

固体电子态

固体电子态

## § 2.4 固体中电子态

Penny-Kronig从最简单形式的方形周期势场出发，应用量子力学从理论上获得了电子在周期势场中运动状态的能带结构

考虑晶体的三维周期势场，量子力学从理论上给出的电子运动状态具有完全类似的能带结构特征

以下首先介绍电子态的表述方法

— 关键词：能量 $E$ 与波矢 $k$ 的关系 $E(k)$

电子态的能带特征点

— 关键词： $E(k)$ 的能量突变点的特征、禁带的意义及原因

电子态的能带(允带)

— 关键词：一个能带内的能态密度

电子在能带(允带)中的分布及特征

— 关键词：电子的分布情况与费米能级，与材料的关系

# § 2.4 固体中电子态

## 1. 电子态的表述

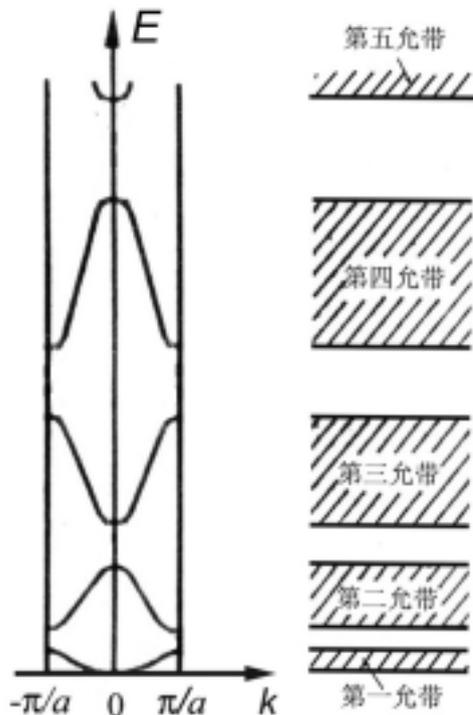
### — 电子的能量与波矢关系

$E(k)$  曲线具有平移对称性，平移周期为

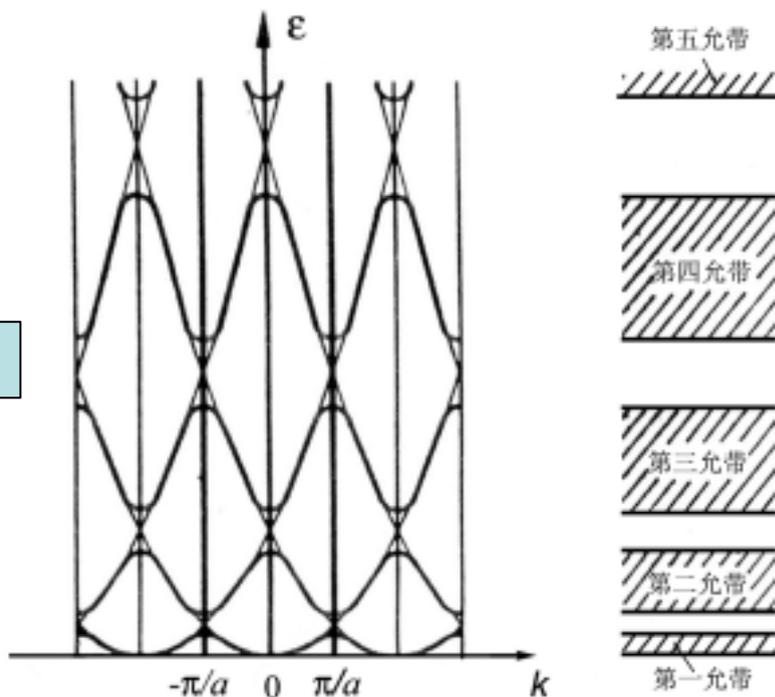
$$\frac{2\pi}{a}$$

$E(k)$  曲线的平移对称性，起因于晶体结构的平移对称性；在一个简约波矢范围内，可以将所有的能带信息表述清楚

简约曲线



扩展曲线



## § 2.4 固体中电子态

1. 电子态的表述 一般是在一个简约波矢范围内表述

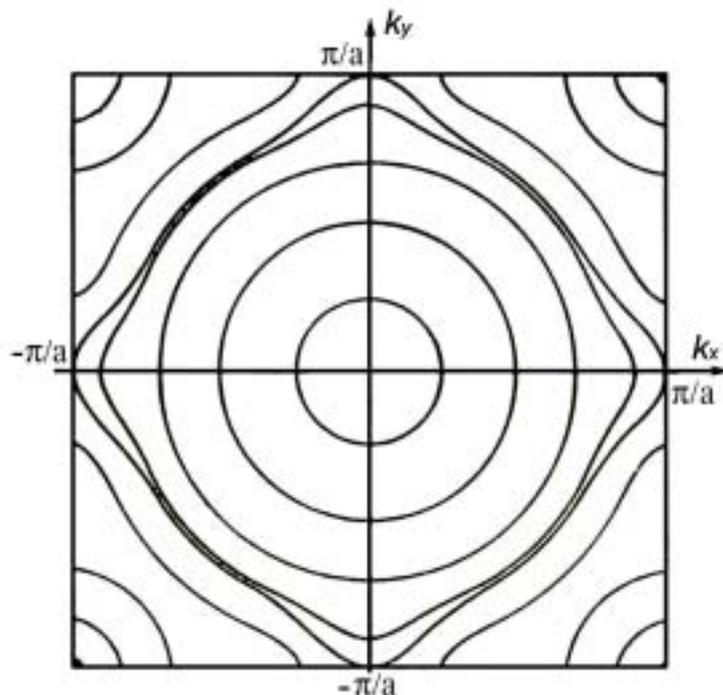
— 2维晶体中电子的能量与波矢关系

$$E(\mathbf{k}) = E(k_x, k_y)$$

将空间曲面投影到平面上，  
类似地形图的等高线表示法

依据量子自由电子理论，金属中自由电子的等能线为一些列同心圆

依据能带理论，固体中外层电子的等能线可偏离同心圆



差别的原因是：自由电子理论中电子的能量与波矢为抛物面；能带理论中，在接近能带的顶端，抛物面发生变形

注意：二维正方晶体中，能量 - 波矢曲线上发生能量突变处为上图中的方形边界上的所有点

# § 2.4 固体中电子态

## 1. 电子态的表述

— 3维晶体中电子的能量与波矢关系  $E(\mathbf{k}) = E(k_x, k_y, k_z)$

在三维的波矢空间中通过等能面来表述能量与波矢关系

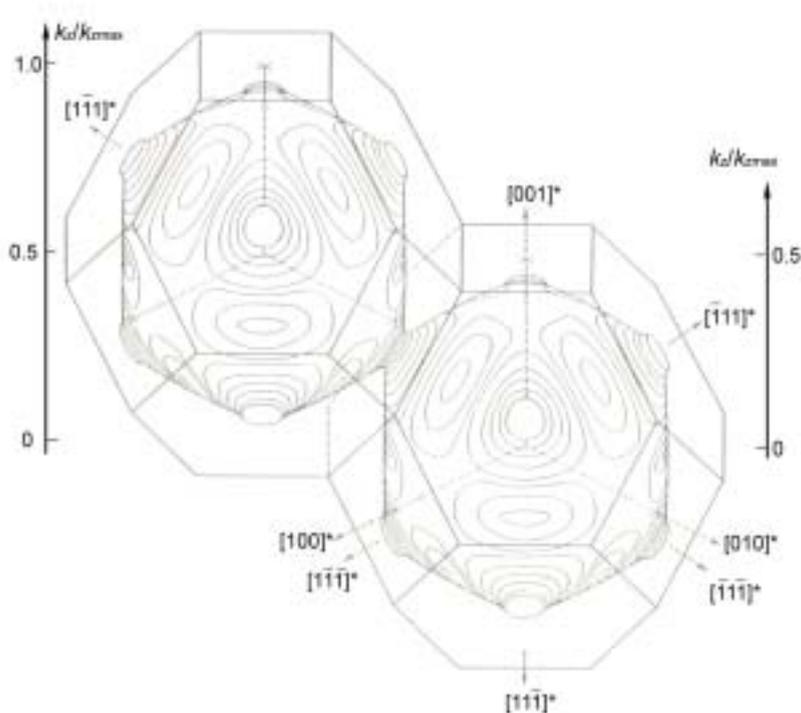
图示是Cu的费米面

—— 一个特殊的等能面

—— 不再是球面

电子的能量 - 波矢关系中能量突变处为截角八面体的14个多边形平面

表达不便，直观性差，定量性差

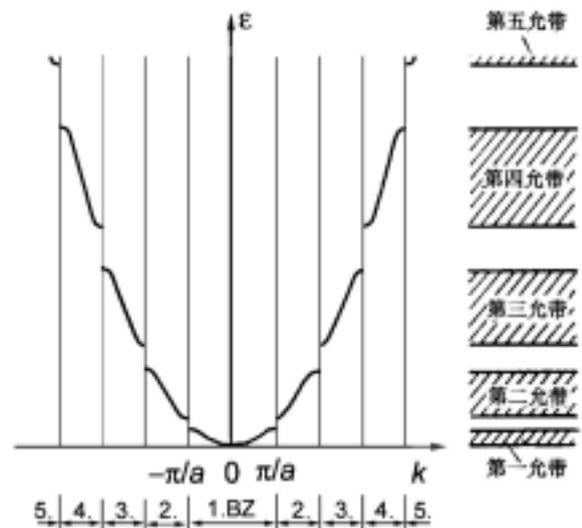
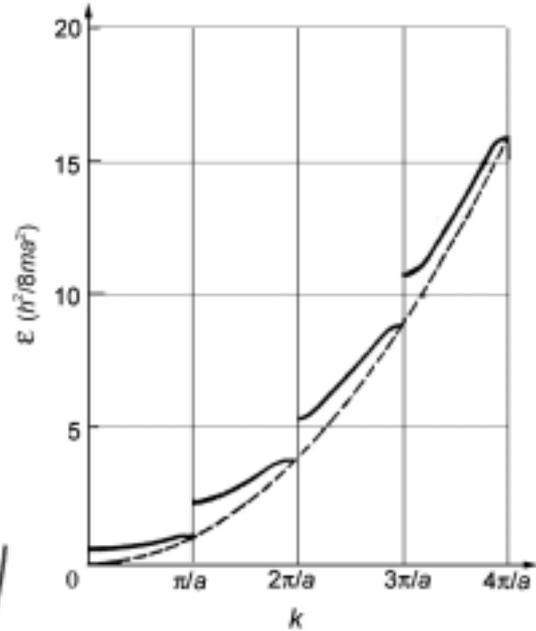
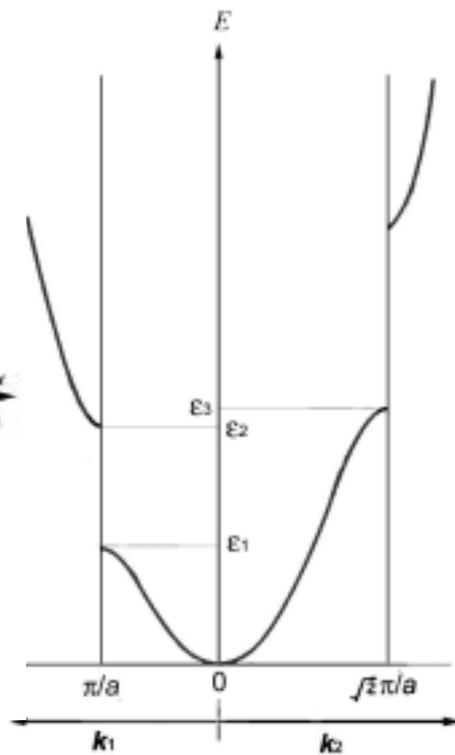
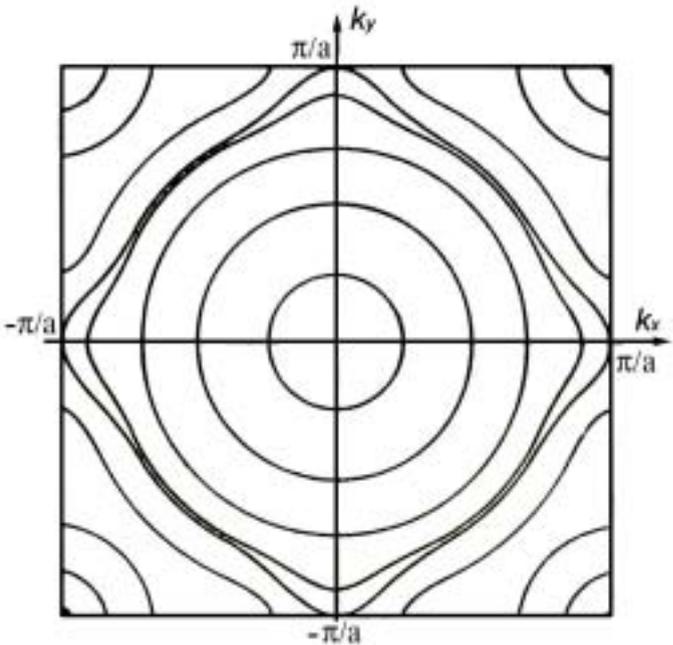


平移对称性的表现形式

# § 2.4 固体中电子态

## 2. 电子的“禁带”

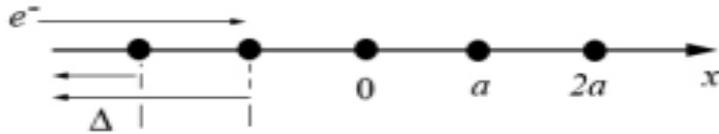
各种表示图中，电子能量 - 波矢关系的能量突变处



# § 2.4 固体中电子态

## 2. 电子的“禁带”

周期为 $a$ 的势场——间距 $a$ 的一维原子链



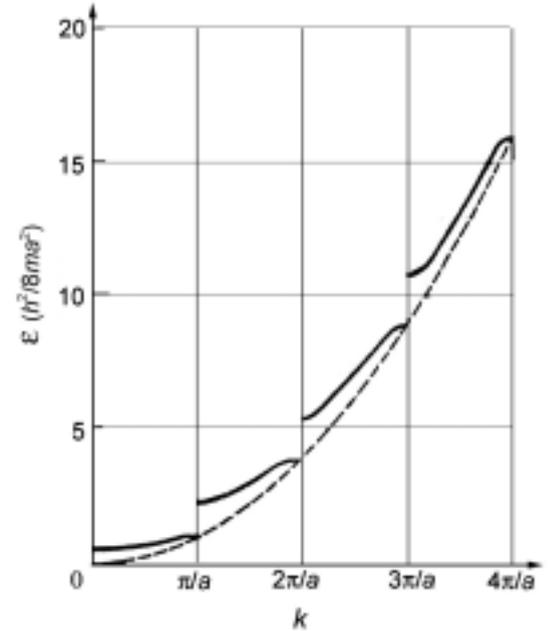
能量突变——电子波矢为  $\pi/a$  的整倍数处

能量与波矢中能量突变的原因

能量突变点处电子波长为  $2\pi/k = 2a/n$

这样的电子波在晶体中传播，相邻原子散射回波之间的路程差为  $2a$

路程差是电子波长的整数倍，因此回波相干涉加强，即电子波被晶体反射而不能在晶体中正常传播



电子能量随着其波矢变化的突变，是因为这样的电子波在晶体中被反射(散射)而不能在晶体中正常传播所致，即满足所谓的Bragg衍射条件

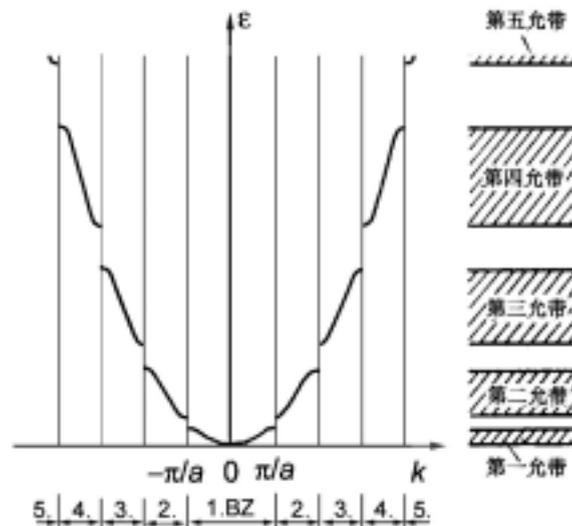
# § 2.4 固体中电子态

## 3. 晶体的布里渊区

电子波矢空间中，能量随着波矢连续变化的区域，为一个布里渊区。布里渊区的边界则是能量的突变位置

周期为 $a$ 的1维晶体的各布里渊区

依据能带论，电子波矢空间中，相邻的布里渊区被能量随着波矢突变的面所分割开。



一个布里渊区对应于一个能带；布里渊区边界为禁带！

布里渊区边界的特征：

- 布里渊区的边界上电子波矢满足Bragg衍射条件

- 相邻布里渊区的边界上能量突变



两段正常台阶连接处出现一堵立墙，或者爬山遇到峭壁

## § 2.4 固体中电子态

### 3. 不同晶体的布里渊区

通过确定晶体中电子波因满足Bragg衍射条件而受到散射的能量突变处，也就可以将布里渊区确定下来

对于给定的晶体结构，可以按照下面的步骤确定其布里渊区

(1) 由原子的正空间排布(晶体点阵)得出其倒易点阵，其中，需要将正空间基矢与倒易空间的基矢之间的点积定义为 $2\pi$ 。

(2) 将倒易空间等同于 $k$ 空间。

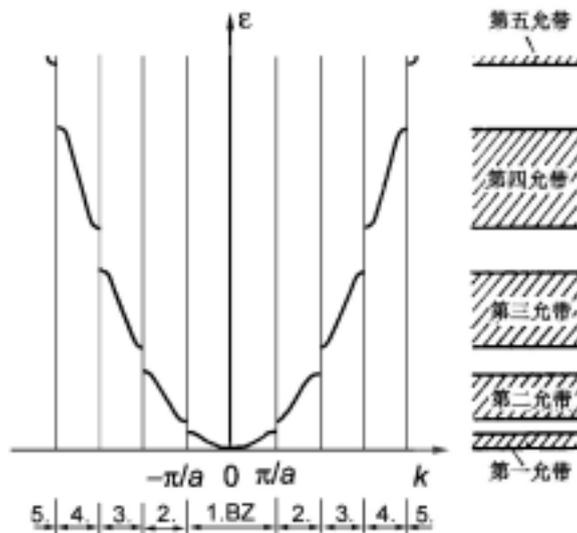
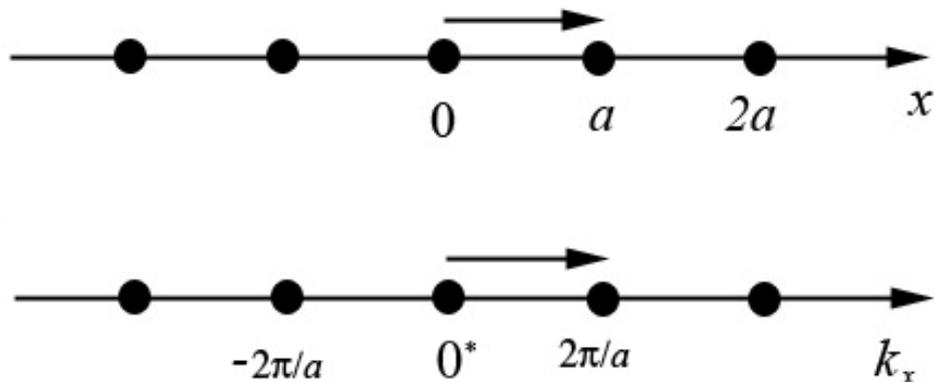
(3) 对倒易阵点与倒易原点的连线平分，这样的平分面就构成布里渊区边界。

(4) 由倒易原点与最近邻的倒易点之间的布里渊区边界所围成的空间，为第一布里渊区。由倒易原点与次近邻倒易点之间的布里渊区边界所围空间中扣除第一B区，为第二B区。依次类推。

# § 2.4 固体中电子态

## 3. 不同晶体的布里渊区

### 一维原子链晶体的布里渊区



### 晶格常数为 $a$ 的2维正方晶体的布里渊区

正空间基矢

$$(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2)$$



倒易空间基矢

$$(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2)$$

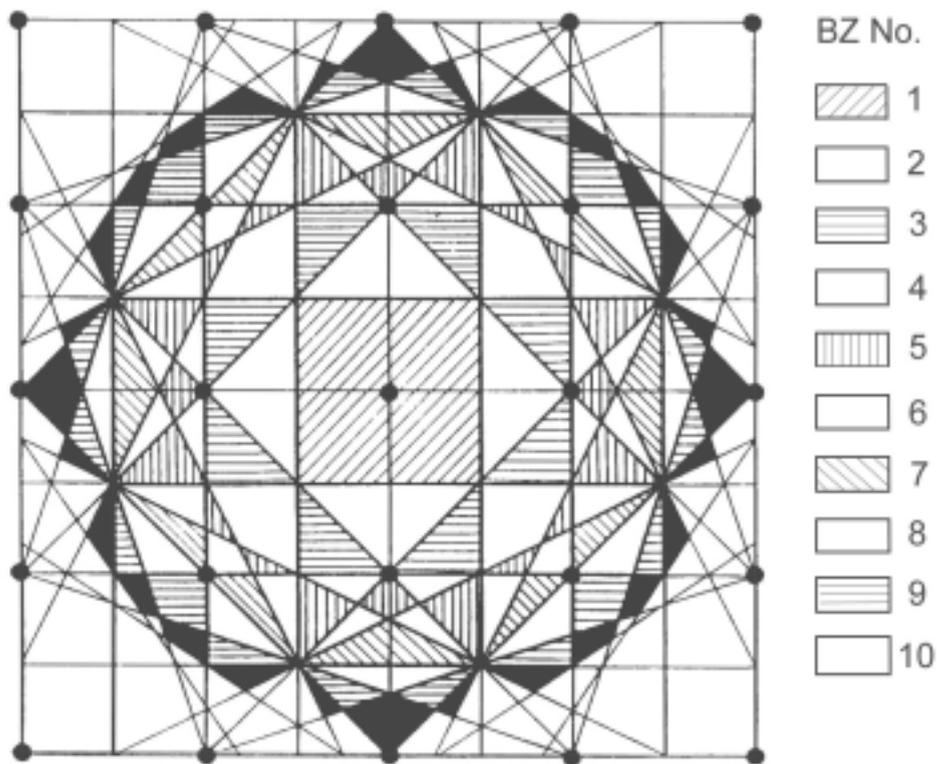
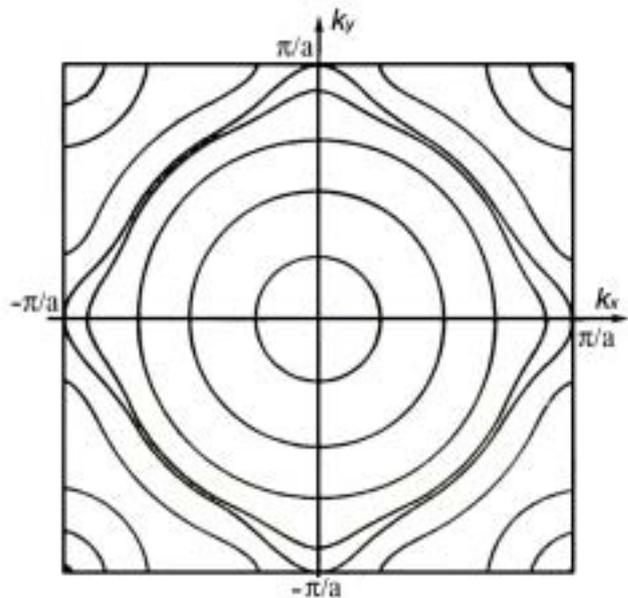
$$\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi$$

$$\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{a}_2 = 0$$

# § 2.4 固体中电子态

## 3. 不同晶体的布里渊区

晶格常数为 $a$   
的2维正方晶  
体的布里渊区



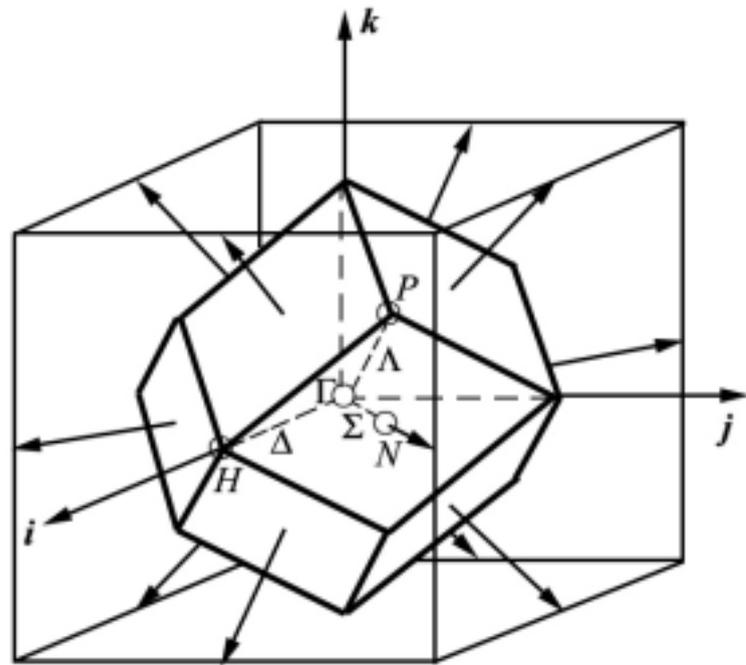
# § 2.4 固体中电子态

## 3. 不同晶体的布里渊区

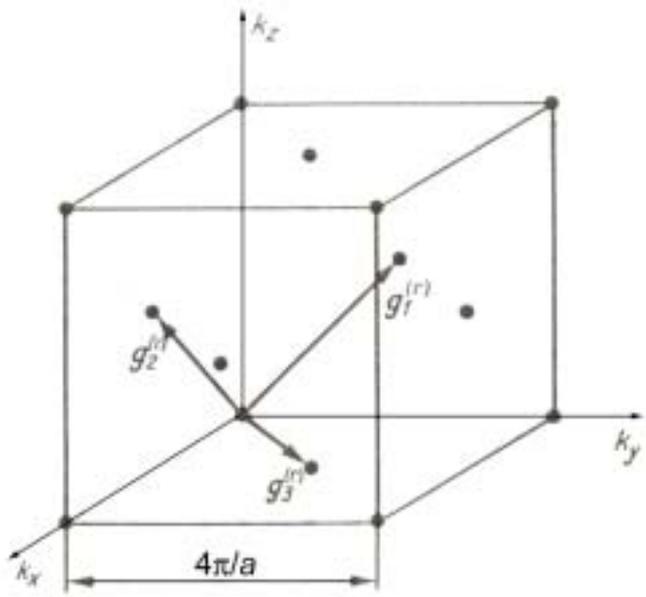
正空间基矢  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$

### 体心立方晶体的布里渊区

倒易空间基矢  $(\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3)$



$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \cdot \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V}$$



布里渊区为四边形组成的十二面体

特征点： $H$ 、 $N$ 和 $P$ 分别是 $\langle 100 \rangle^*$ 、 $\langle 110 \rangle^*$ 、 $\langle 111 \rangle^*$ 上边界点

## § 2.4 固体中电子态

### 3. 不同晶体的布里渊区 —— 典型结构晶体的第一布里渊区

面心立方晶体的布里渊区：

倒易点阵为bcc结构

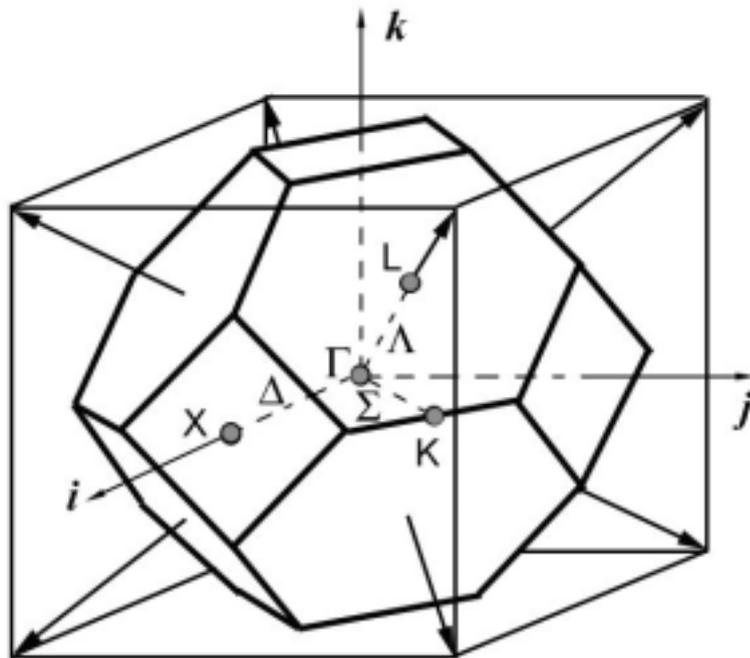
布里渊区为8个六边形和6个四边形组成的十四面体，是正八面体截调6个顶点形成的——截角八面体

边界上特征点：

$\langle 100 \rangle^*$ 方向上 $X$

$\langle 111 \rangle^*$ 方向上 $L$

$\langle 110 \rangle^*$ 方向上 $K$

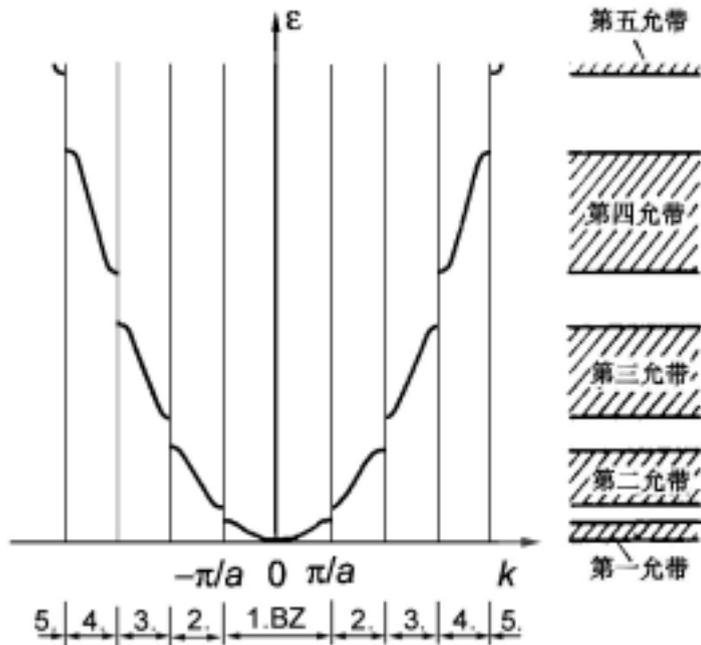




# § 2.4 固体中电子态

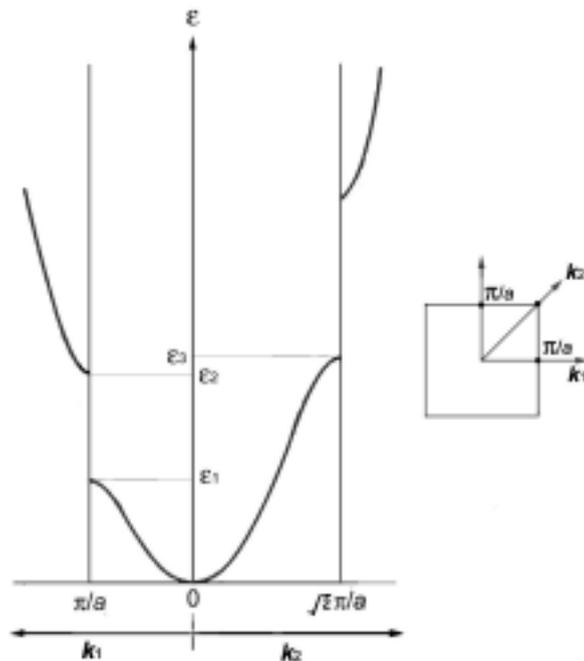
## 4. 能带间隙与能带重叠

- 一维晶体的相邻能带之间一定有能带间隙——“峭壁”



## 布里渊区边界上能量突变

- 二维晶体的相邻能带之间情况如何？



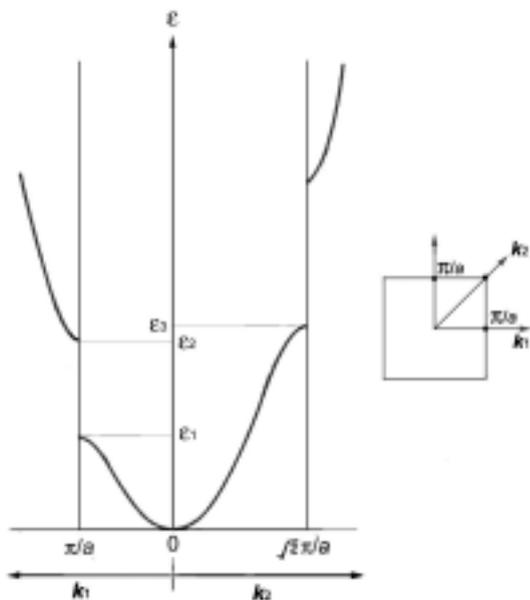
## § 2.4 固体中电子态

### 4. 能带间隙与能带重叠

布里渊区边界上能量突变

从二维晶体的相邻能带之间情况看，两种可能性：

- 一种可能是相邻的两个能带之间，从能量角度看已经不存在能带间隙——因为不同方向上的波矢变化，使得较低能带的最高能量超过了较高能带的最低能量——能带重叠



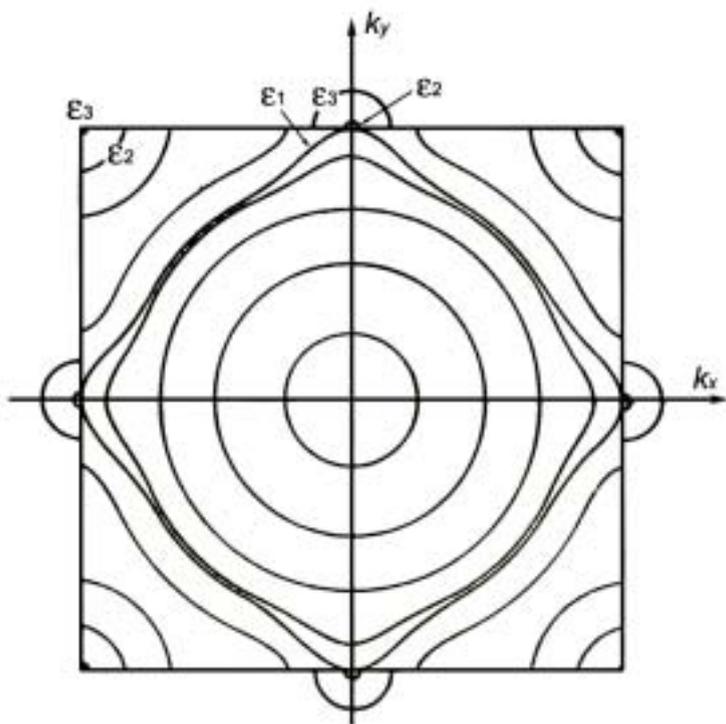
- 另一种可能是相邻的两个能带之间仍然存在能带间隙

也就是较低能带的最高能量  
低于较高能带的最低能量

## § 2.4 固体中电子态

### 4. 能带间隙与能带重叠

#### 二维晶体中能带重叠时的等能面分布示意图



注意：

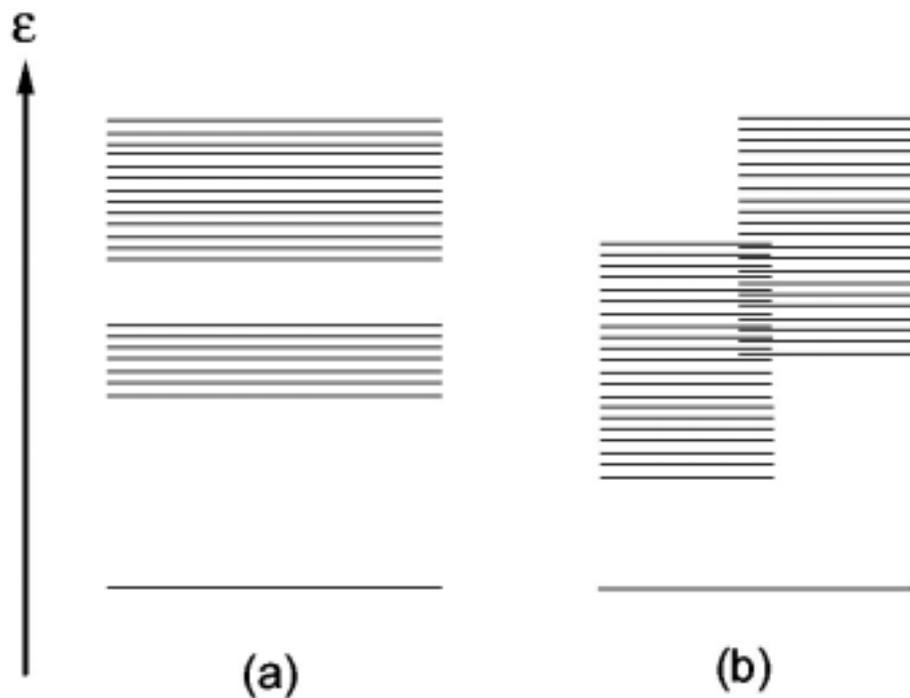
布里渊区边界上能量突变的特征在能带重叠情况下并未发生变化

这种情况可以斜坡上的某种建筑物来类比。其中，建筑物的屋顶也是倾斜的。这样虽然建筑物的四周都是垂直向上的，其周边斜坡上某点的高度可能比建筑物顶的某点高度更高

## § 2.4 固体中电子态

### 4. 能带间隙与能带重叠

能量轴(或能量框图)表述示意图



能带间隙

能带重叠

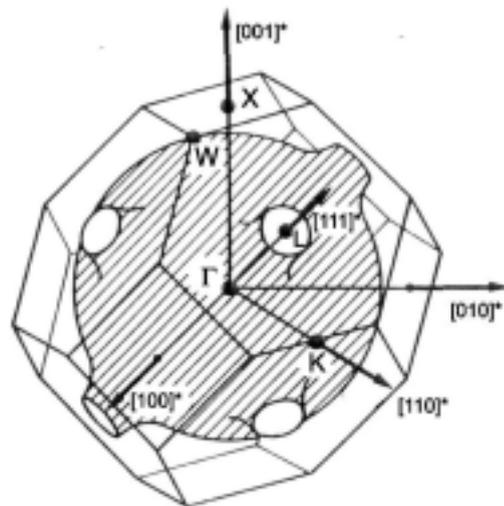
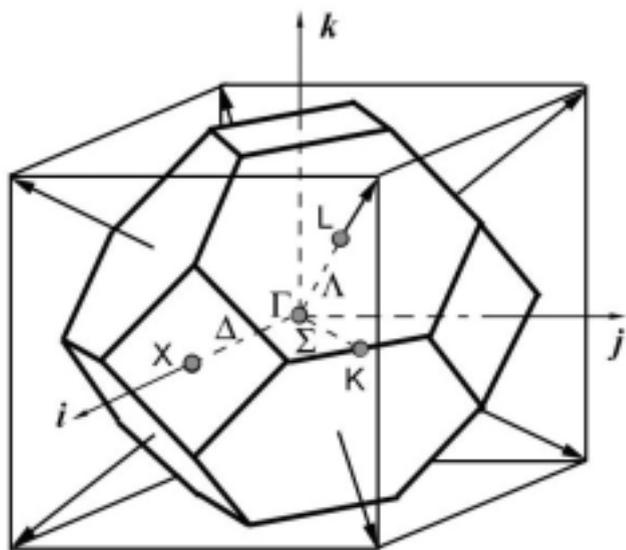
# § 2.4 固体中电子态

## 5. 电子态的表述

— 3维晶体中电子的能量与波矢关系  $E(\mathbf{k}) = E(k_x, k_y, k_z)$

在三维的波矢空间中通过等能面来表述能量与波矢关系

表达不便，直观性差，定量性差



边界上特征点：

$\langle 100 \rangle^*$ 方向上X

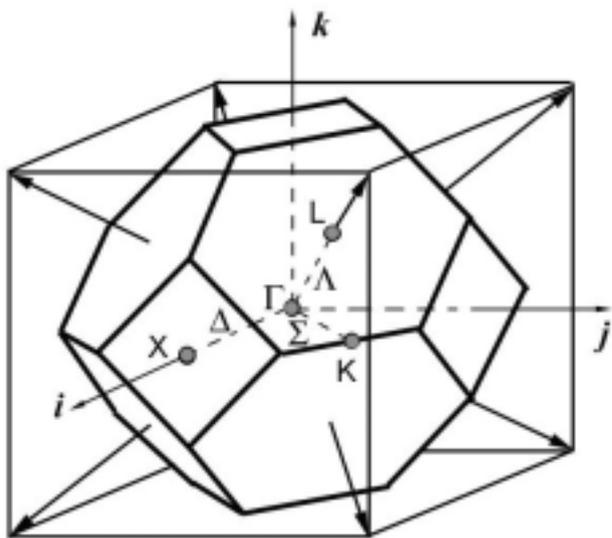
$\langle 111 \rangle^*$ 方向上L

$\langle 110 \rangle^*$ 方向上K

# § 2.4 固体中电子态

## 5 电子态的表述

### — 3维晶体中电子的能量与波矢关系



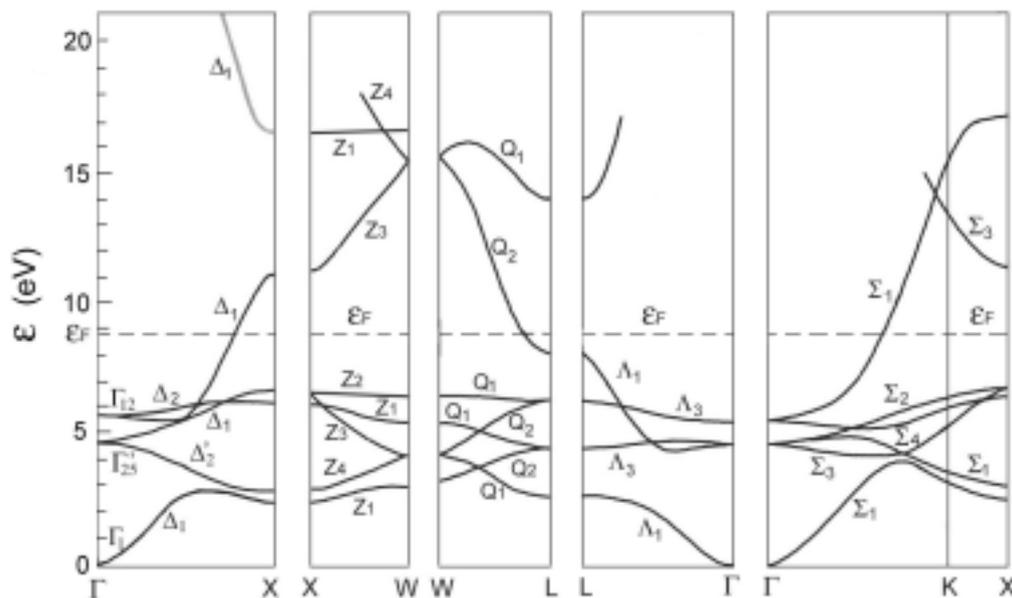
量化表达方式：波矢空间中特定方向上能量与波矢的函数曲线——Cu

边界上特征点：

$\langle 100 \rangle^*$ 方向上X

$\langle 111 \rangle^*$ 方向上L

$\langle 110 \rangle^*$ 方向上K

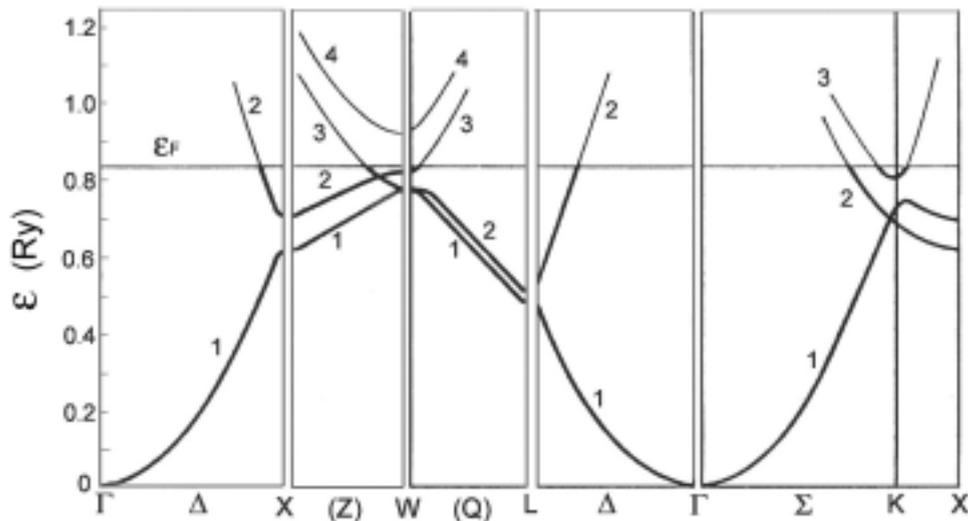
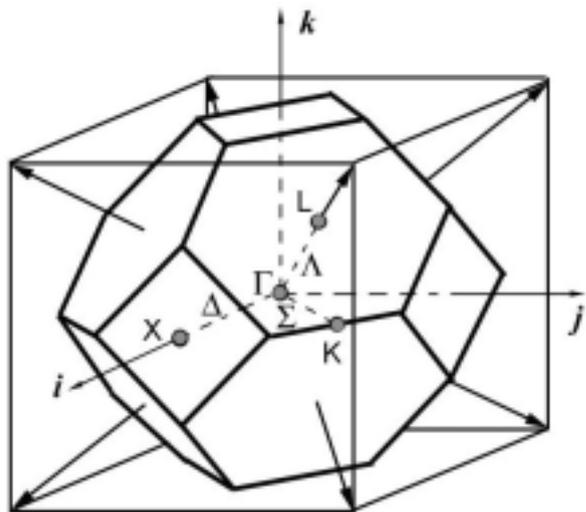


# § 2.4 固体中电子态

## 5 电子态的表述

### — 3维晶体

### 能量与波矢的函数曲线——A1



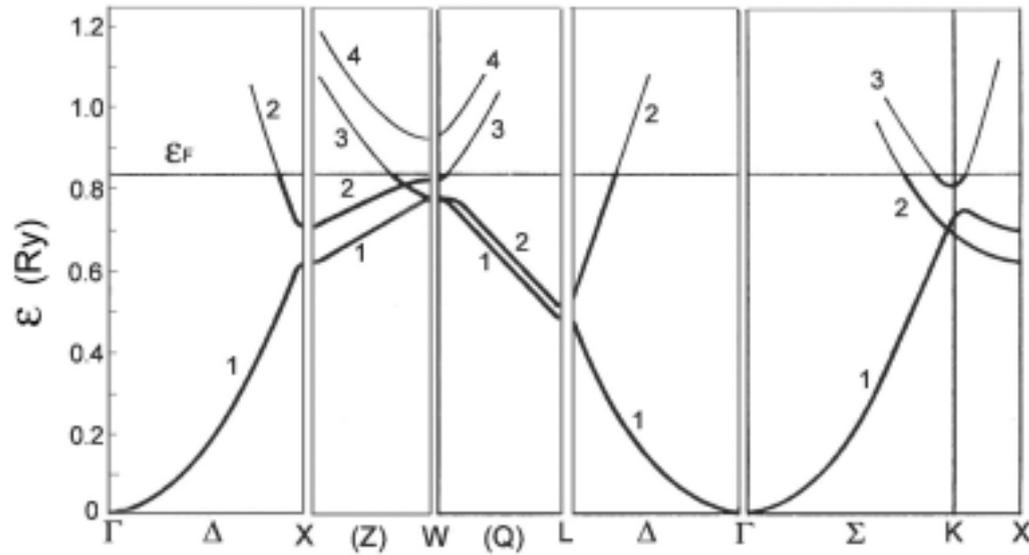
借助于一组特征波矢方向上的能量 - 波矢函数曲线，应当完整表达材料的能带特征信息：能带重叠，或者能带间隙及其大小

为此，通常都将布里渊区边界上的顶角位置给出，而立方系的三个“基本”方向上的  $E - k$  也是必给的

# § 2.4 固体中电子态

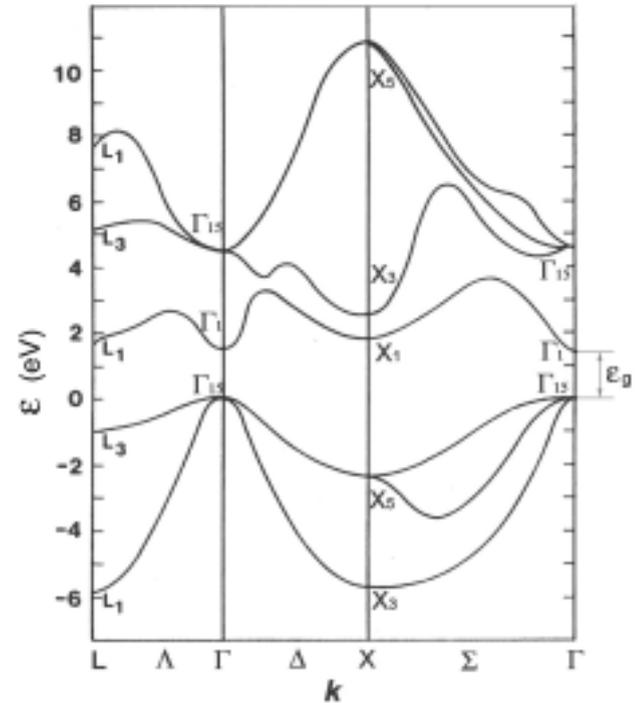
## 5 电子态的表述 — 3维晶体中电子的能量与波矢关系

Al



能带重叠

GaAs

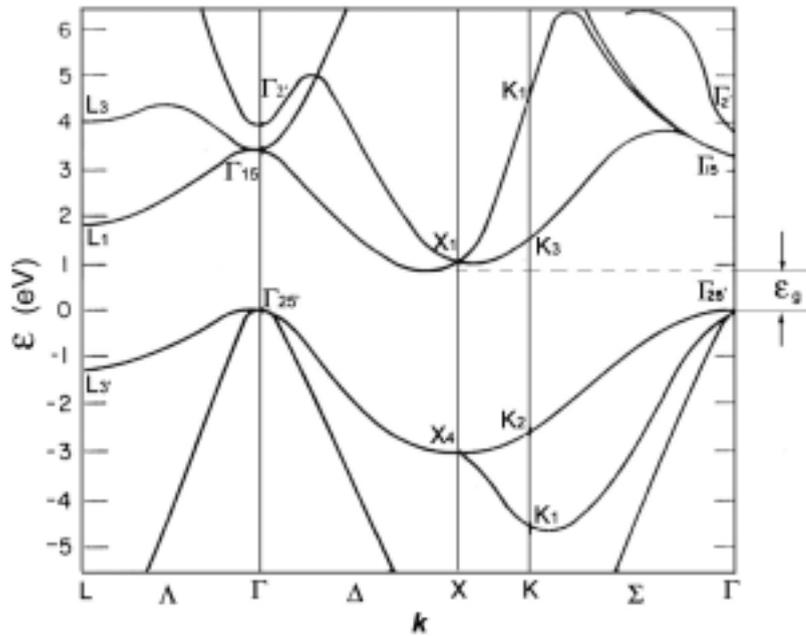


能带间隙

# § 2.4 固体中电子态

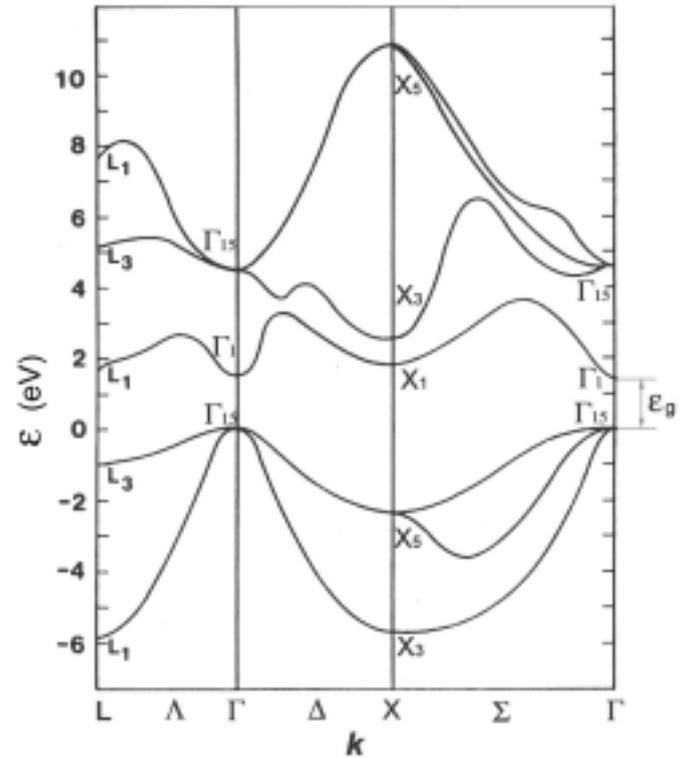
## 5 电子态的表述 — 3维晶体中电子的能量与波矢关系

Si



间接能带间隙

GaAs

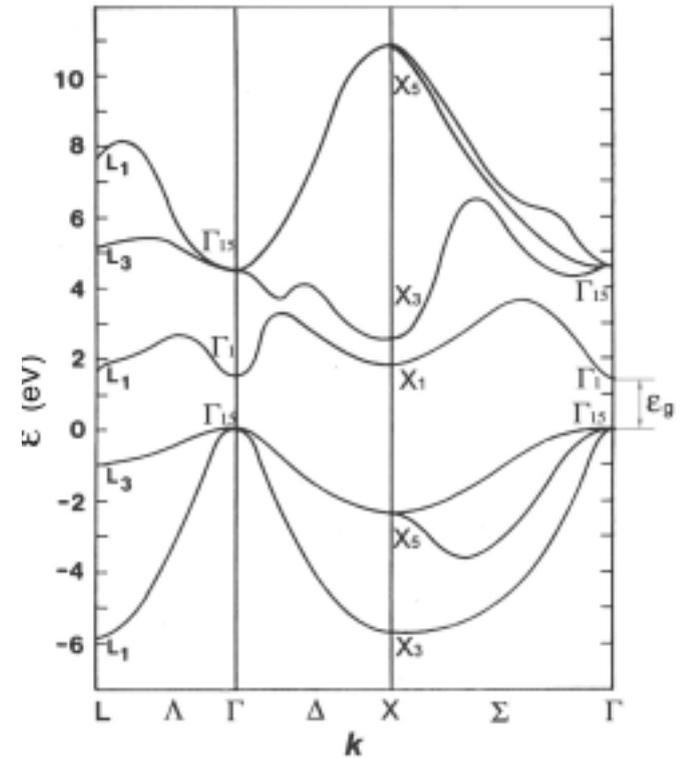
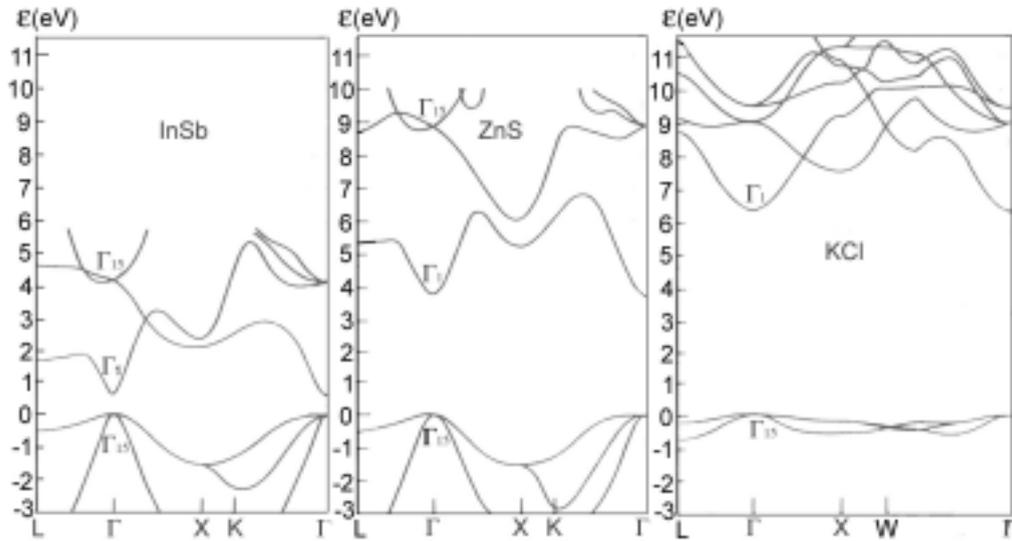


直接能带间隙

# § 2.4 固体中电子态

## 5 电子态的表述 — 3维晶体中电子的能量与波矢关系

GaAs



## § 2.4 固体中电子态

### 6 能带内的电子允许状态数量及能态密度

- 一维晶体

一个能带、也就是一个布里渊区，其波矢空间的范围是  $2\pi/a$

相邻的允许电子态之间的波矢间隔为  $2\pi/L$

一个能带内允许电子态的数量为： $2 \times (L/a) = 2N^a$

- 二维正方晶体

一个能带内允许电子态的数量为：

$$2 \times \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 = \left(\frac{L}{a}\right)^2 \times 2 = 2N^a$$

- 3维晶体

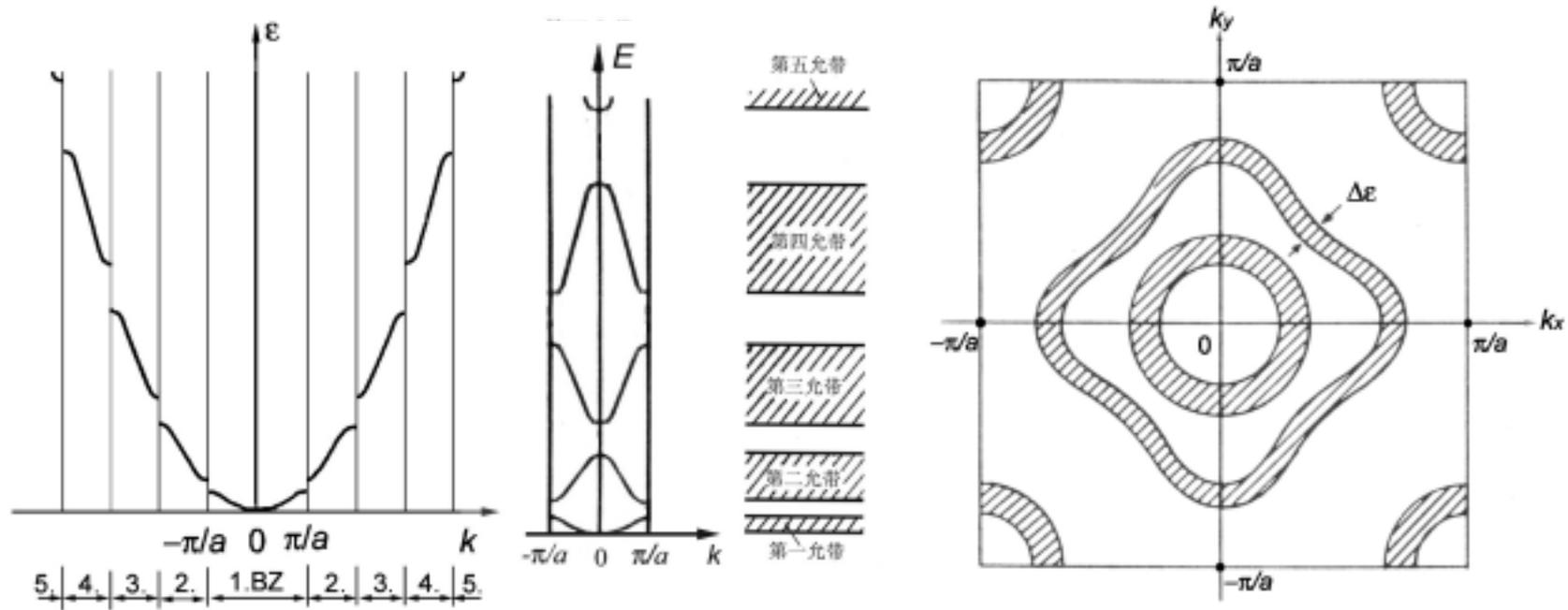
例题2-18，面心立方晶体的第一布里渊区的电子态数量分析

一个能带内最多可容纳的电子数量为晶体中原子数的2倍

# § 2.4 固体中电子态

## 6 能带内的电子允许状态数量及能态密度

- 量子自由电子理论利用电子允许状态在波矢空间中的均匀分布特征，并考虑波矢与能量之间的抛物线关系，得出能态密度
- 能带理论：一个布里渊区中允许的电子态的分布情况未变；但是电子能量与波矢之间的关系偏离抛物线，能态密度如何？



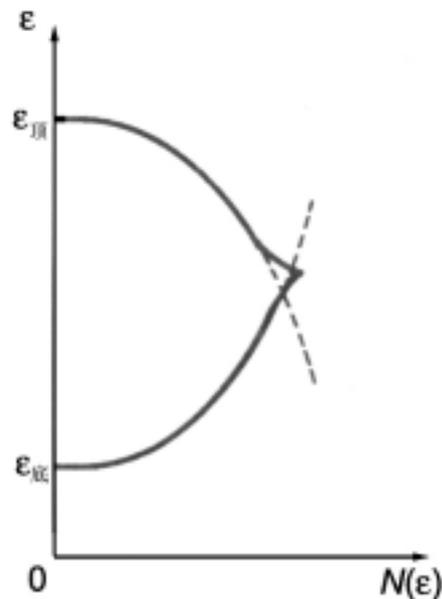
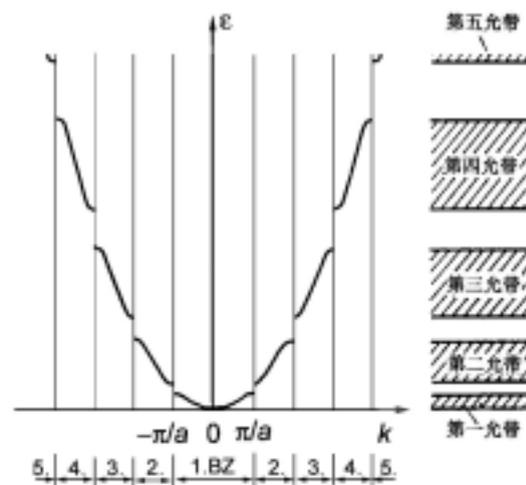
# § 2.4 固体中电子态

## 6 能带内的电子允许状态数量及能态密度

•能带理论：一个布里渊区中电子能量与波矢之间关系偏离抛物线，一个能带内的能态密度与能量的关系不再有确定的解析式。在二者之间近似为抛物线的能带顶部和底部，近似表达：

能带底部 
$$N(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_{\text{底}})^{1/2}$$

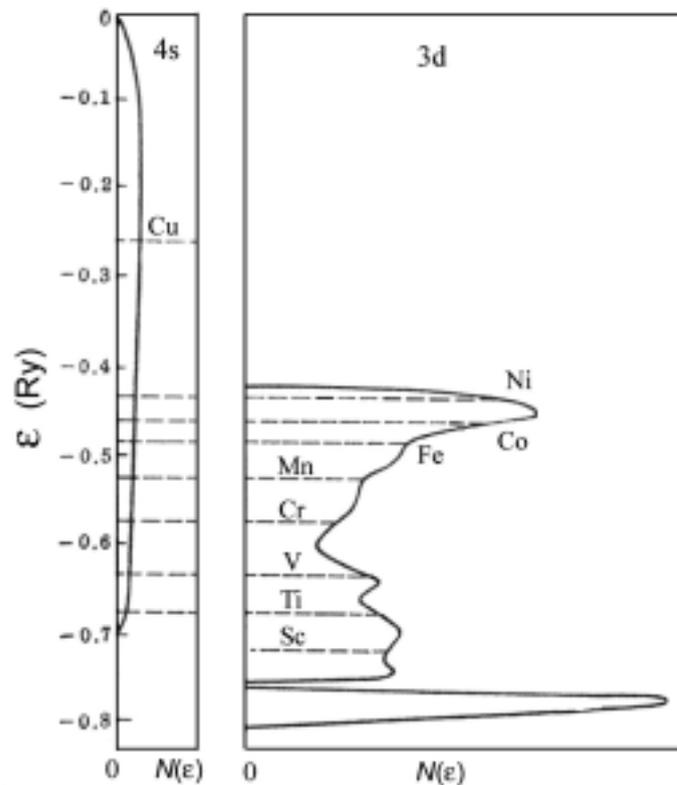
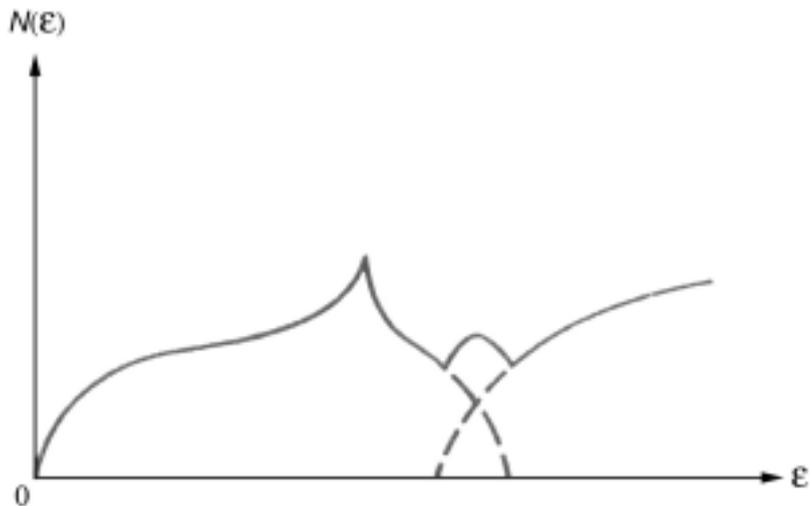
能带顶部 
$$N(E) \approx \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_0}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_{\text{顶}} - E)^{1/2}$$



## § 2.4 固体中电子态

### 6 能带内电子的能态密度

- 能带重叠时的能态密度曲线

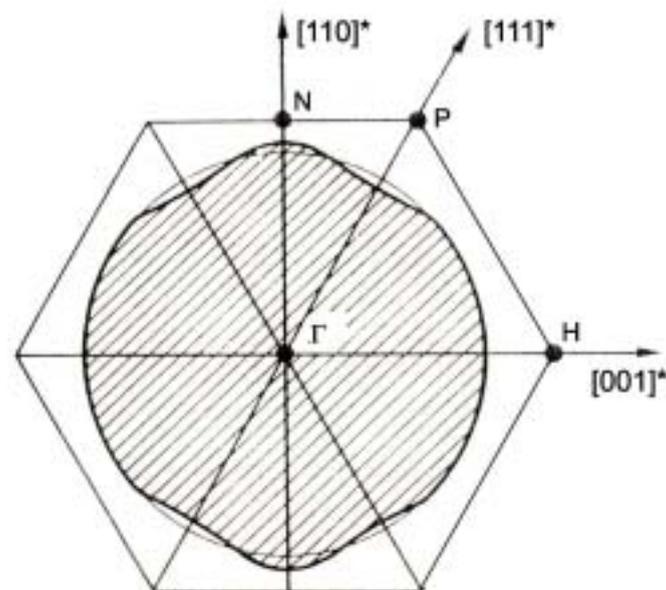
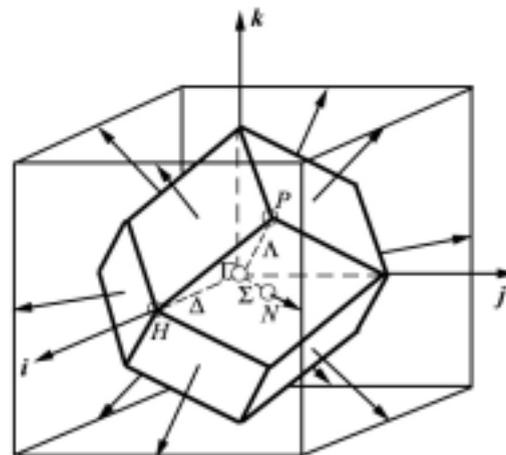
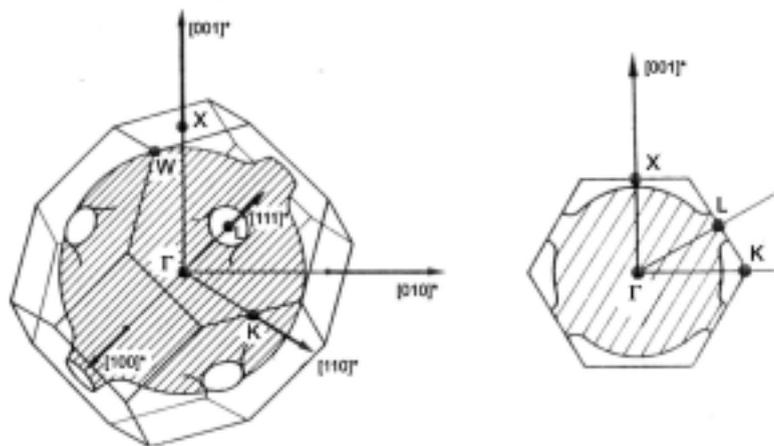


- 依据能带理论进行理论计算时(通常是数值求解), 在结论中包含着电子能量与波矢的允许值及二者之间关系, 各能带内的能态密度及与能量的关系也是其基本结果

# § 2.4 固体中电子态

## 7 典型晶体材料的能带结构及电子填充情况

- 一价金属材料



特征是ns能带填充至半满状.

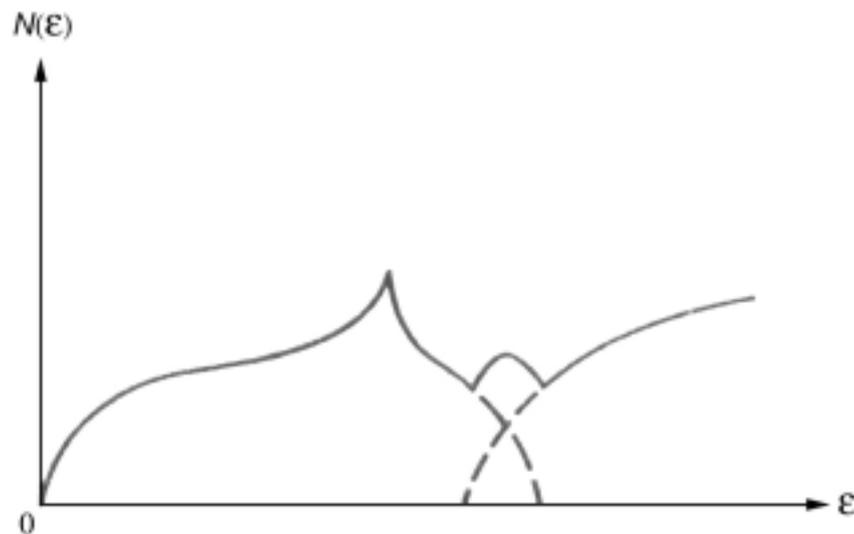
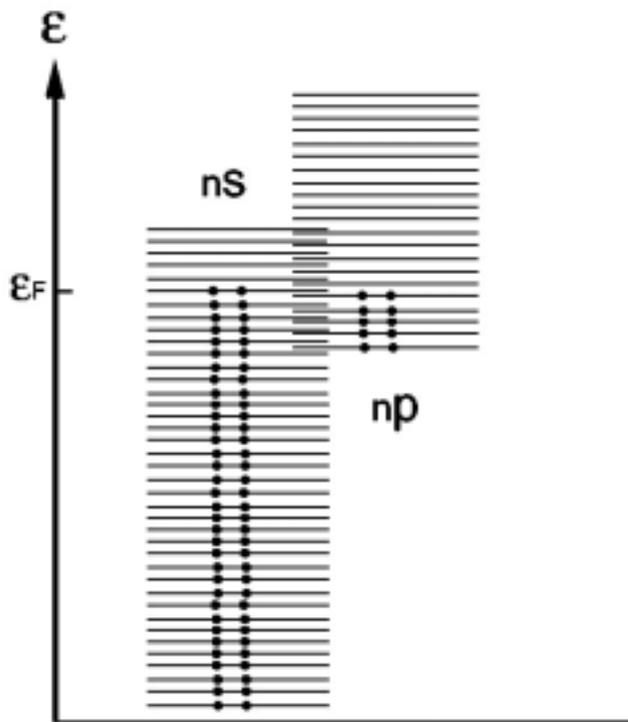
## § 2.4 固体中电子态

### 7 典型晶体材料的能带结构及电子填充情况

- 二价金属材料

特征：

ns能带与np能带重叠；  
外层电子同时填充ns和np能带，而两个能带中都有大量空能级



## § 2.4 固体中电子态

### 7 典型晶体材料的能带结构及电子填充情况

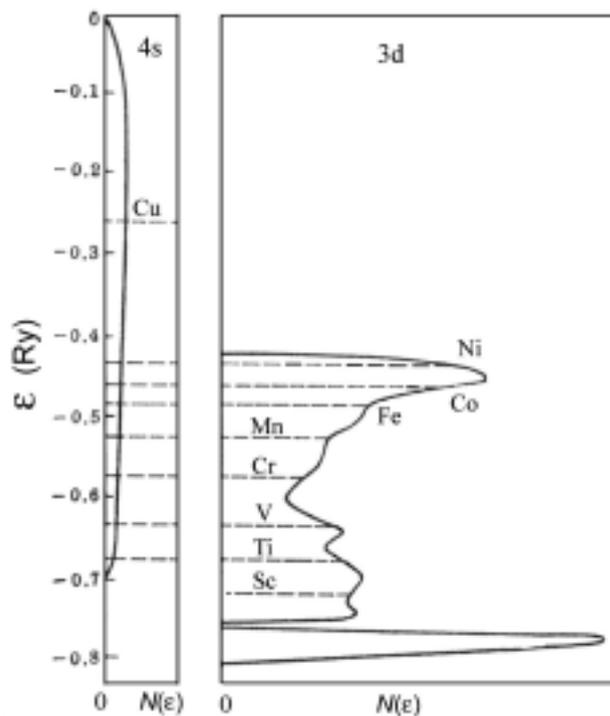
- 三价金属材料——特征

三个np能带都处于未填满状态，费米面以上有大量的空能级

- 过渡族金属材料——特征

(1) 3d窄能带,其中的电子呈公有化倾向，高能态密度；

(2) 3d窄能带与4s能带重叠

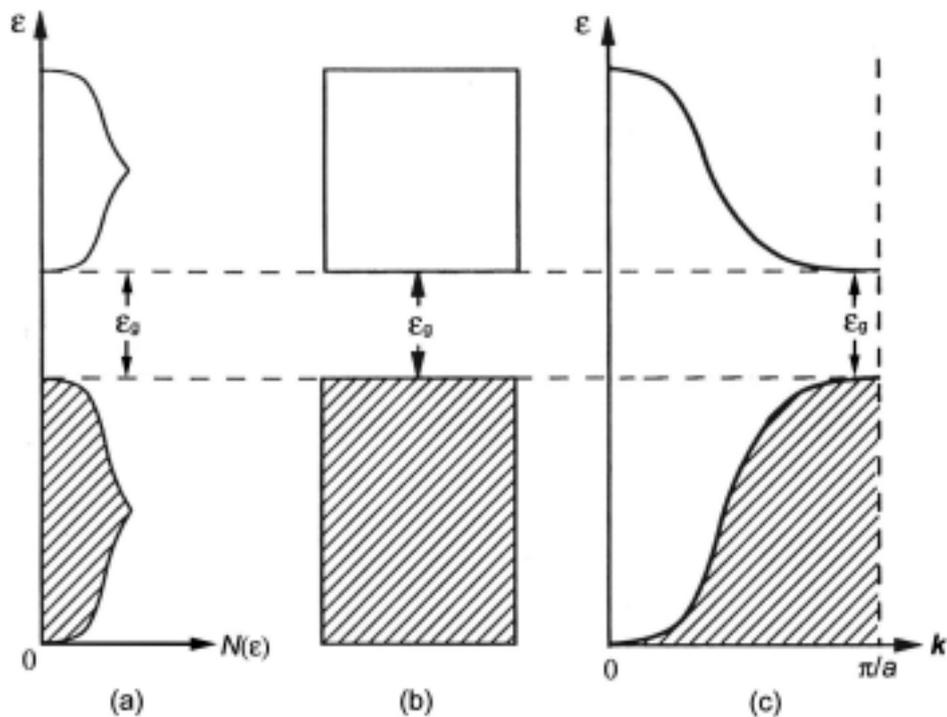


# § 2.4 固体中电子态

## 7 典型晶体材料的能带结构及电子填充情况

### ● 半导体材料——特征

### ● 0K下



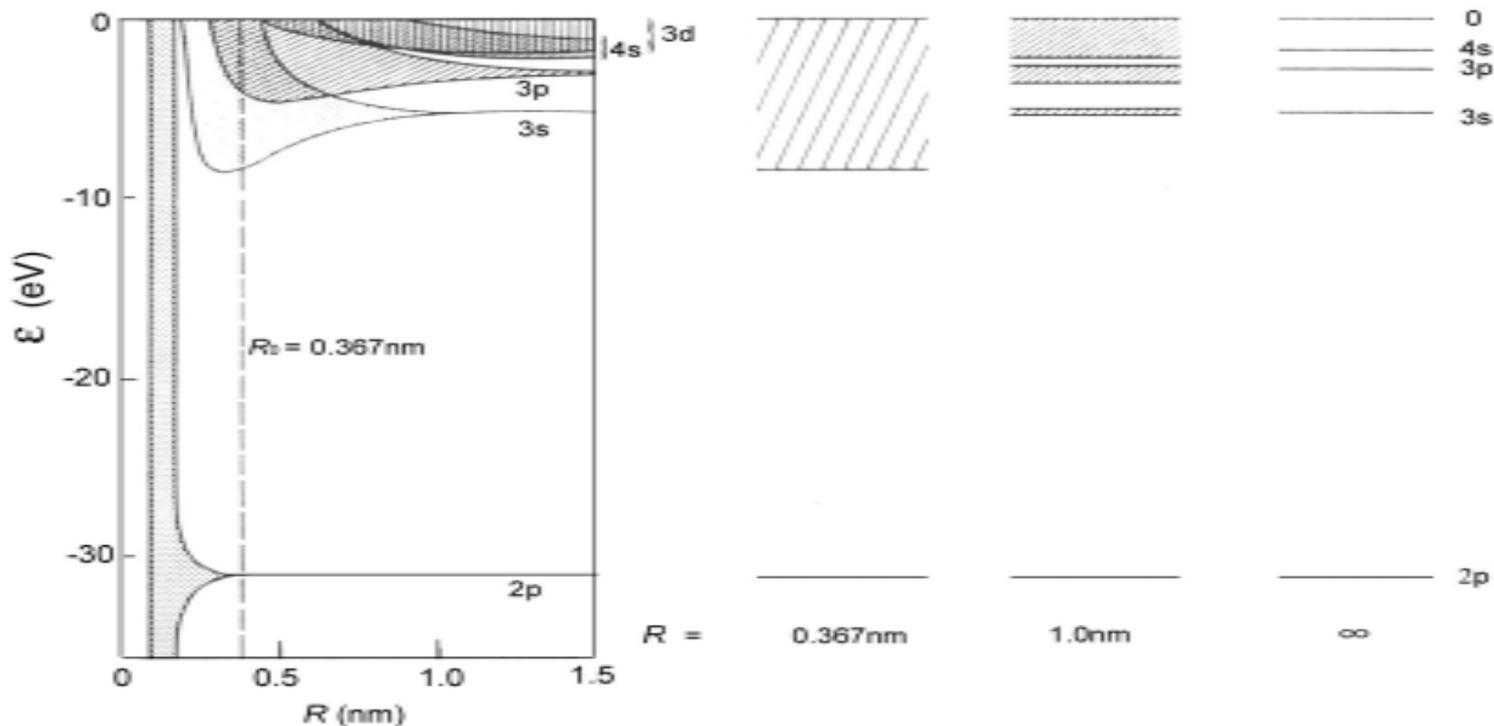
导带全空

费米能  
处于禁带中间

价带全满

# § 2.4 固体中电子态

## 8 晶体中产生的定性解释



结论: (1) 晶体中一个能带对应于孤立原子中一个空间轨道, 每个能带最多容纳原子个数2倍数量的电子; (2) 能带适用于描述固体材料中电子云发生重叠的那些外层电子

# § 2.5 固体中电子态应用例

## 1 半导体的载流子体积密度

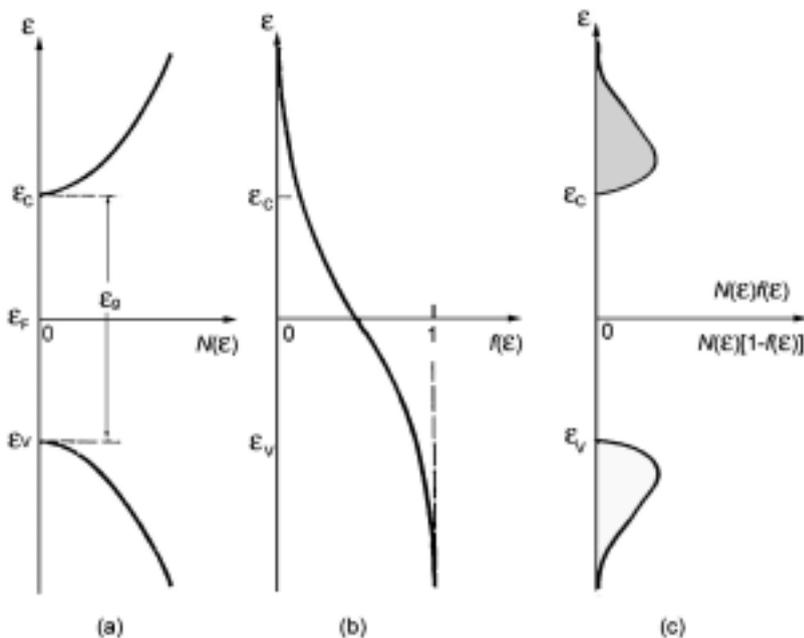
### • 半导体材料

$T = 0\text{K}$ ，价带全满，而导带全空

$T > 0\text{K}$ 下，热激活作用，少量电子由价带跃迁到导带，形成载流子：

导带电子体积密度：

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} \cdot \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$



导带电子

价带空穴

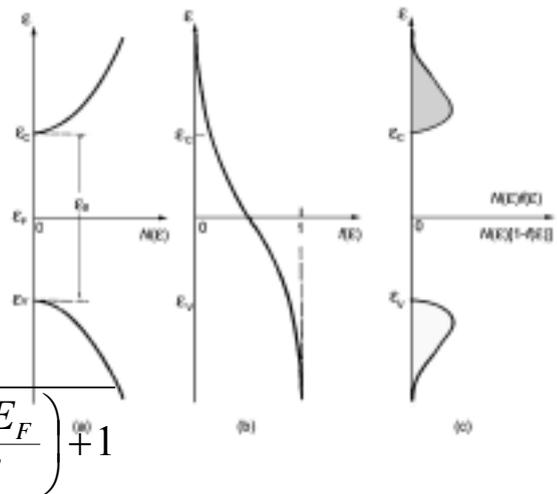
$$n \equiv p \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

# § 2.5 固体中电子态应用例

## 1 半导体的载流子体积密度

$T > 0K$  导带电子体积密度：

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} (E - E_C)^{1/2} \cdot \frac{dE}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$



导带内， $(E - E_F) \gg kT$ ；令  $x = (E - E_C)/kT$

$$n \equiv p \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

$$n \approx \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} (kT)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right) \cdot e^{-x} x^{1/2} dx \quad \int_0^{\infty} e^{-x} \cdot x^{1/2} \cdot dx = \sqrt{\pi}/2$$

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right)$$

$$N_C = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_0 k}{\pi \hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{m_e}{m_0}\right)^{3/2} \cdot T^{3/2}$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right)$$

$$n \equiv p = \sqrt{np} = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

## § 2.5 固体中电子态应用例

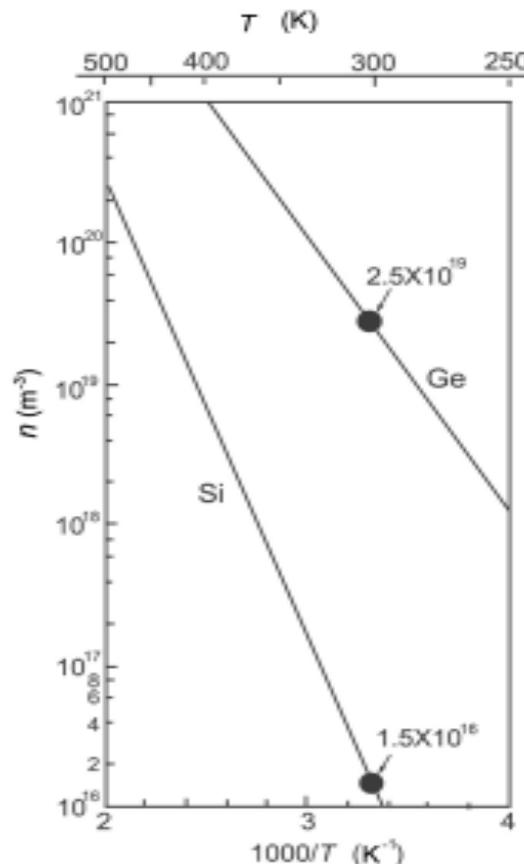
### 1 半导体的载流子体积密度

- 半导体材料导电性的制约因素是其载流子体积密度

$T = 0\text{K}$ 时载流子体积密度为零，  
是绝缘体

$T > 0\text{K}$ 下，电子由价带跃迁到导带  
产生载流子，其体积密度随温度  
升高呈指数规律增高，因此导电  
性相应按指数规律增强

$$n \equiv p = \sqrt{np} = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$



# § 2.4 固体中电子态

## 2-1 半导体的光吸收和发光问题

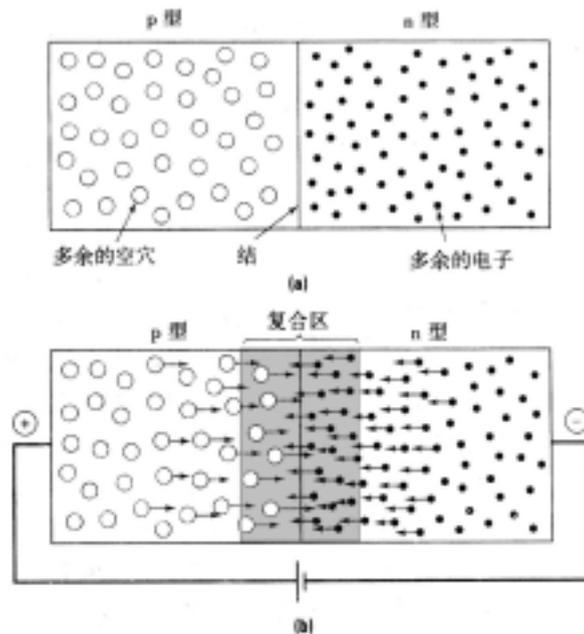
半导体的导带与价带之间的能带间隙，可以创造一些条件使电子克服其障碍作用而跃迁——光线的光子能够提供这样的能量，使电子从价带激发到导带上去(吸光)；而电子从导带回迁至价带，也可以发出光子的形式释放其能量(发光)

吸收与释放光子的能量，与能带间隙的能量密切相关

$$E_{\text{ph}} = h\nu_{\text{ph}} = \frac{hc}{\lambda_{\text{ph}}} \sim E_g$$

实际应用:

- 吸收光子过程——太阳能电池，光电效应控制器，光传感器
- 发射光子过程——LED，半导体激光器

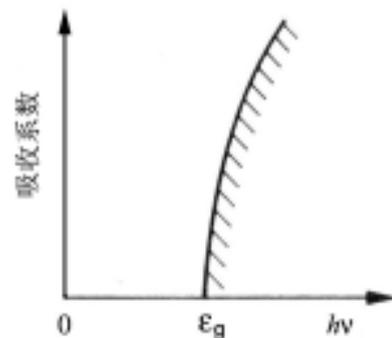
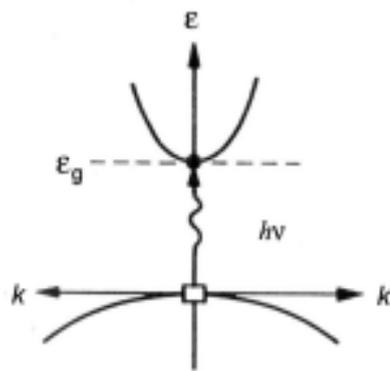


# § 2.4 固体中电子态

## 2-1 半导体的光吸收问题

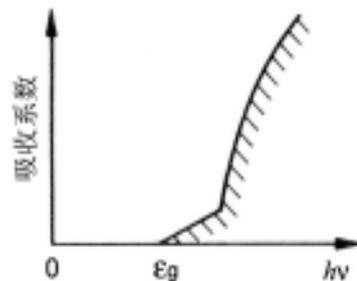
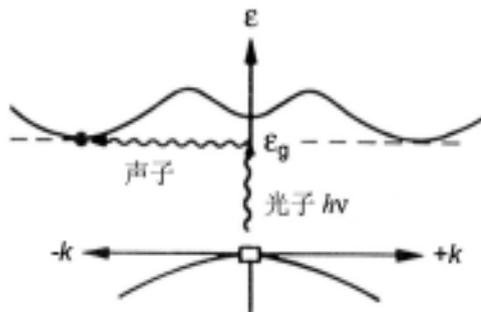
### 直接带隙半导体

吸收与释放光子过程中基本上只有能量的变化，动量基本保持不变



### 间接带隙半导体

吸收光子过程中，为保持动量平衡，需要声子参与——声子、光子、电子三者配合至关重要



# § 2.4 固体中电子态

## 2-1 半导体材料的光电效应

## 吸收曲线实验结果

