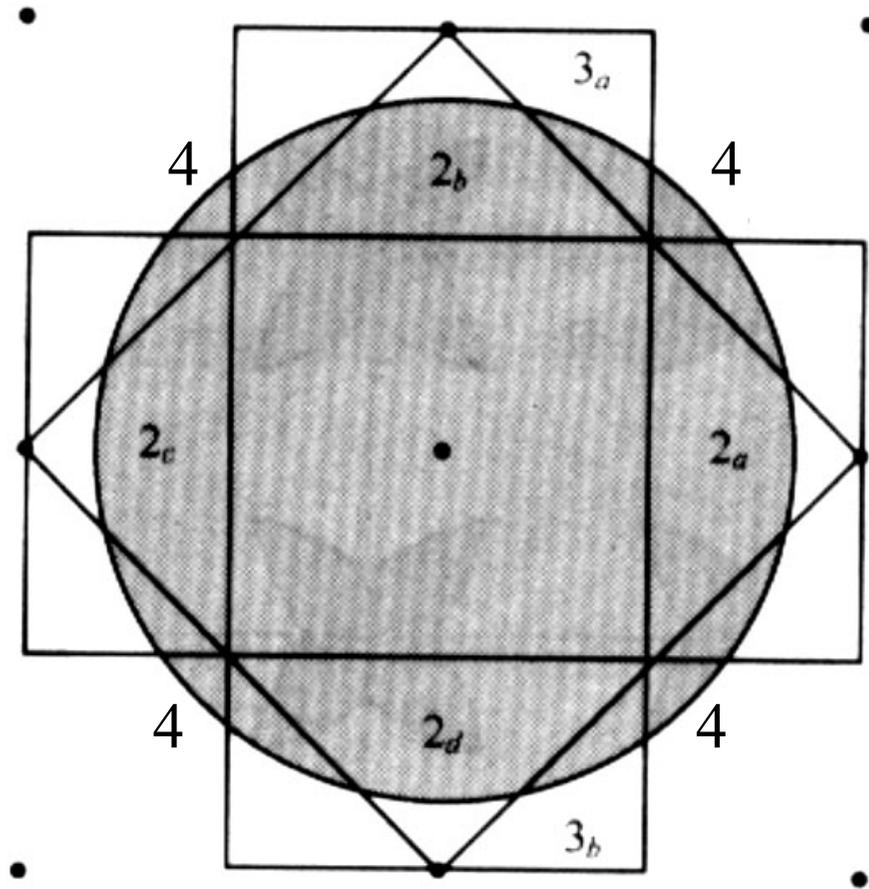


(3) $k = k_{\text{BZ}}$ Bragg scatterings open energy gap

$$v(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) = 0 \quad \text{at zone boundary.} \quad \text{“Standing waves”}$$

(4) $k > k_{\text{BZ}}$ electron states in second or higher bands corresponding to higher order Brillouin zones of k space.





二维正方晶格的布里渊区，图中的圆是自由电子的等能面，
这是对应与电子浓度的某个特定取值的费米面， k 空间中被
充满的区域的总面积只依赖于电子浓度。见Kittel 书p159

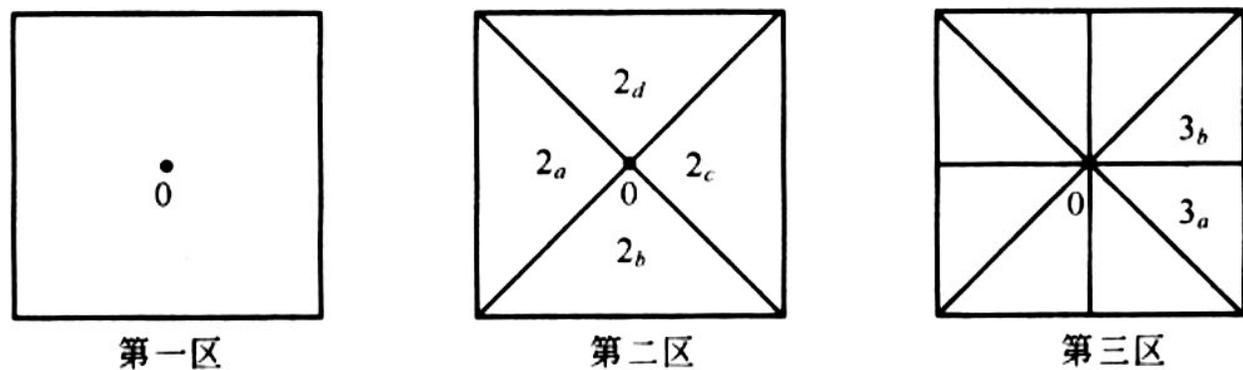


图7 第一、二、三布里渊区在约化能区图式中的描述。选取恰当的倒格矢，通过平移将图6中第二布里渊区的各个组成部分汇集成一个正方形。应该指出，对于一个区的不同分片需要选用不同的 G 。

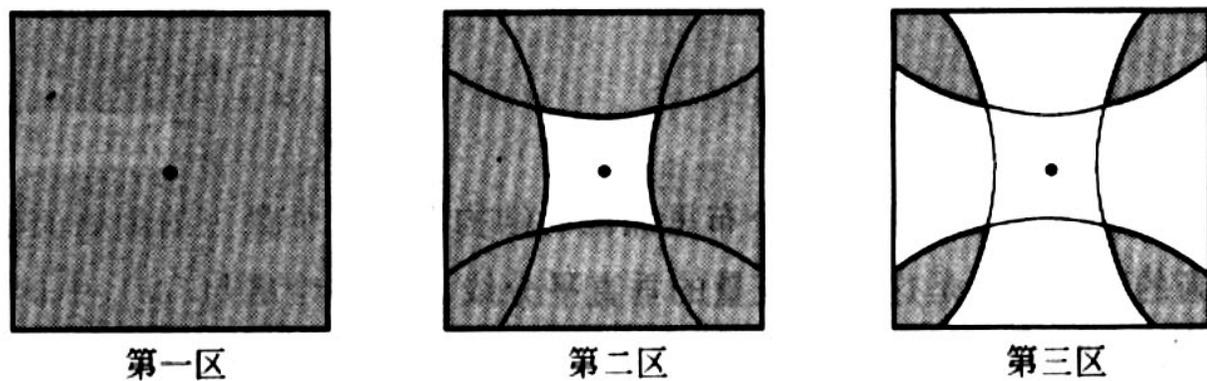
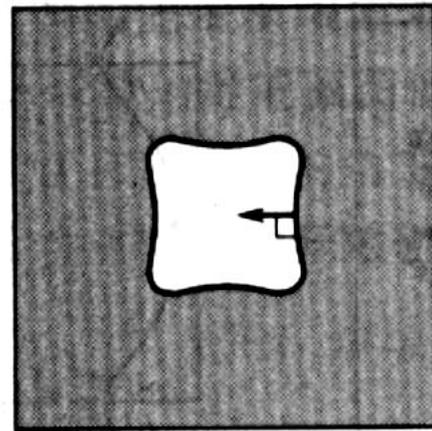
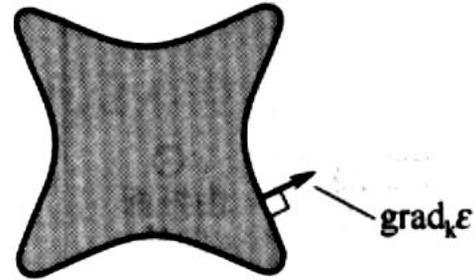


图8 图6中的自由电子费米面以约化能区图式表示的情况。图中阴影面积表示被占据的电子态。费米面的有些部分落在第二、第三和第四布里渊区内。第四布里渊区没有给出。第一布里渊区的状态被全部占据。



第二区



第三区

图 10 弱周期晶体势场对图 8 中费米面影响的定性描述。在每个费米面的一个点上表示出能量 $\text{grad}_k \epsilon$ 。在第二布里渊区中能量增加的方向指向图形内，而在第三布里渊区中能量增加的方向指向外。阴影区被电子填满，其能量较非阴影区的能量低。应当指出，类似第三区中那样的费米面是类电子的，而类似第二区中那样的费米面是类空穴的。

上述从自由电子费米面出发，给出晶体费米面的定性描述是有用的。1959年 Harrison 提出了一个更为方便的办法：我们用一个二维正方点阵费米面构图法来说明。

先绘出倒易点阵，以每个倒格点为圆心，以 k_F 为半径做圆。

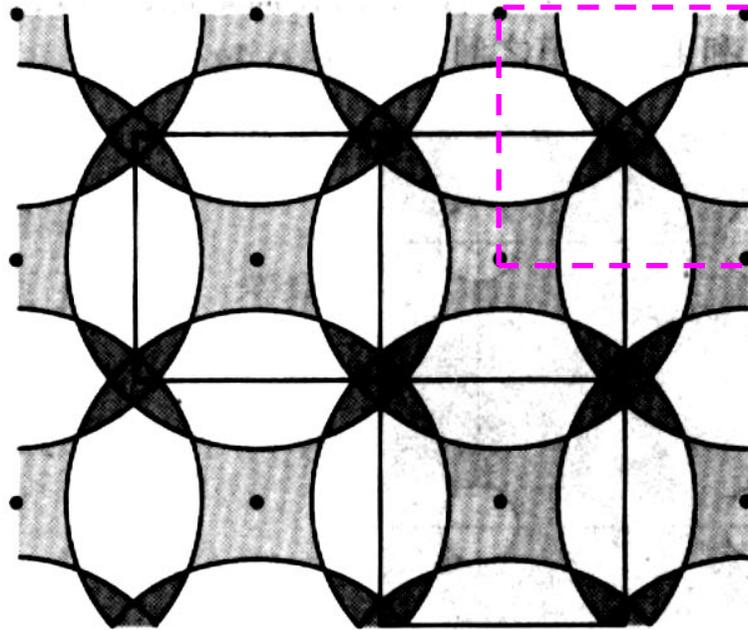


图 11 正方晶格的第二、第三和第四布里渊区中自由电子费米面的 Harrison 构图法。费米面将第一布里渊区封闭或包围，所以后者被电子填满。

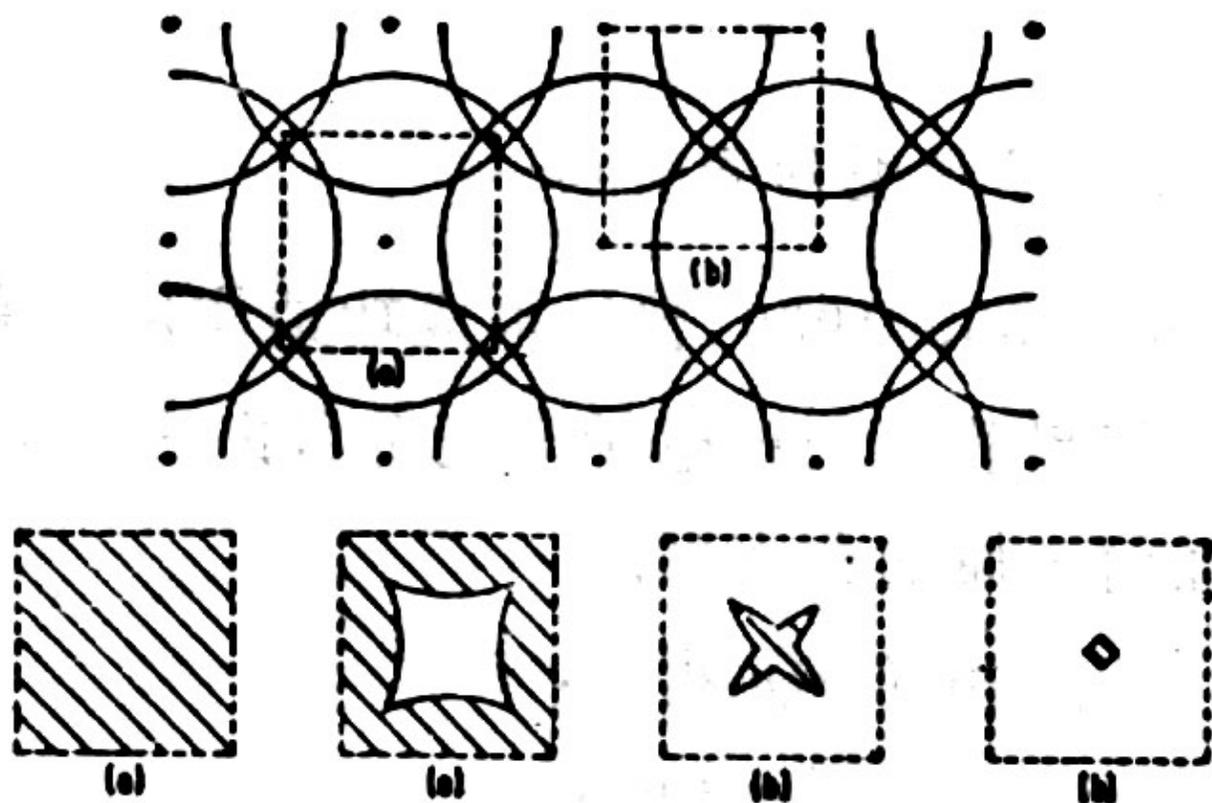


图22 说明一个二维方点阵的自由电子费密“面”的构图法示意图。阴影面积相当于电子所占据的面积。虚线方块 (a) 和 (b) 表示布里渊区的两种选取法 (依据Harrison[1959])

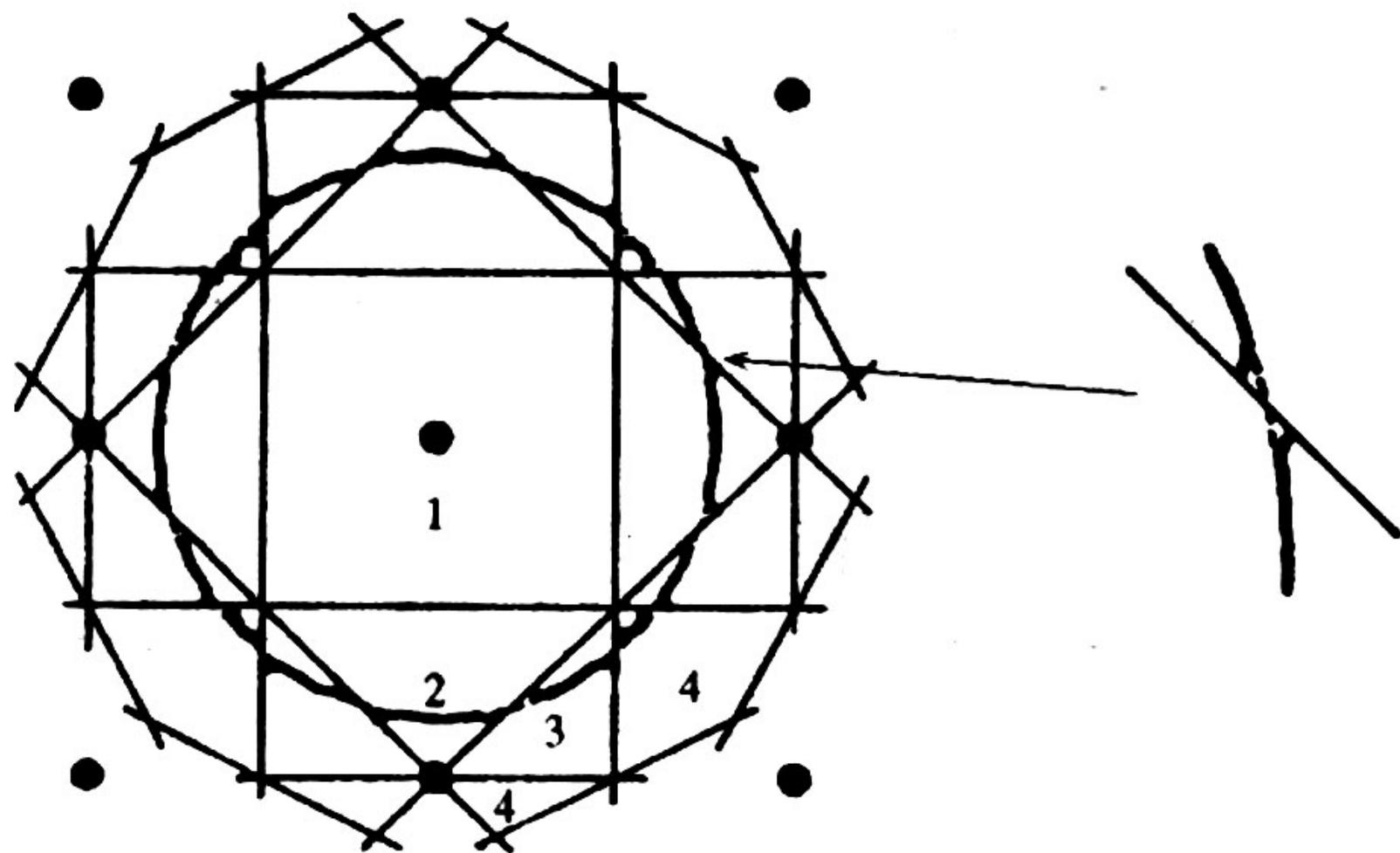
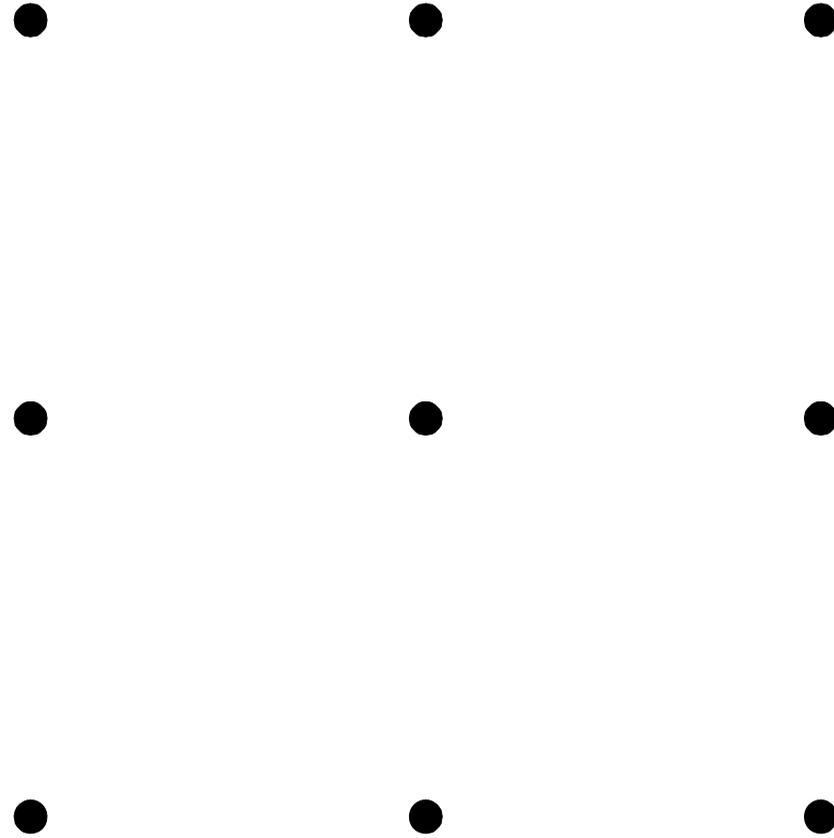
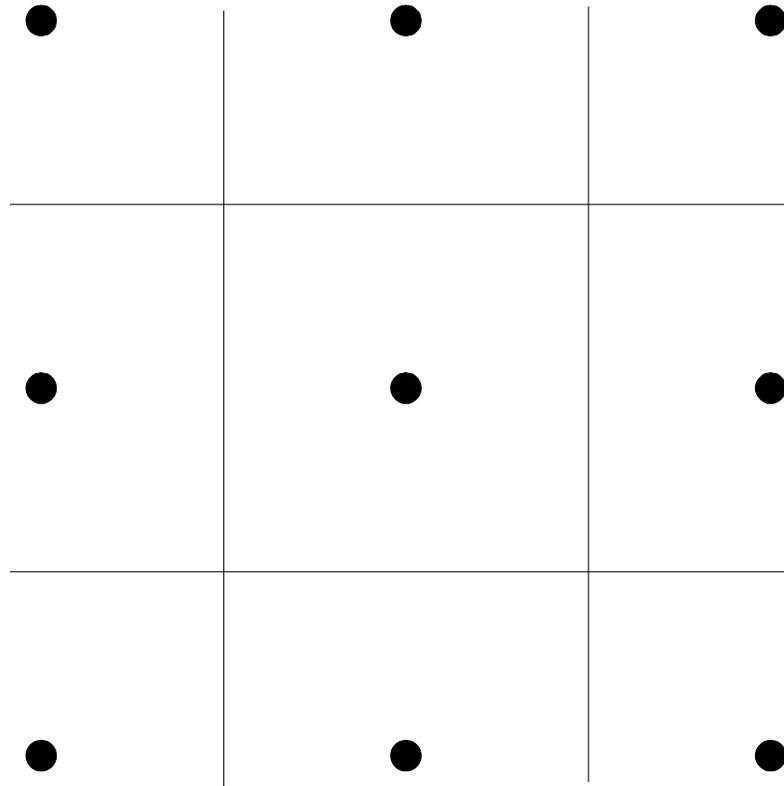


图 3.12 二维正方格子,在扩展布里渊区图式中自由电子费米圆(虚线)和晶格周期势影响后的变化,右图为箭头所指处的细部

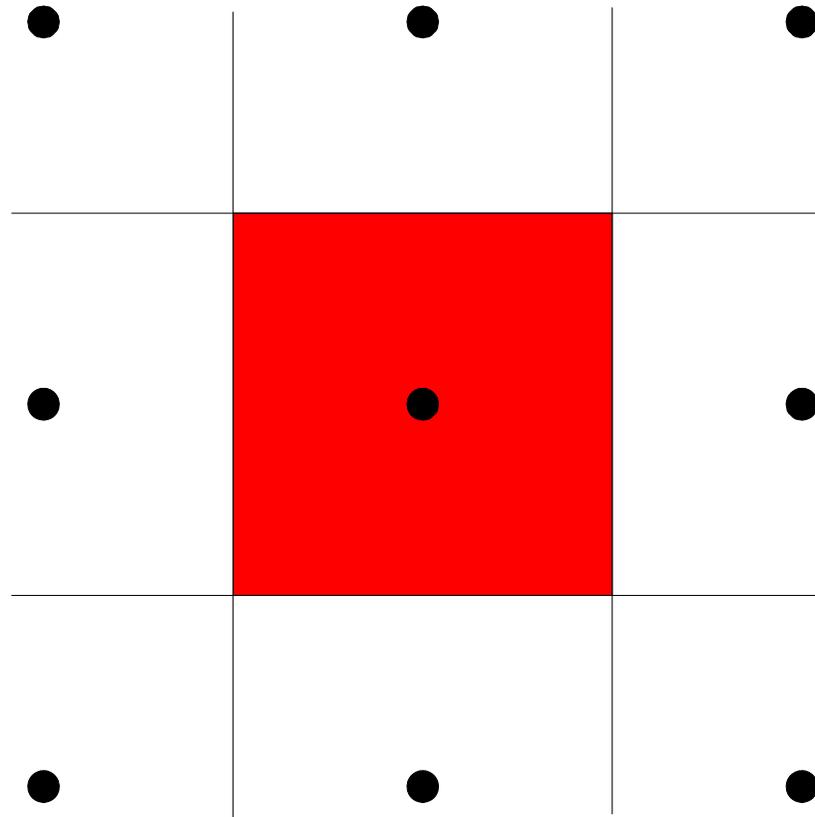
二维简单正方格子Brillouin区和近 自由电子近似下费米面的构造



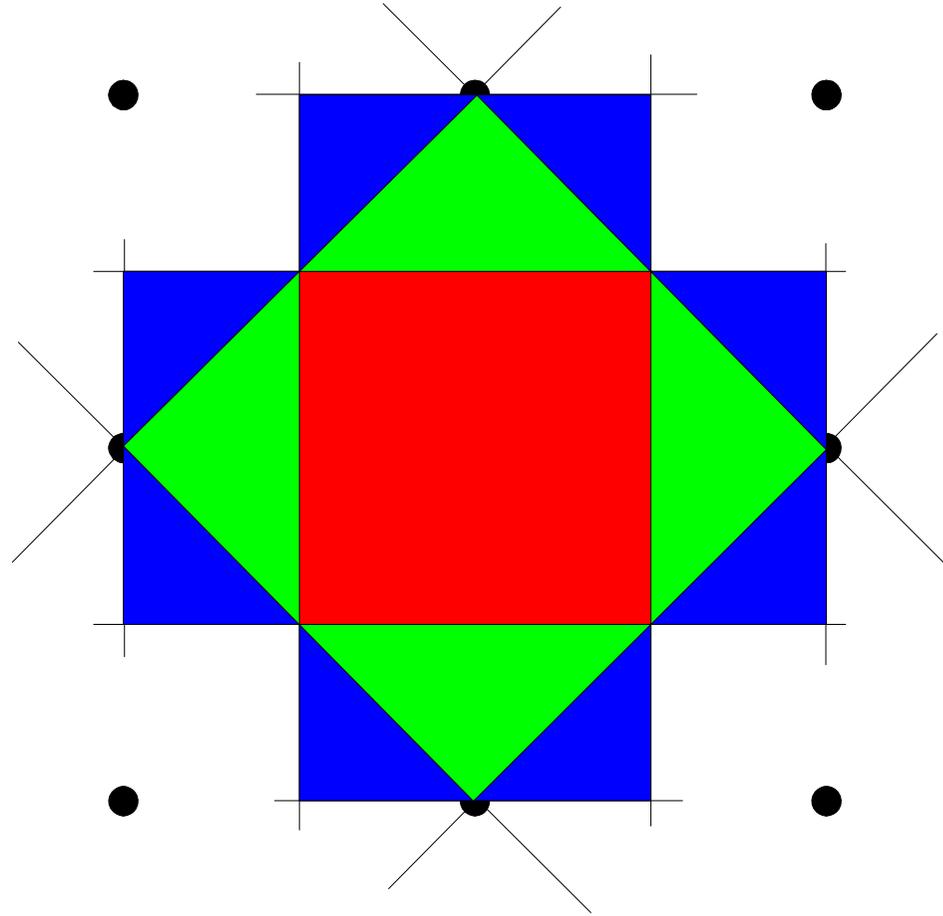
Simple Cubic Lattice



Simple Cubic Lattice,
对最近邻格点作垂直平分线

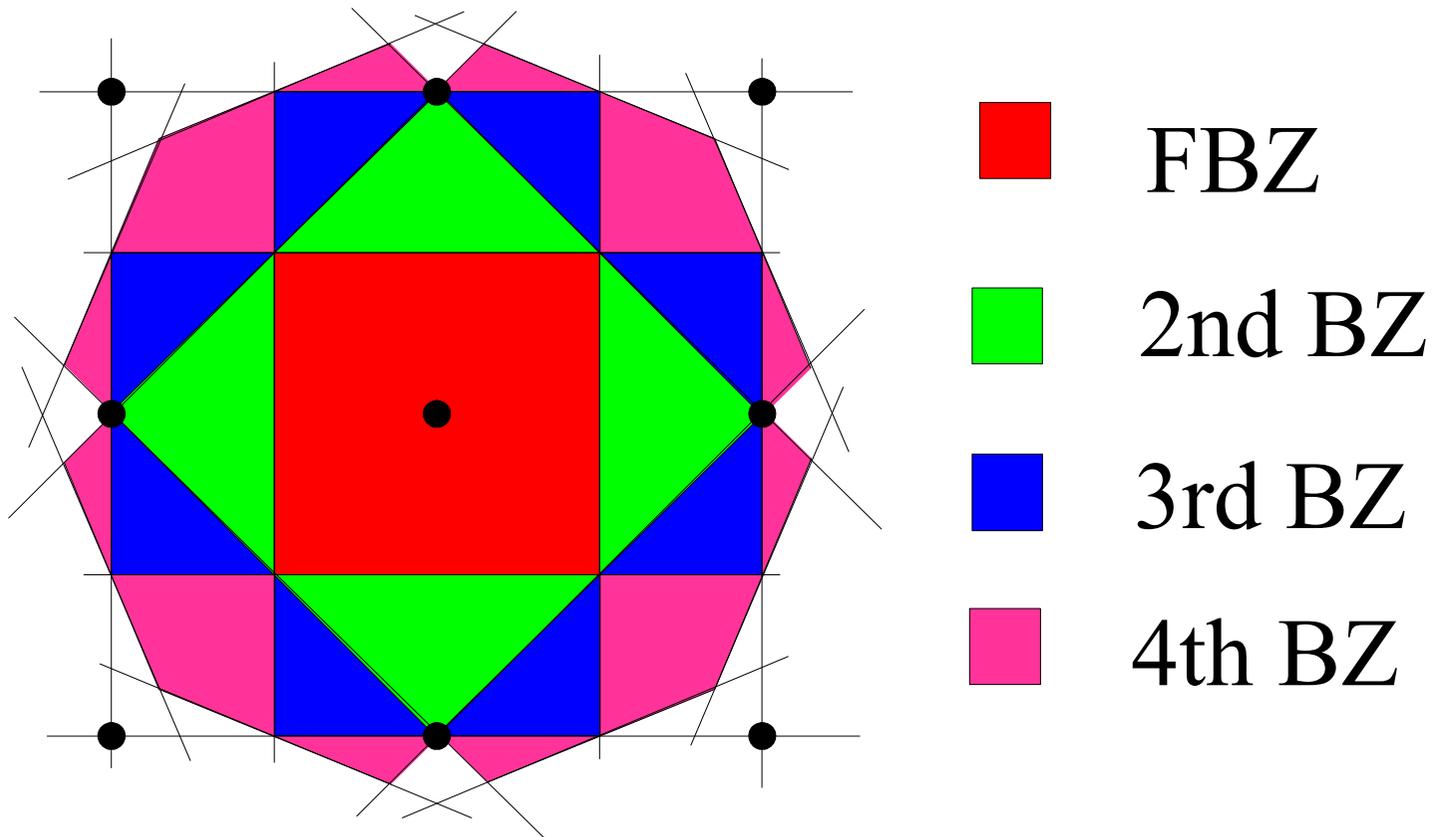


Simple Cubic Lattice,
First Brillouin Zone

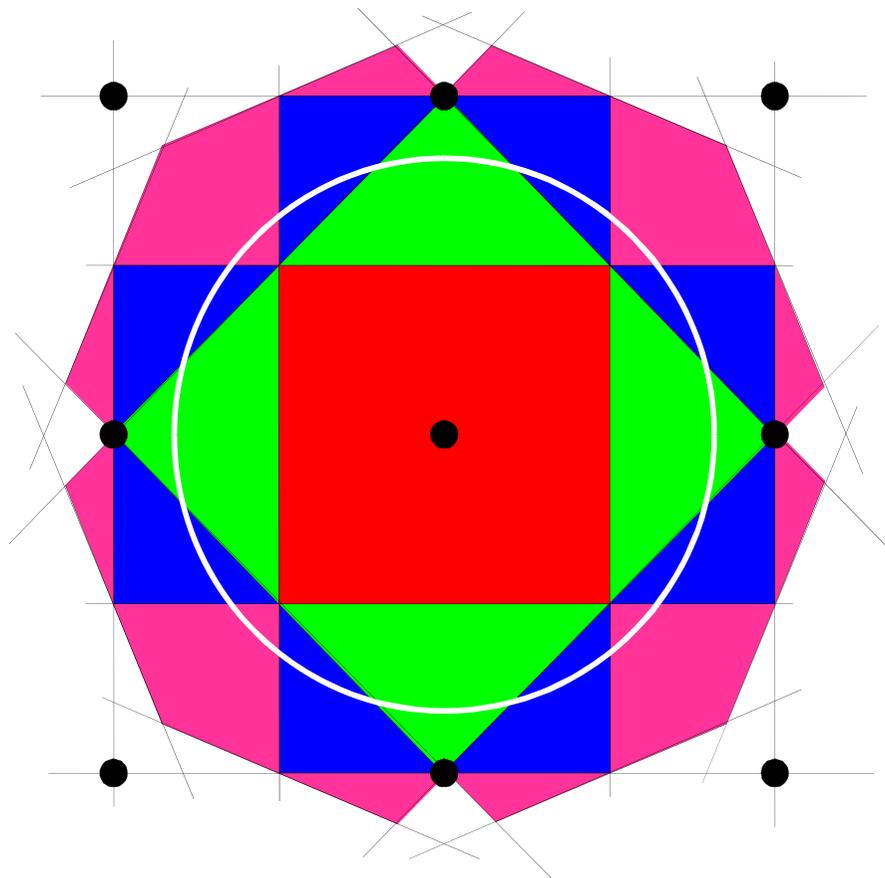


■ FBZ ■ 2nd BZ ■ 3rd BZ

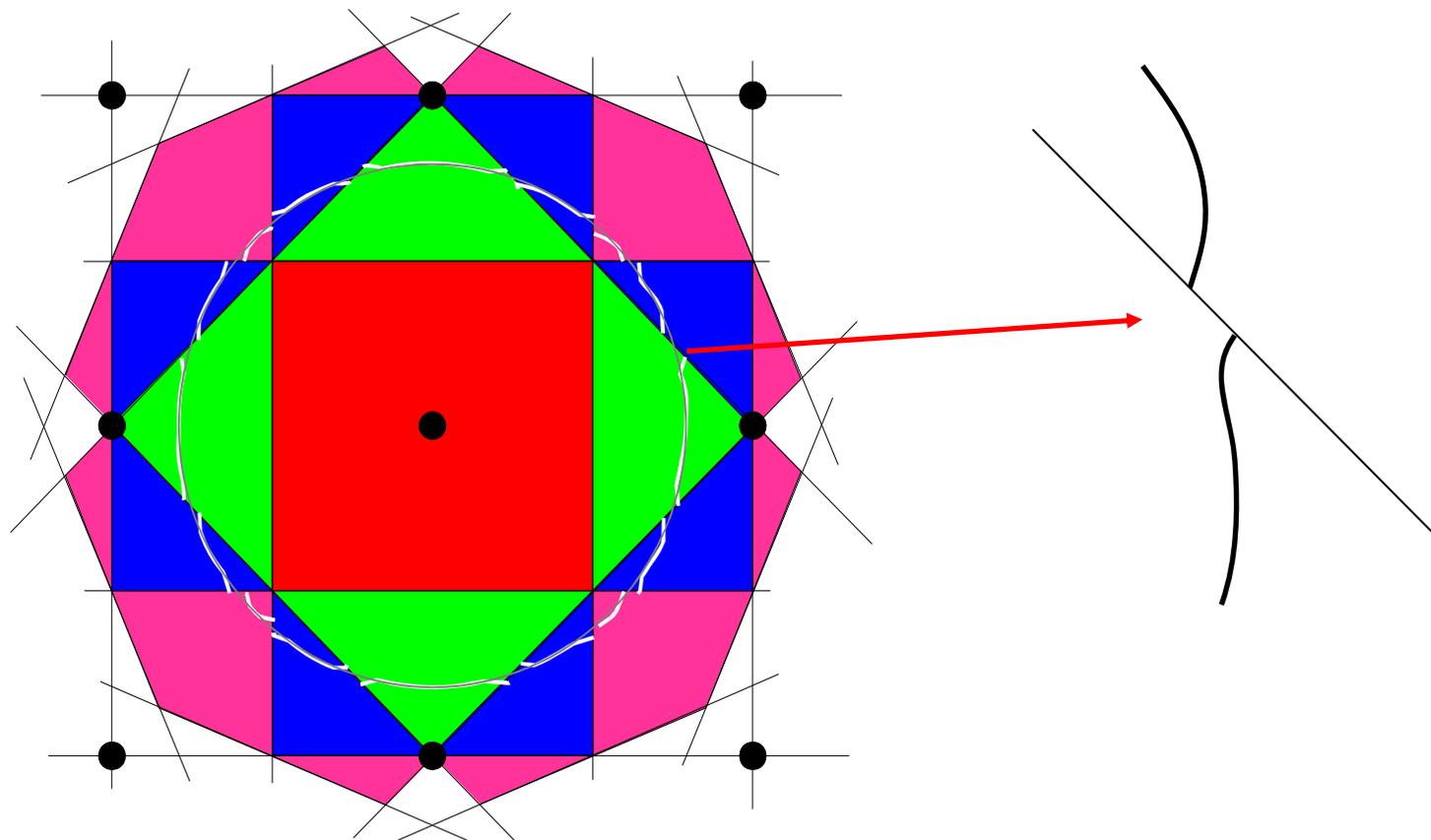
Simple Cubic Lattice, FBZ;
2nd BZ; 3rd BZ



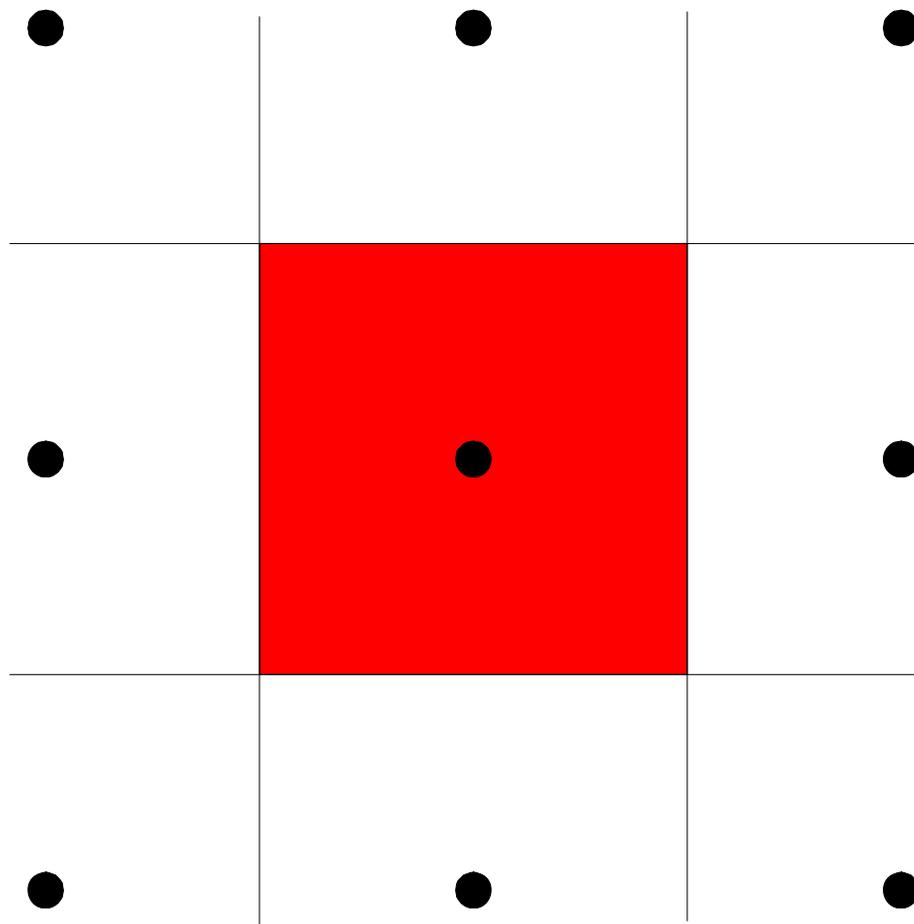
Simple Cubic Lattice, FBZ;
2nd BZ; 3rd BZ; 4th BZ



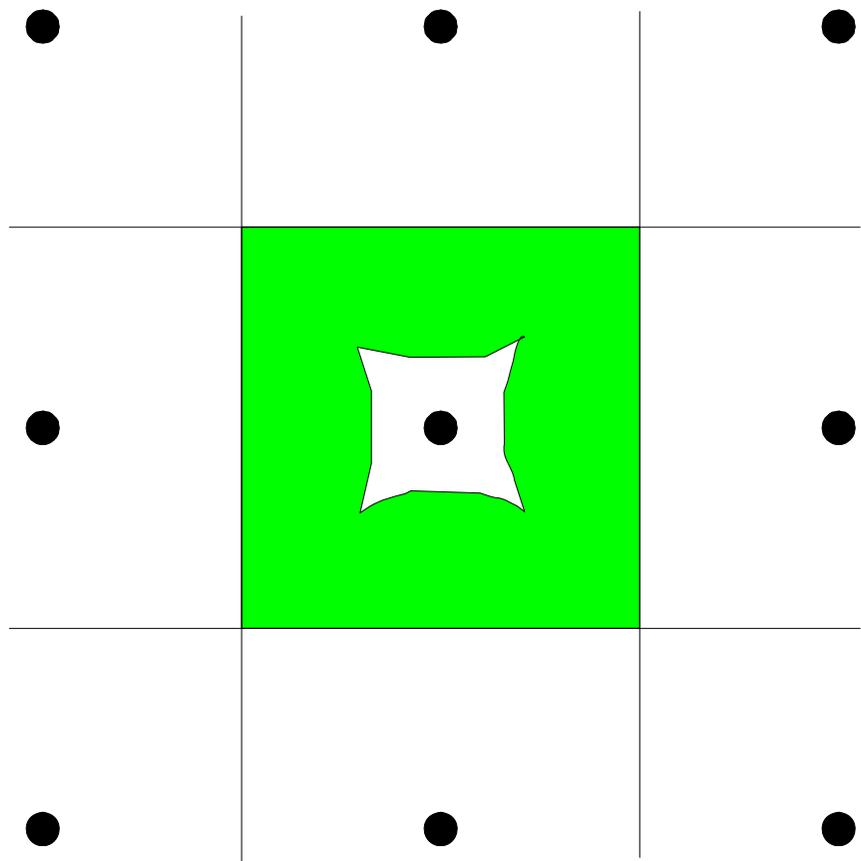
Simple Cubic Lattice,
自由电子近似下费米面为球面
(二维时为圆)



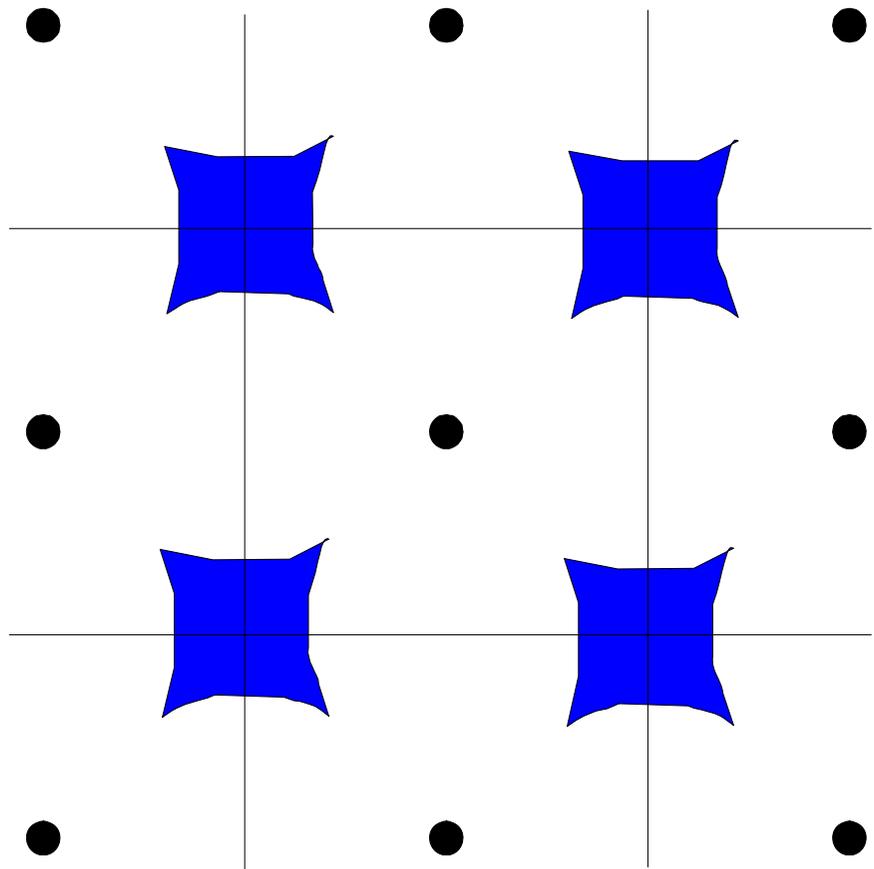
Simple Cubic Lattice,
 近自由电子近似下费米面在
 Brillouin区边界发生变化



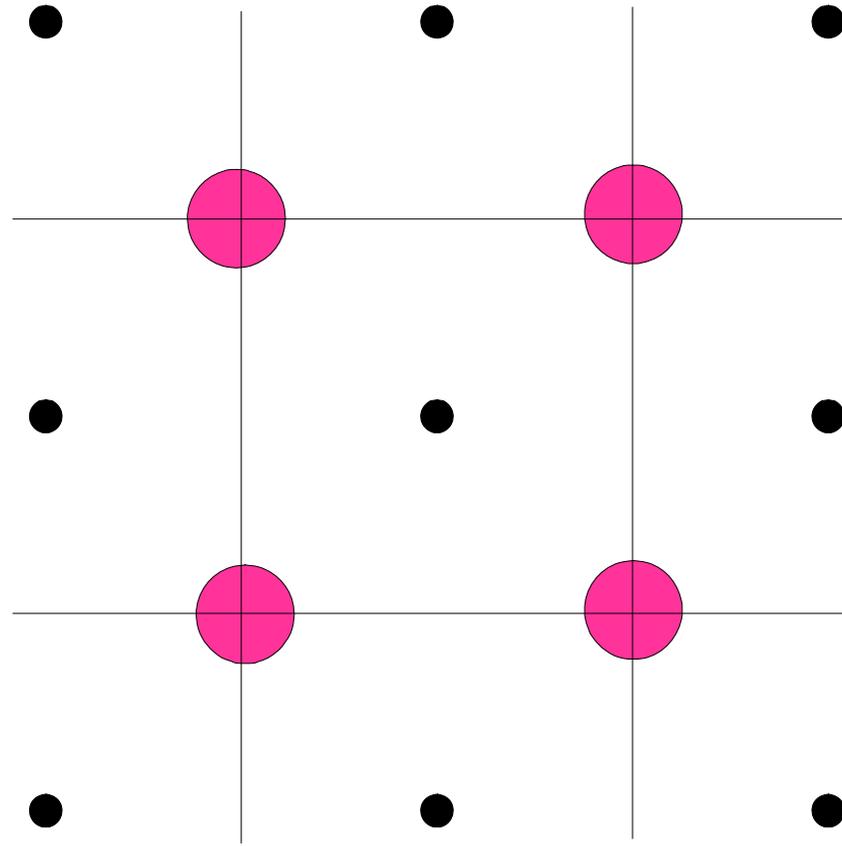
第一能帶



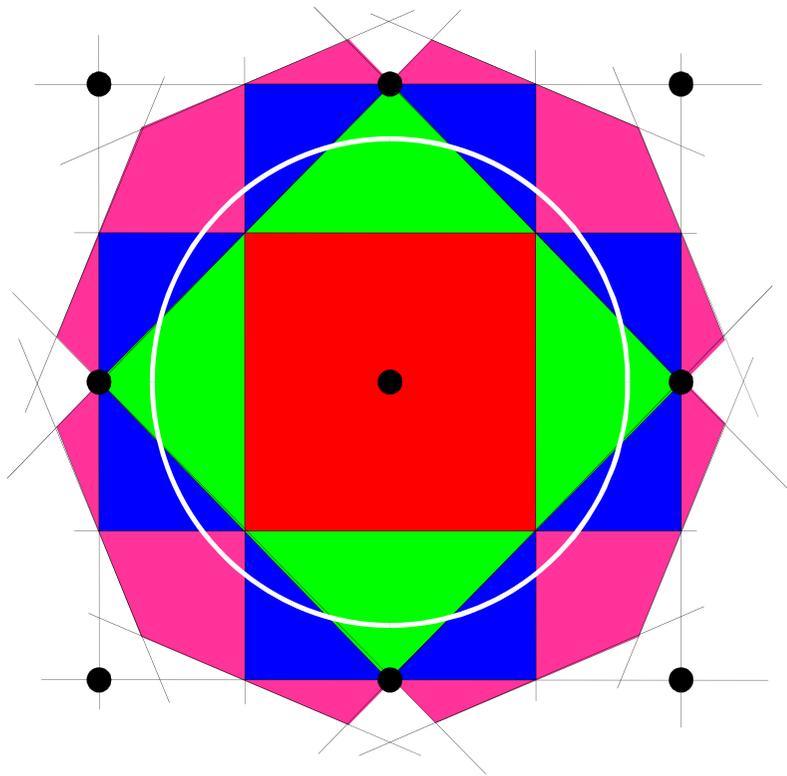
第二能带



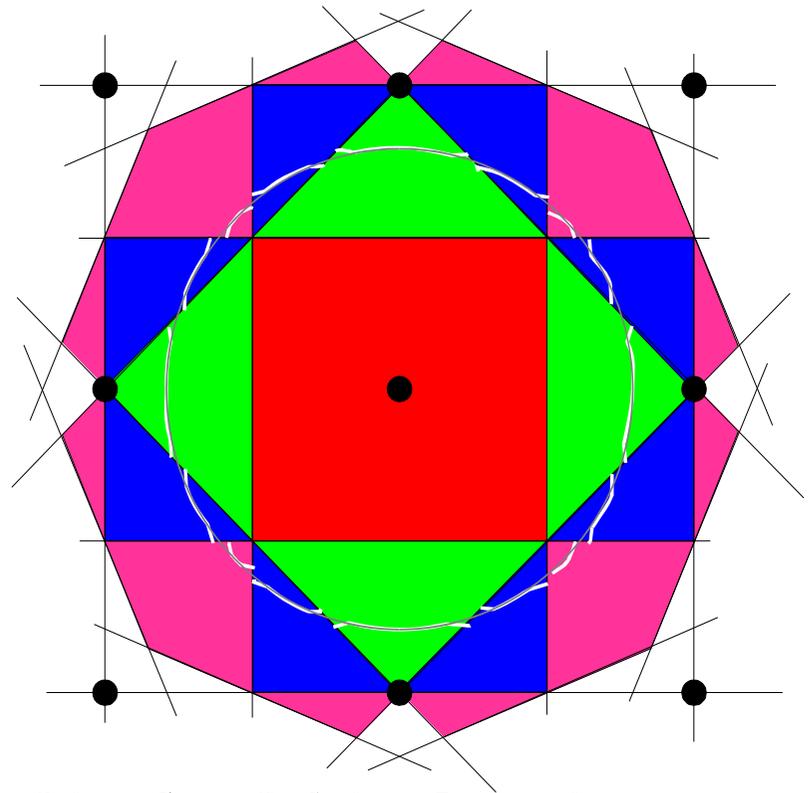
第三能带



第四能带



Simple Cubic Lattice,
自由电子近似下费米面为球面
(二维时为圆)



Simple Cubic Lattice,
近自由电子近似下费米面在
Brillouin区边界发生变化

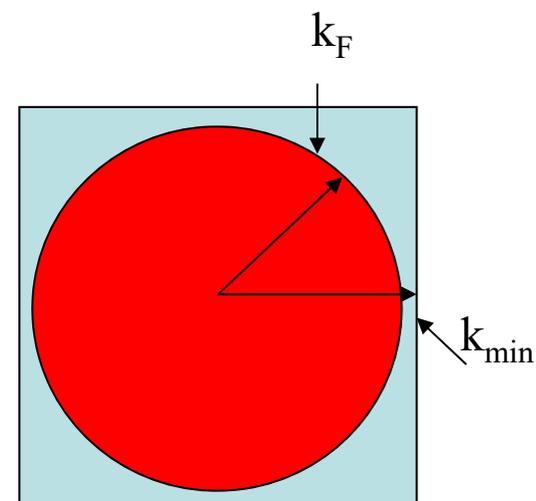
4. 金属费米面的构造

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

$$n = \frac{1}{a^3} \quad k_{\min} = \frac{\pi}{a}$$

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



一价金属sc结构 BZ和费米面 $k_{\min} = \pi/a$ BZ中心到边界的最近距离

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

如图所示，但实际上没有任何金属具有简单立方结构

一价金属

THE MONOVALENT METALS

ALKALI METALS (BODY-CENTERED CUBIC) ^a	NOBLE METALS (FACE-CENTERED CUBIC)
Li: $1s^2 2s^1$	—
Na: $[\text{Ne}] 3s^1$	—
K: $[\text{Ar}] 4s^1$	Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$
Rb: $[\text{Kr}] 5s^1$	Ag: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$
Cs: $[\text{Xe}] 6s^1$	Au: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$

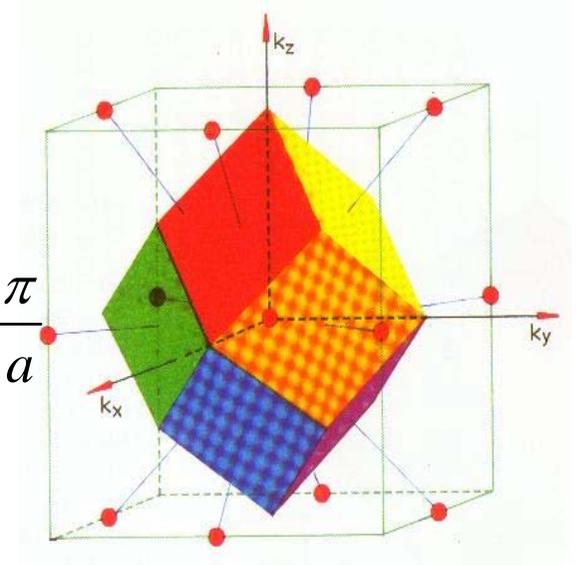
具有 **bcc** 结构的一价金属：如 Li, Na, K, Rb, Cs 等，

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。

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

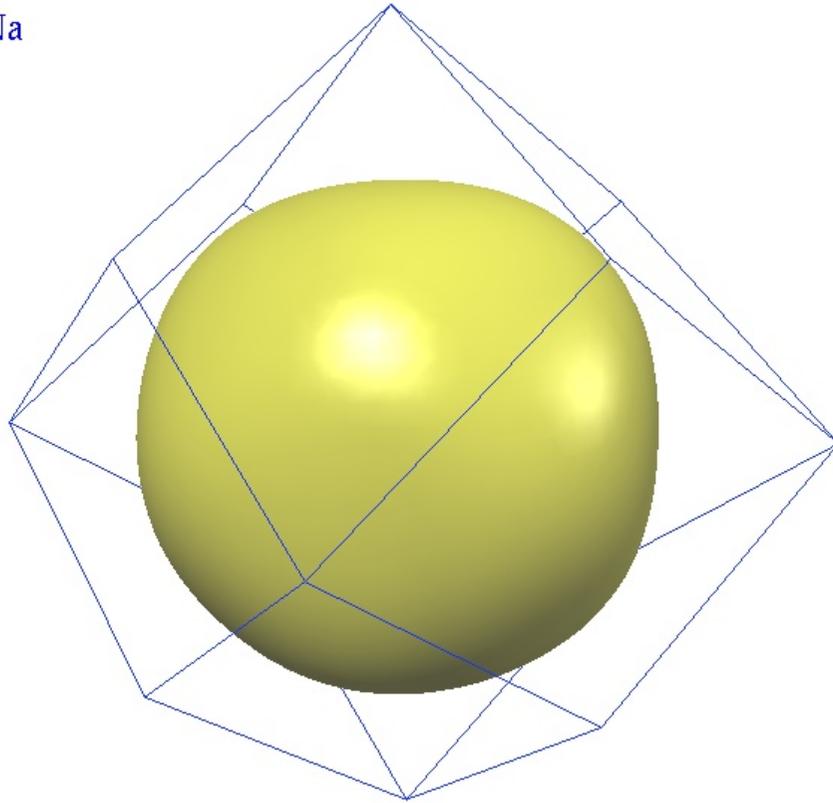
$$\text{又因为: } n = \frac{2}{a^3} \quad \therefore k_F = \left(3\pi^2 \frac{2}{a^3} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\pi}{a} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.241 \frac{\pi}{a}$$

$$\frac{k_F}{k_{\min}} = 0.877$$

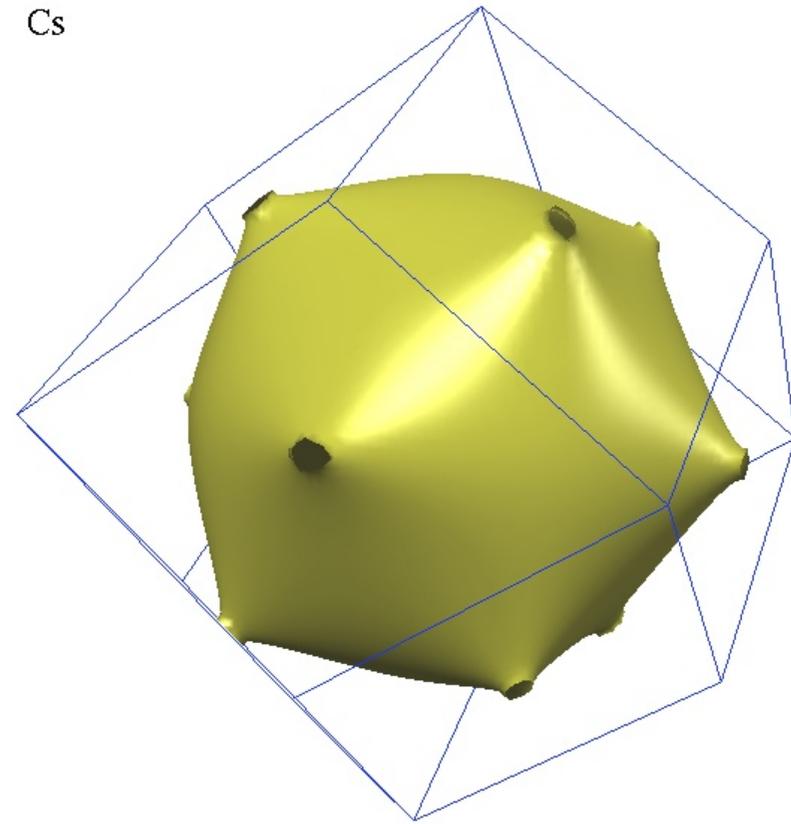


碱金属原子仅有一个价电子，且受晶格势场作用较弱，它们的布里渊区边界与接近球形的费米面之间距离较大，计算和测量一致表明：Na 的费米面接近球形，Cs 的费米面偏离球形约10%

Na



Cs



具有 fcc 结构的一价金属：如 Cu, Ag, Au 等，

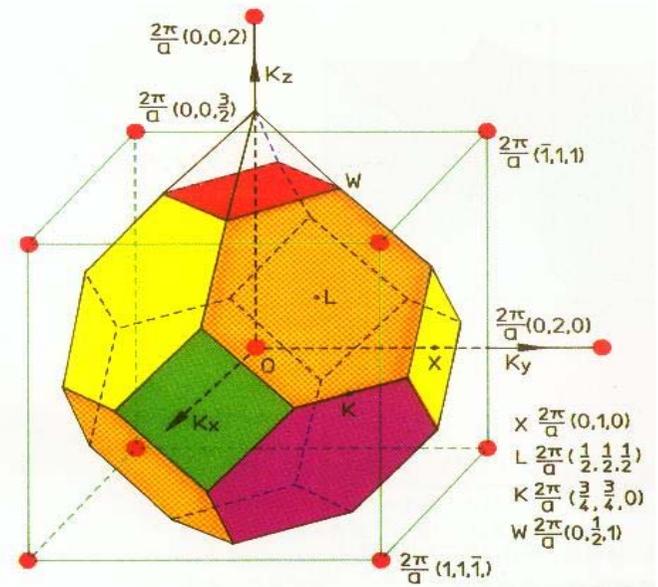
其布里渊区是一个截角8面体，从布里渊区心到边界的最短距离在 $[111]$ 方向上。

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

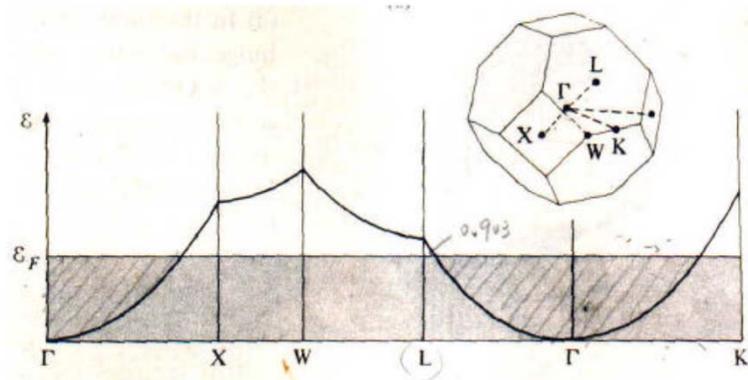
$$\text{又因为: } n = \frac{4}{a^3} \quad \therefore k_F = \left(3\pi^2 \frac{4}{a^3} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\pi}{a} \left(\frac{12}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.563 \frac{\pi}{a}$$

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

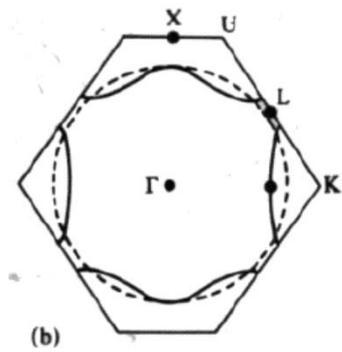
显然，它的 FS 离边界较近，周期场的影响使它们在 $\langle 111 \rangle$ 方向上发生畸变，好像伸出 8 个脖子接到布里渊区的 8 个 6 边形上，这个分析已被实验所证实。



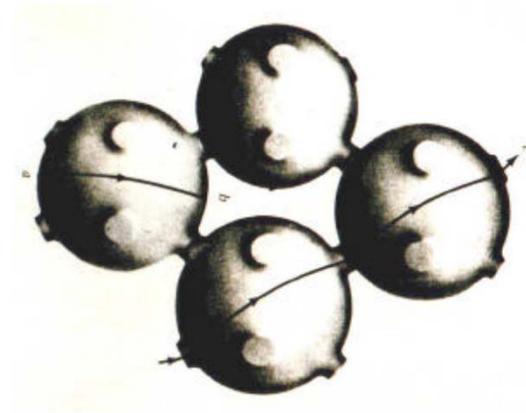
- Band structure (for empty lattice)



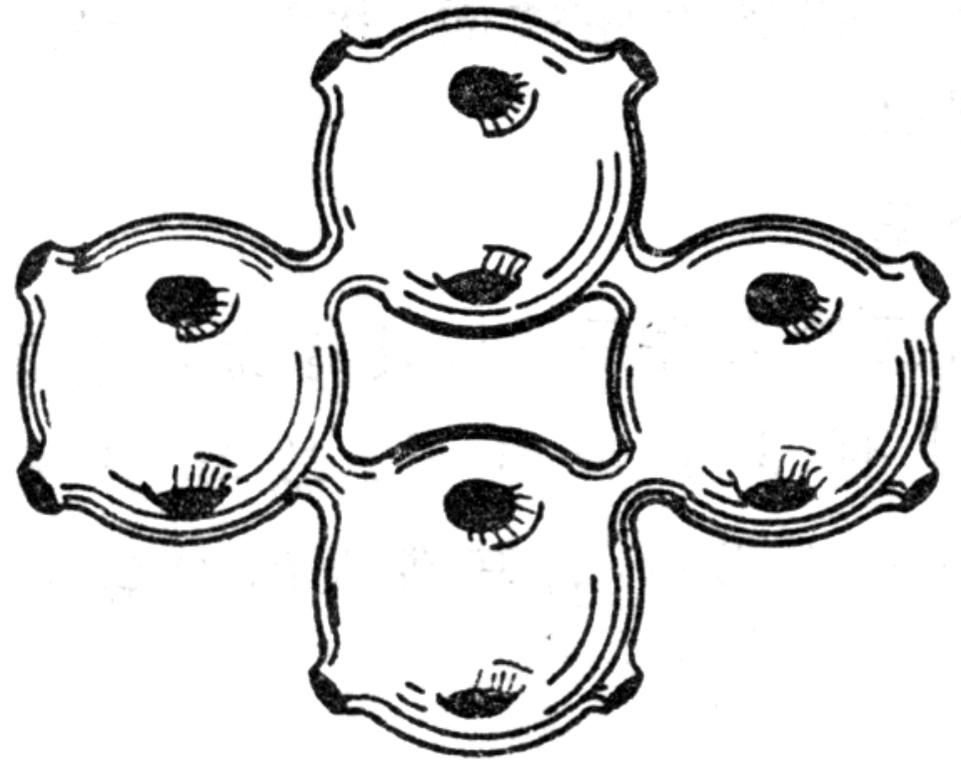
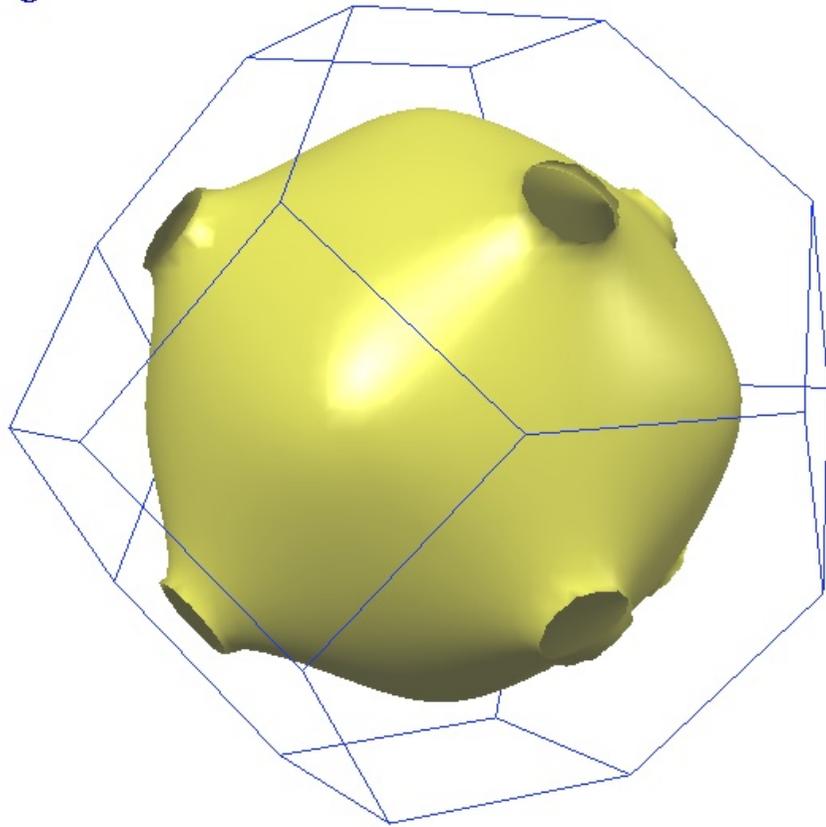
- Fermi surface (a cross section)



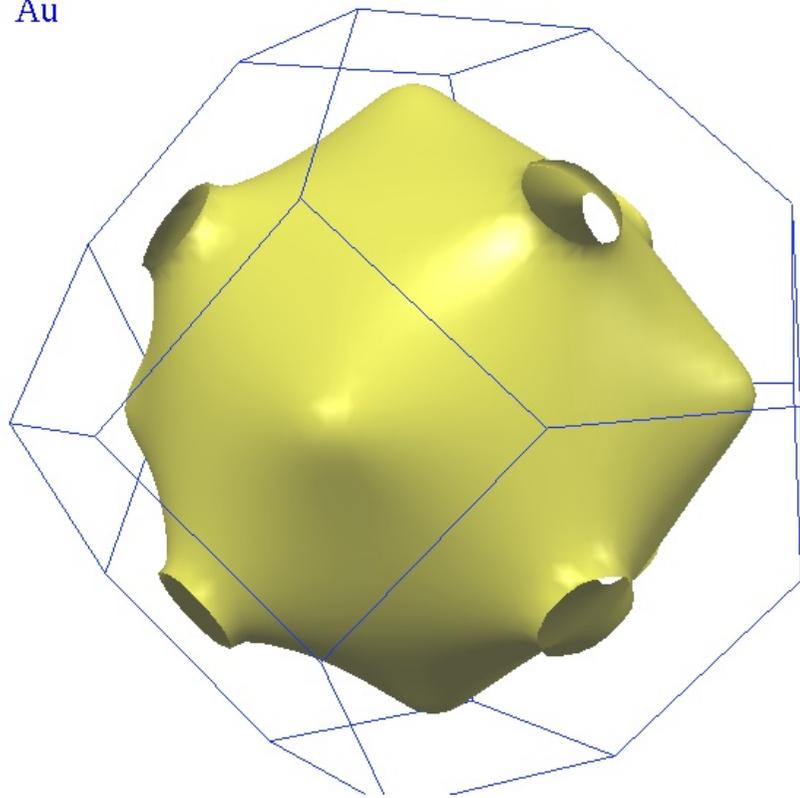
- Periodic zone scheme



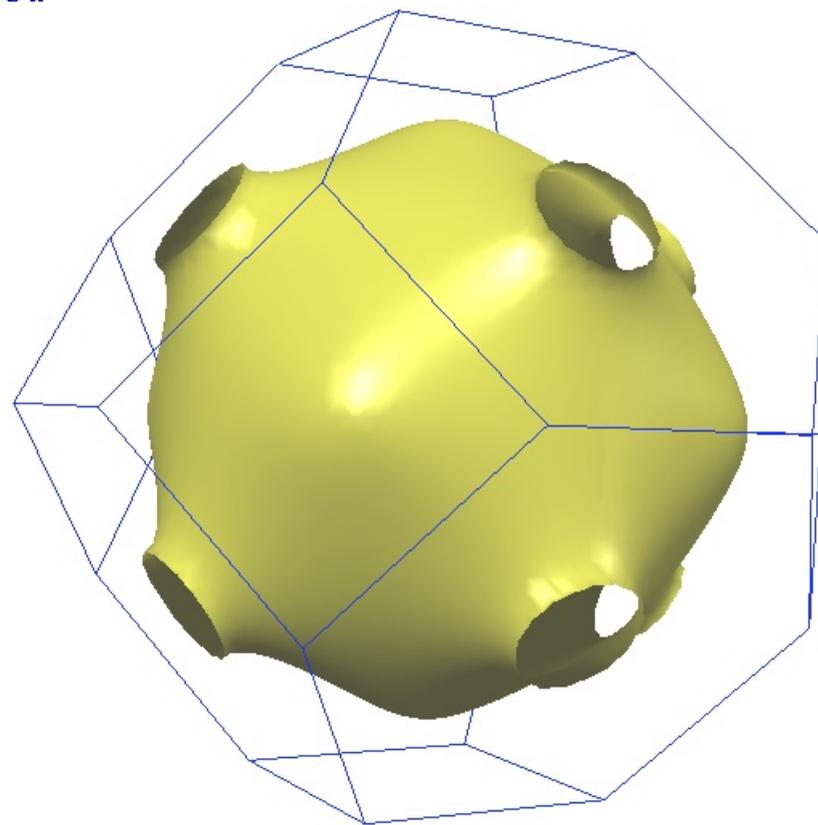
Ag



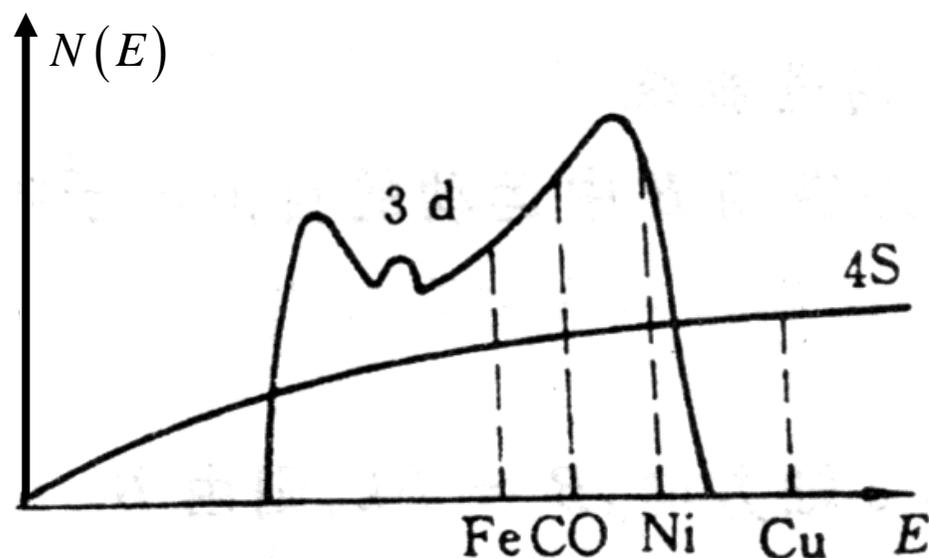
Au



Cu

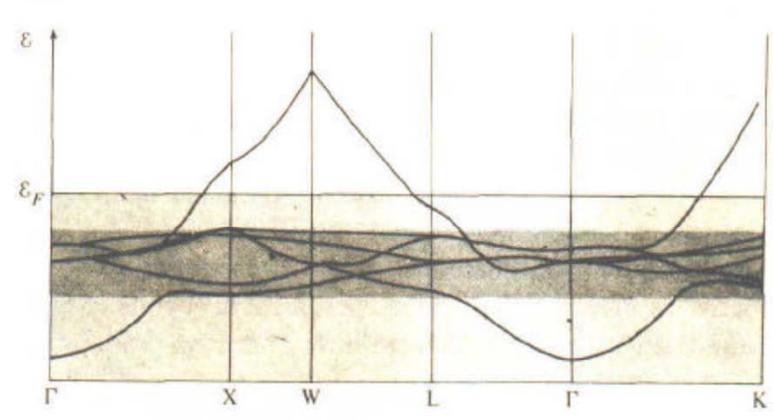
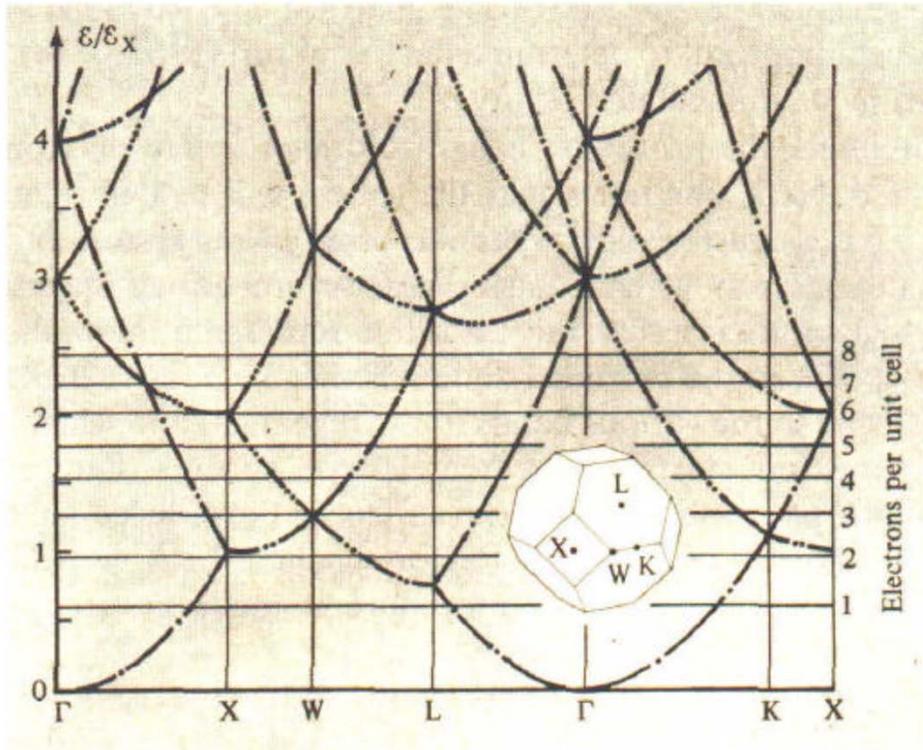


以上分析看出：**碱金属和铜分族元素的价电子都很接近自由电子，所以都有良好的导电性**，但两者在其它物理性质上仍有很大差别，这主要是后者存在一个充满电子的 d 带而碱金属没有。晶体中的 d 带和 s 带是重叠的，d 带窄，s 带宽，由于 3d 能带离费米面不远，它对晶体性质的影响远比碱金属中其它满带的影响要大的多。



贵金属和过渡金属的 3d 与 4S 带

The energy bands for an "empty" fcc lattice

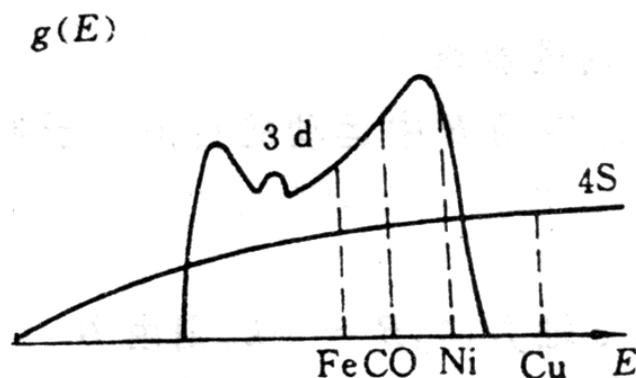


(spaghetti-like structure is due to the d-electrons, which **do not** resemble free-electrons.)

过渡金属:

过渡金属的原子具有未满足的 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 分族类似，如图所示，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。

由于过渡金属的 d 带和 s 带都是部分填充的，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。**



贵金属和过渡金属的 3d 与 4s 带

二价金属

DIVALENT METALS

IIA METALS

Be:	$1s^2 2s^2$	hcp
Mg:	$[\text{Ne}] 3s^2$	hcp
Ca:	$[\text{Ar}] 4s^2$	fcc
Sr:	$[\text{Kr}] 5s^2$	fcc
Ba:	$[\text{Xe}] 6s^2$	bcc

IIB METALS

Zn:	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	hcp
Cd:	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$	hcp
Hg:	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$	*

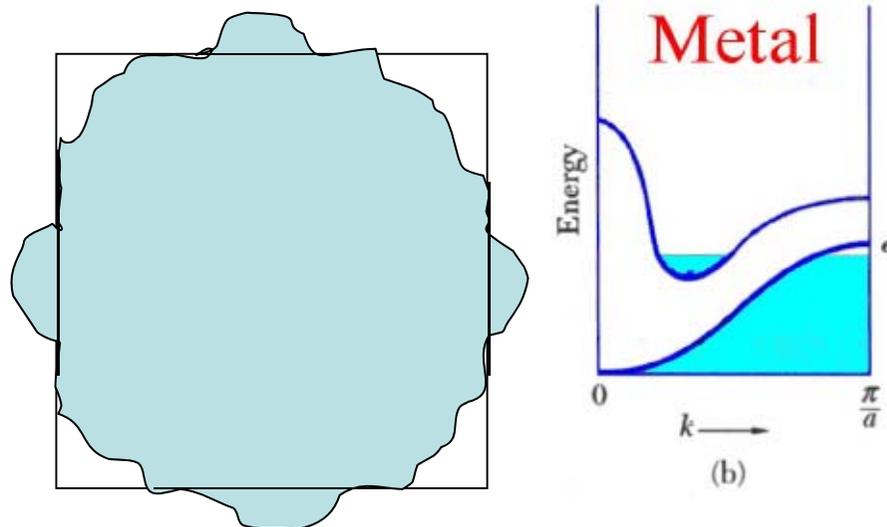
* Rhombohedral monatomic Bravais lattice.

二价金属 Ca,Sr,Ba

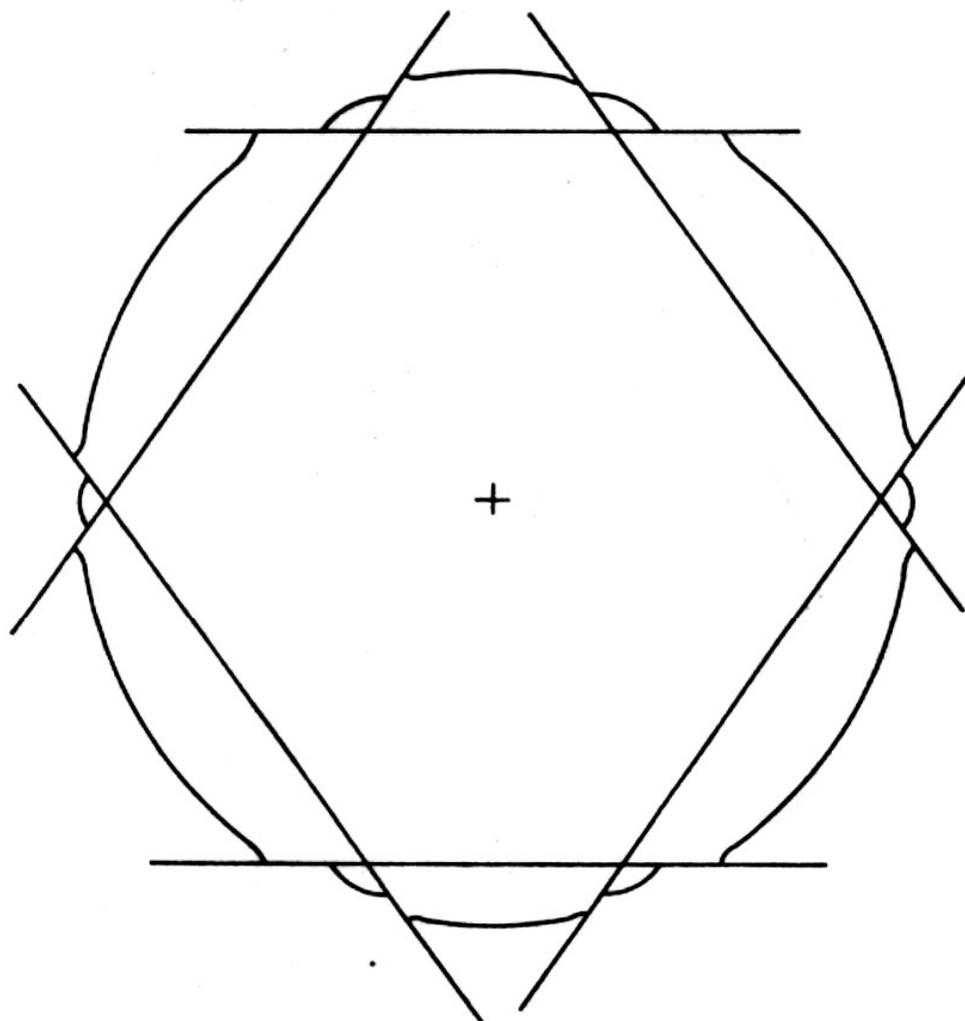
属立方晶系，Ca和Sr为fcc，Ba是bcc，每个原子两个价电子，故价带应该是满的，但**由于价带和更高的能带有重叠**，费米半径将超过第一布里渊区，在没有布满第一布里渊区的情况下就进入了第二布里渊区，由于布里渊区界面是能带的分界线，所以两个区域都是不满的，**故它们仍是导体**。

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**。



二价金属费米面二维图象



该图绘出fcc结构
晶体布里渊区
(110) 截面图及
近自由电子费米
面。

Figure 3-46 A cross-section through the (110) plane in reciprocal space for a solid that crystallizes in F.C.C., showing the first zone and portions of the second, third, and fourth zones. Superimposed is the contour of the Fermi energy for aluminum (three outer electrons per atom), assuming that the electrons are nearly free. After W. Harrison, Phys. Rev., 118, 1190 (1960).

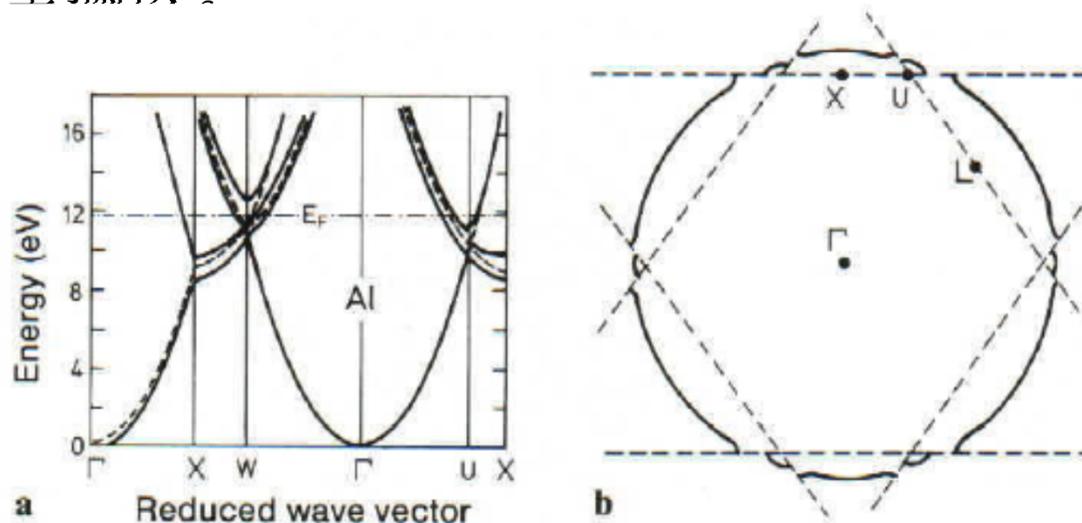
三价金属Al,

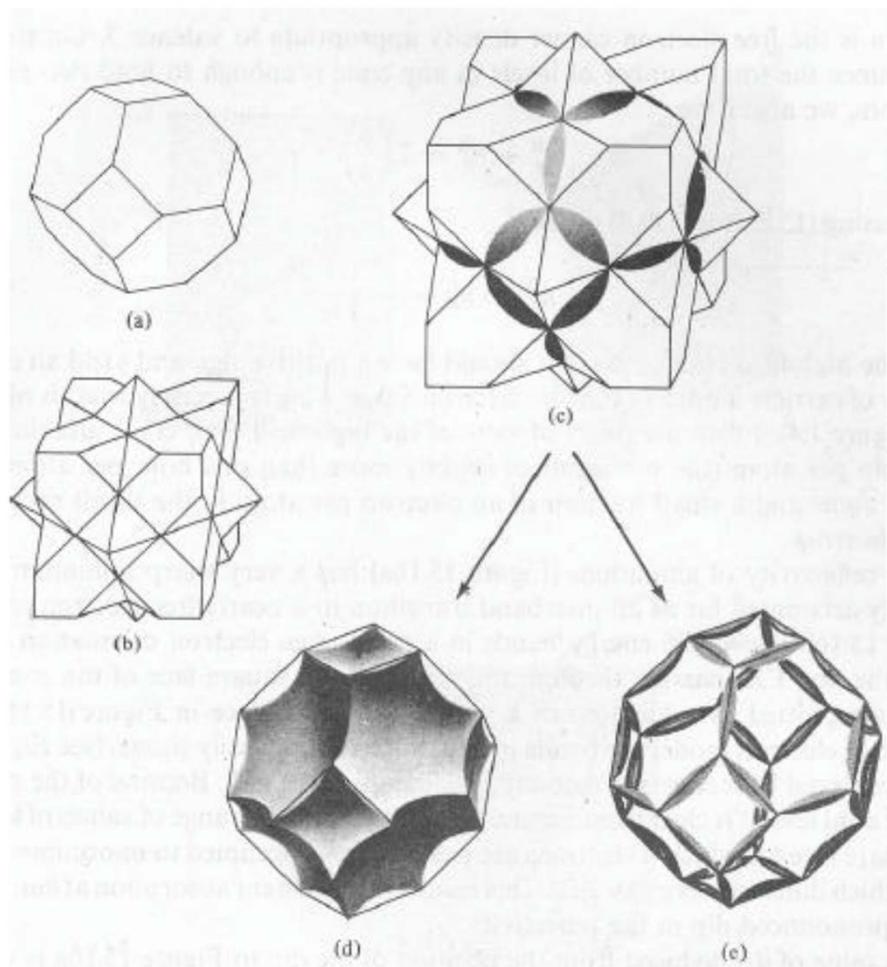
fcc结构，其第一布里渊区形状和Cu相同。但每个原子有 3 个价电子，故其费米半径为：

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

远大于第一布里渊区： $k_{\min} = 1.732 \frac{\pi}{a}$

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。

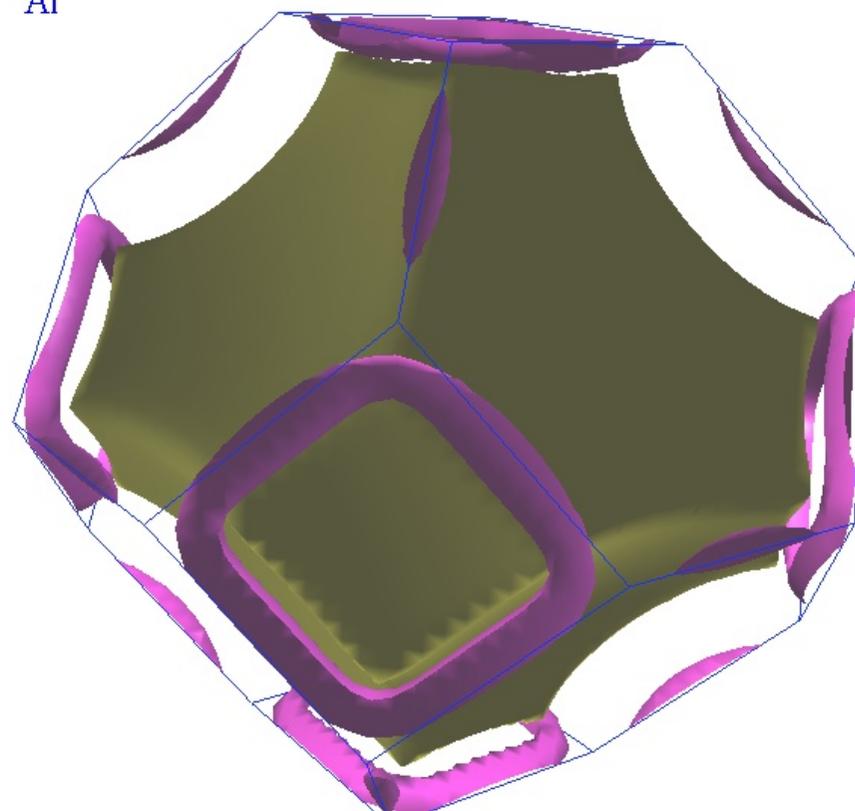


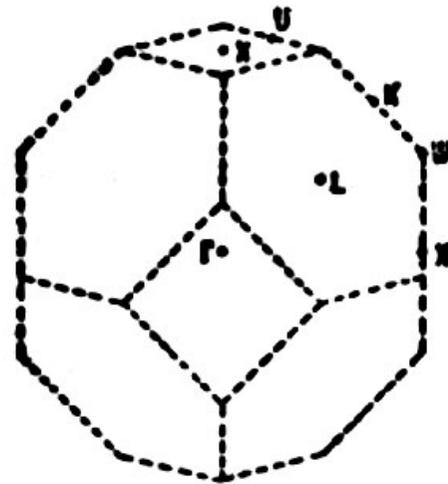


2nd BZ

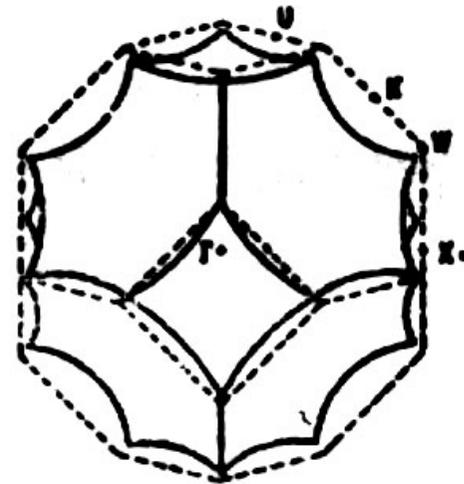
3rd BZ

Al

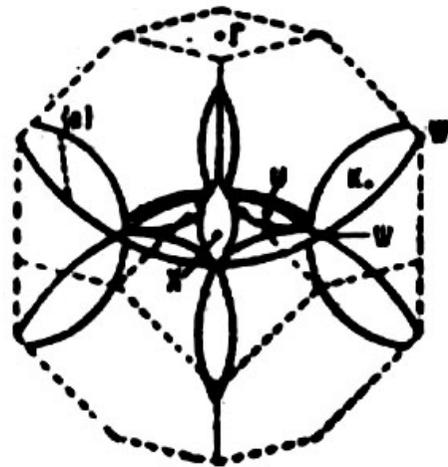




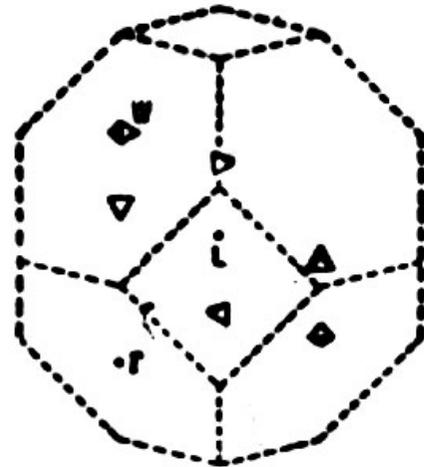
第一能区-满带



第二能区-空穴匣

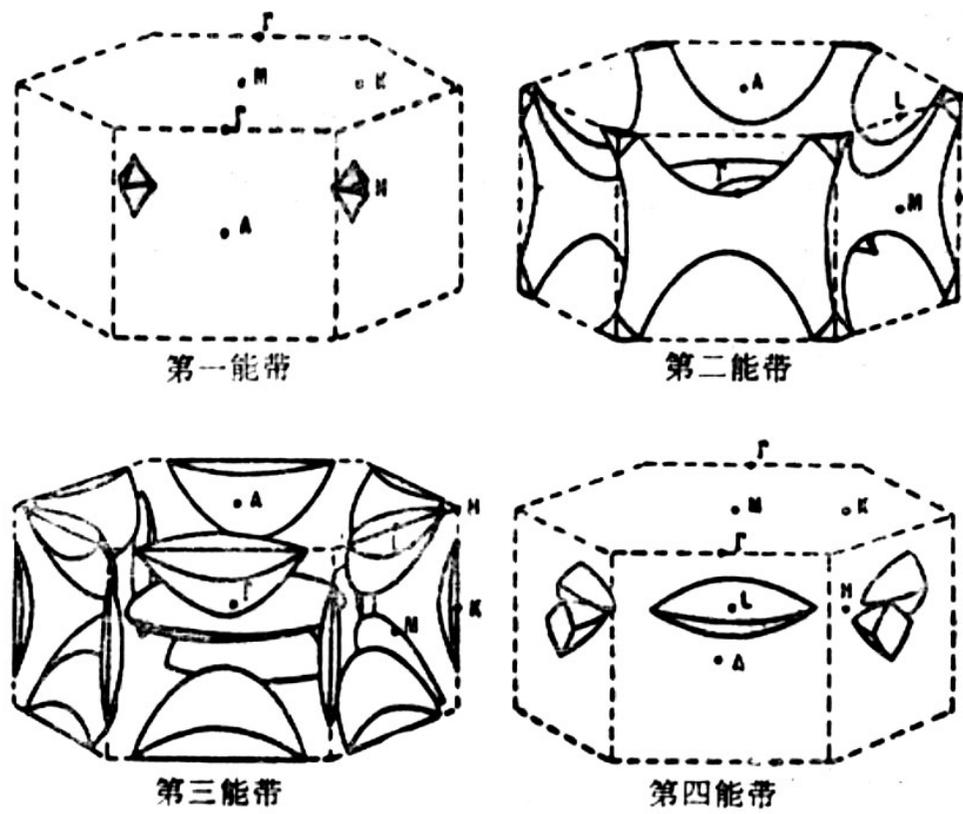


第三能区-电子区域



第四能区-电子匣

铅的自由电子费密面。在金属中，第四能区的电子匣
(依据 Harrison[1957])



Zn

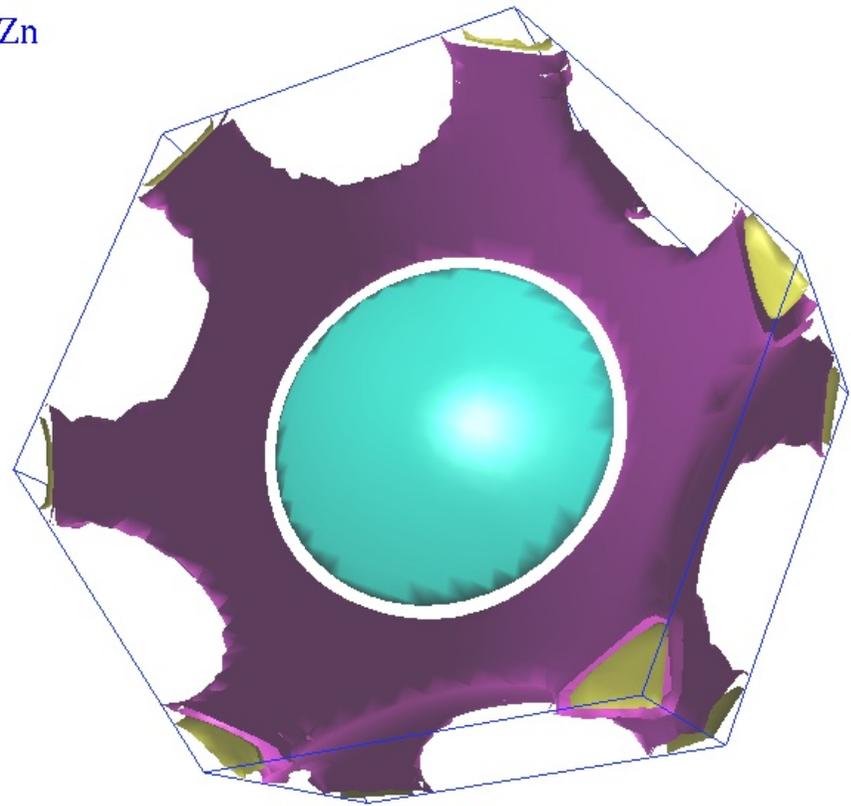
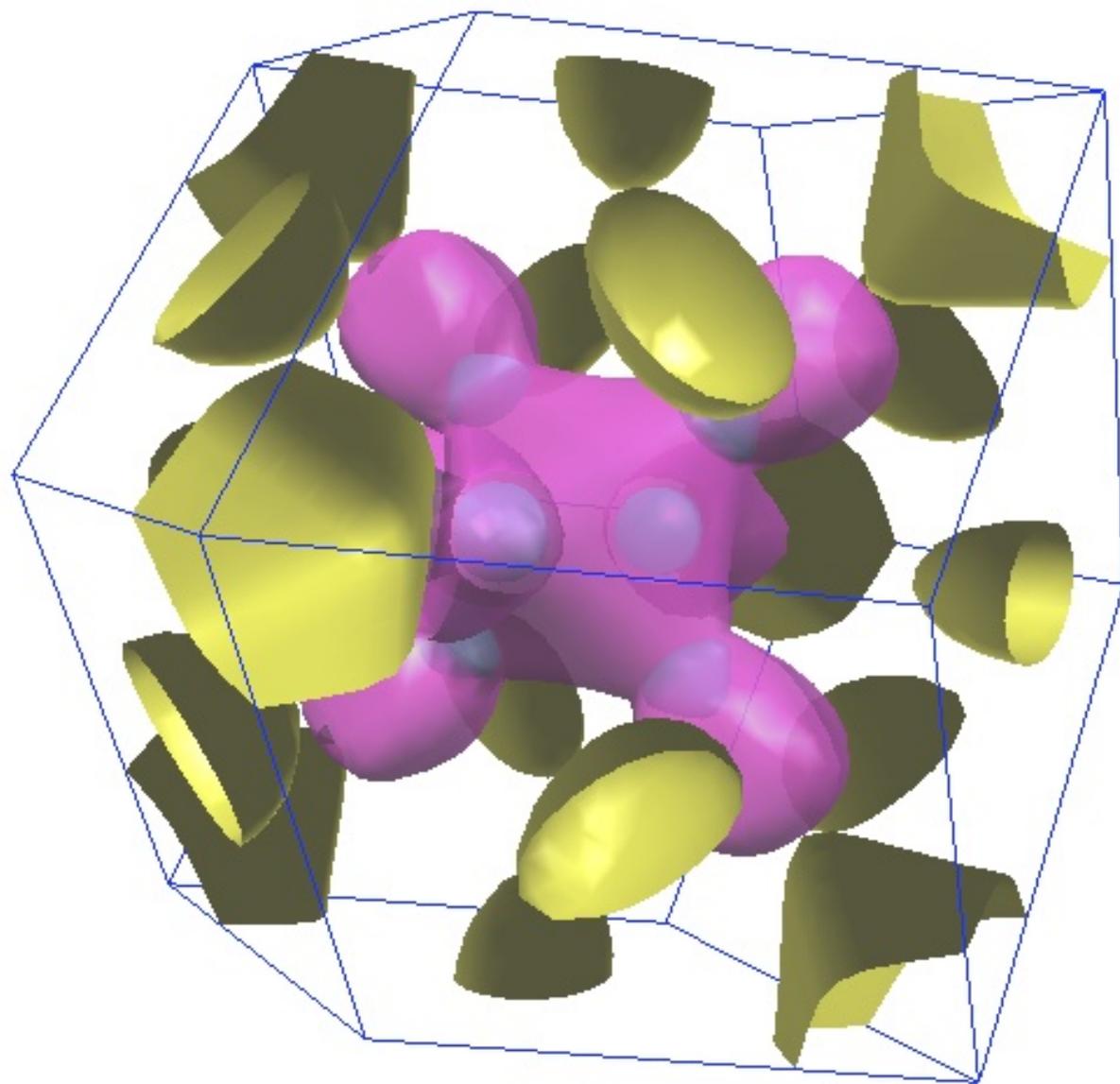
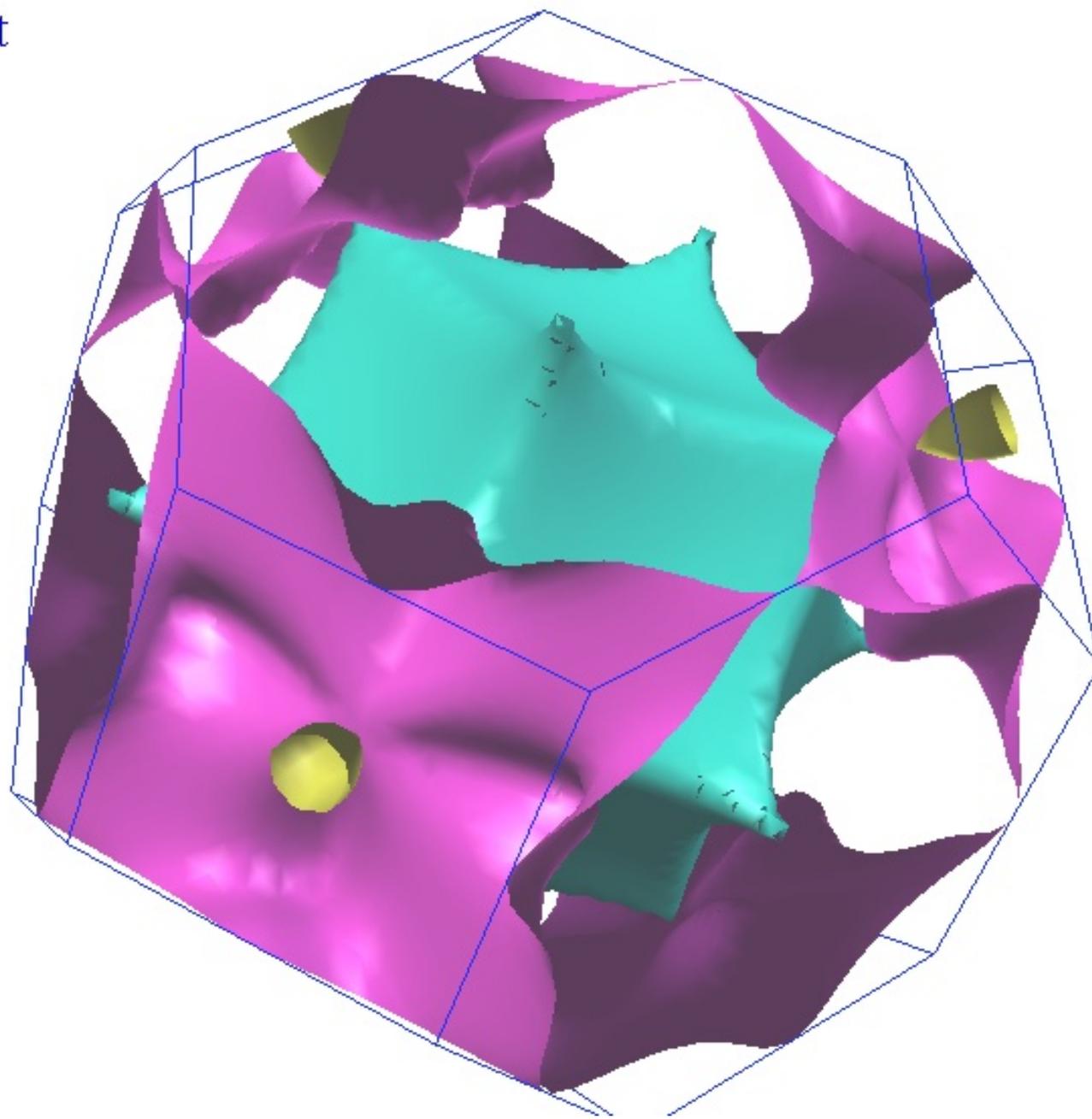


图24 锌的自由电子表面，第一及第二能带是空穴表面，
第三和第四能带是电子表面

Mo

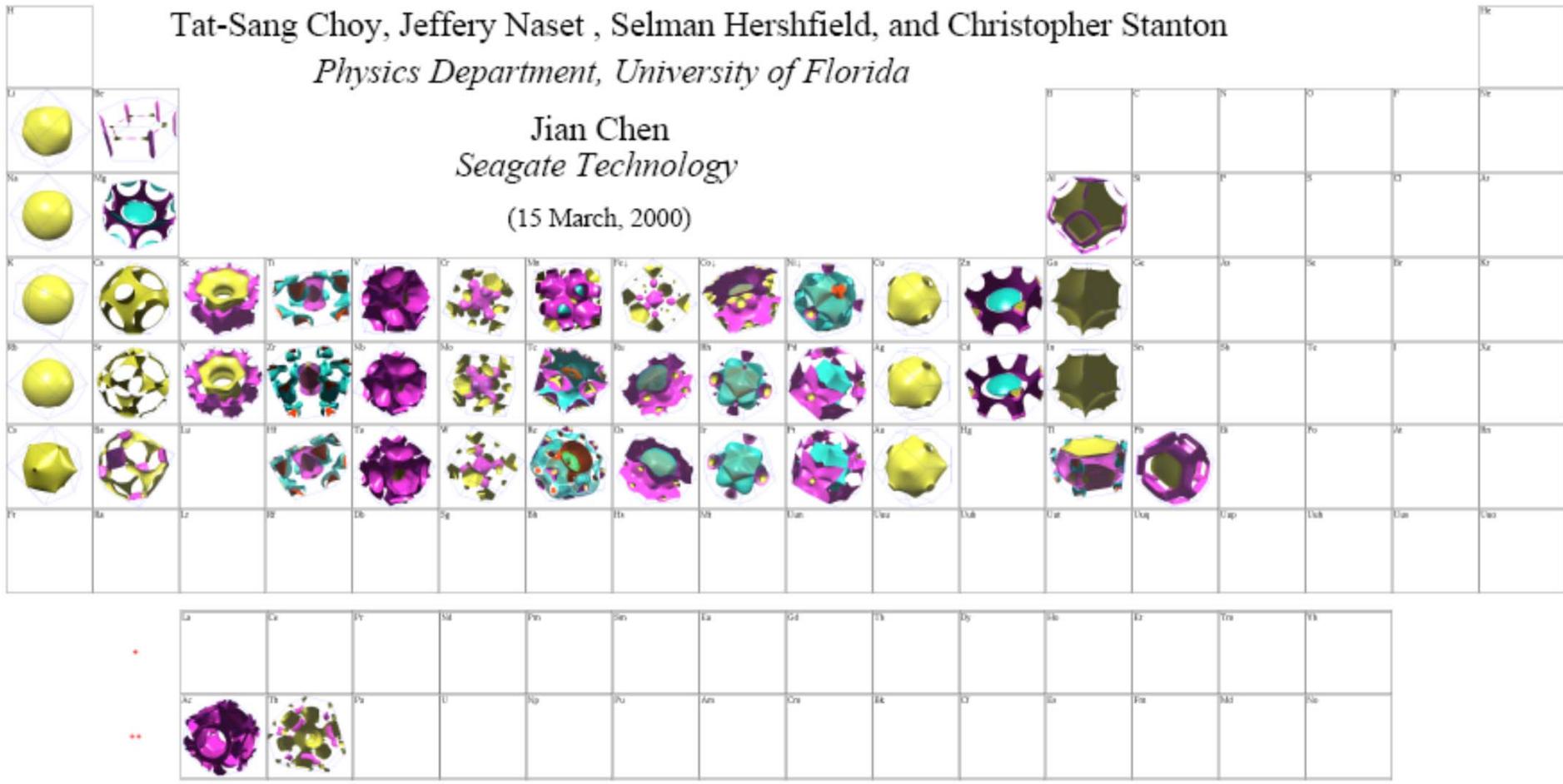


Pt



Tat-Sang Choy, Jeffery Naset, Selman Hershfield, and Christopher Stanton
 Physics Department, University of Florida

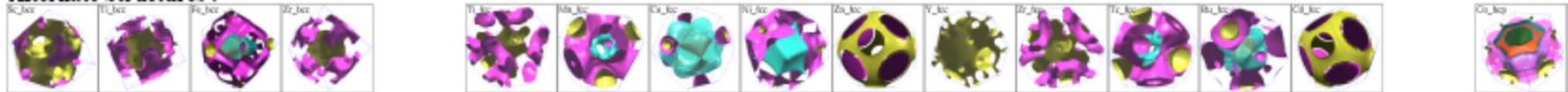
Jian Chen
 Seagate Technology
 (15 March, 2000)



Ferromagnets:



Alternate Structures :



Source of tight binding parameters (except for fcc Co ferromagnet): D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*, Plenum 1986.
 This work is supported by NSF, AFOSR, Research Corporation, and a Sun Microsystems Academic Equipment Grant.

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

<http://www.parallelgraphics.com/products/cortona/>

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。

习题

5.9 阎书3.7: 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) 求出内接圆为费米球时每原子的平均自由电子数; (5) 平均每原子有2个自由电子时, 在简约布里渊区中画出费米球的图形。

5.10 阎书3.8: 向铜中掺锌, 取代铜原子, 采用自由电子模型, 求锌原子与铜原子之比为何值时, 费米球与第一布里渊区边界相接触? (铜是fcc晶格, 单价, 锌是二价)。

5.11 黄书4.9

5.12 计算石墨烯的电子态密度