

上讲回顾： Bloch定理

- **Bloch定理(绝热、单电子、周期性势场近似)**
 - * 周期性势场中运动的电子，平移一个格矢 \mathbf{R}_l ，其波函数增加一个 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l}$ 的相因子
- **两个重要推论**
 1. 坐标空间：周期性调幅的平面波(**Bloch波**)
 - # 可在原胞内解薛定谔方程
 - # 电子属整个晶体中所有原胞所共有
 - # 电子受周期性势场相干散射，没有阻尼机制
 2. 动量空间： \mathbf{k} 与 $\mathbf{k}+\mathbf{K}_h$ 等价 (\mathbf{K}_h 是倒格矢)
 - # \mathbf{k} 是个描写状态的量子数
 - # $E(\mathbf{k})=E(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h)$

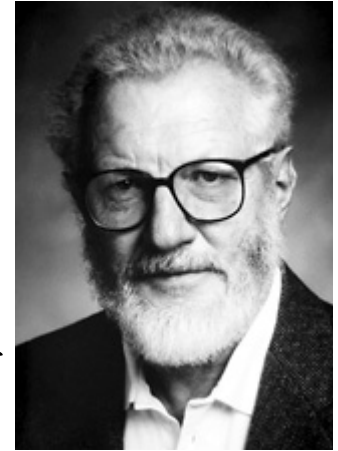
质疑：电子属于整个晶体所有原胞共有！？

注意适用条件！

正确理解Bloch定理适用条件！

- **Bloch定理适用条件** ← 单电子近似
 - * 是所考察电子在其他所有电子的平均作用下运动
 - * 单电子近似并非指所研究的系统只有一个电子
 - # 系统可以有多个电子，但是波函数是单电子的波函数，多个同样的单电子方程
 - † 即所有单电子都满足同样的方程，因此一个单电子方程的解对所有电子都适用

“证明无知”的Kroemer引理



- H. Kroemer因发展半导体异质结上的贡献而获2000年诺贝尔物理奖
- 在诺贝尔奖的获奖演说上他给出了被他称之为“证明无知”的Kroemer引理：
 - * 在讨论半导体问题时，如果你不画能带图，这说明你不知道你在说什么；
 - * 推论：如果你能画能带图而不画，那么你的听众将不知道你在说什么

什么是能带图(能带结构)?

- 能带图就是薛定谔方程

$$\left[-\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

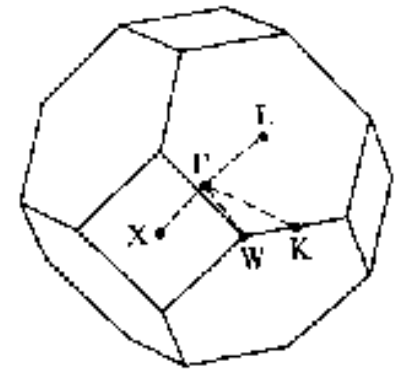
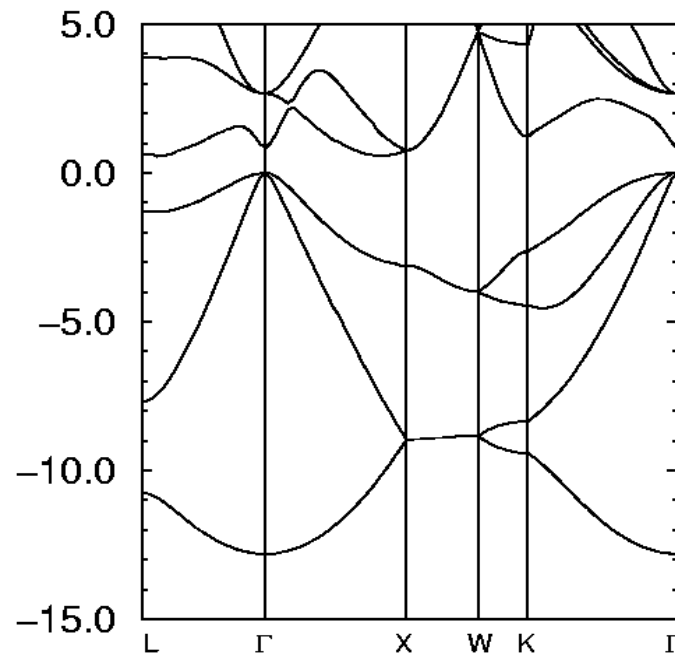
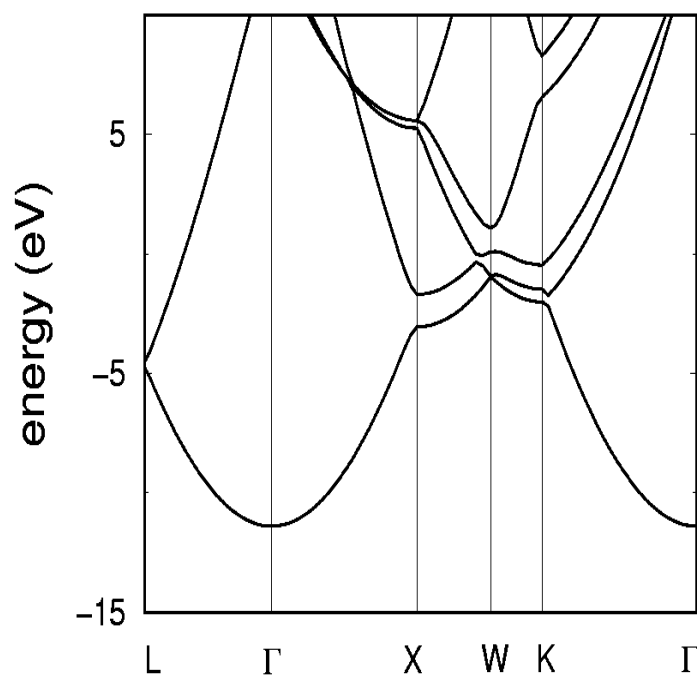
中的 $E_n(\mathbf{k})$ 的关系图, 也称能带结构

- **Kroemer**引理 \rightarrow 能带结构的重要性: 固体(晶体)的电子学、光学性质等很多性质都可由能带得到解释

实例：金属铝和半导体锗的能带

- 第三(四)章的主要任务

- * 能带结构图显示的是什么？如何得到它？怎么从中解读它所显示的重要信息？
- * 纵坐标是 E ；横坐标是 k ，一般沿B区高对称轴取值
- * 一般能带结构 $E_F=0$ ，观察它附近的曲线特征



本讲目的： 认知能带结构

- 什么是能带结构？有何特征？
 - * 通过空晶格模型的能带结构及其微扰法修正，就可以知道看上去非常复杂的、令人生畏的能带结构，实际上并不那么复杂，是有一定特征的
 - * 能带？
 - * 能隙？

第15讲、空晶格模型→能带概念和特征

1. 空晶格模型

- * 一维情况——何为能带
- * 推至三维——能带重叠

2. 实际晶体——微扰法

- * 能隙←重要概念

1、空晶格模型：一维情况

- 空晶格=真空+假想周期结构，即

- * 假定

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

- * 即仍然具有周期性势，但

$$V = 0$$

- * 仍用原子单位，薛定谔方程为

$$-\nabla^2 \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$$

思考：与自由电子气有无关系、异同？

- ——方程的解是否相同？
- ——边界条件是否相同？
- 以一维空晶格为例

E 是 k 的周期函数: $E(k) = E(k+K)$!

k 在整个空间取值

一维自由电子气

$$k = \frac{2\pi}{L} i, \quad i = \text{整数}$$

$$E(k) = k^2$$

10.107.0.68/~jgche/

符号 $[k]$ 表示 k 在第一B区中取值

一维空晶格

$$k = \frac{2\pi}{L} i = \frac{2\pi}{Na} i = \frac{2\pi}{a} m + [k]$$

$$\text{第一B区} \rightarrow k \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

$$[k] = \frac{2\pi}{a} \frac{i}{N} \quad \left(-\frac{N}{2} < i \leq \frac{N}{2}\right)$$

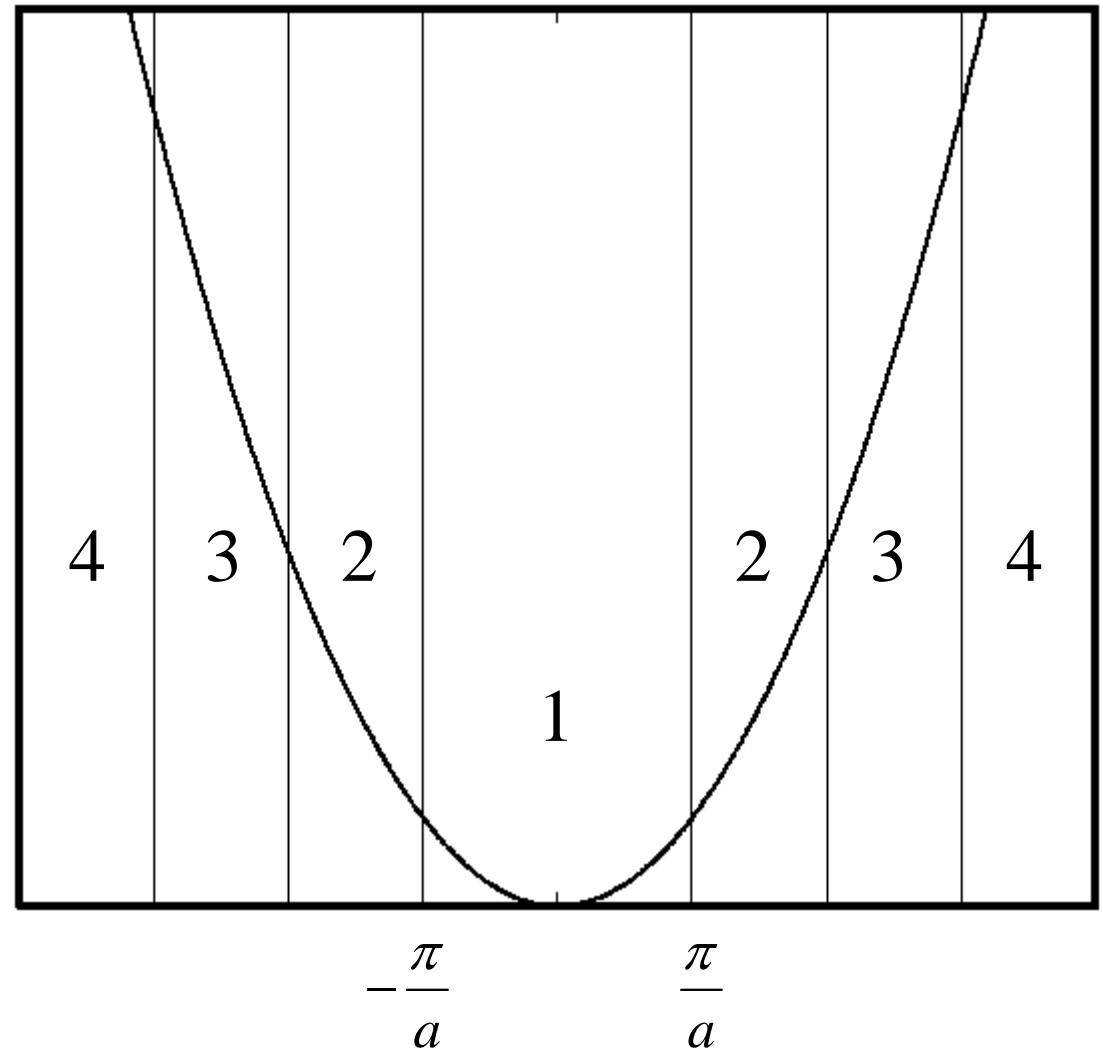
$$E(k) = \left(\frac{2\pi}{a} m + [k]\right)^2 = E_n([k])$$

空晶格模型

广延区图

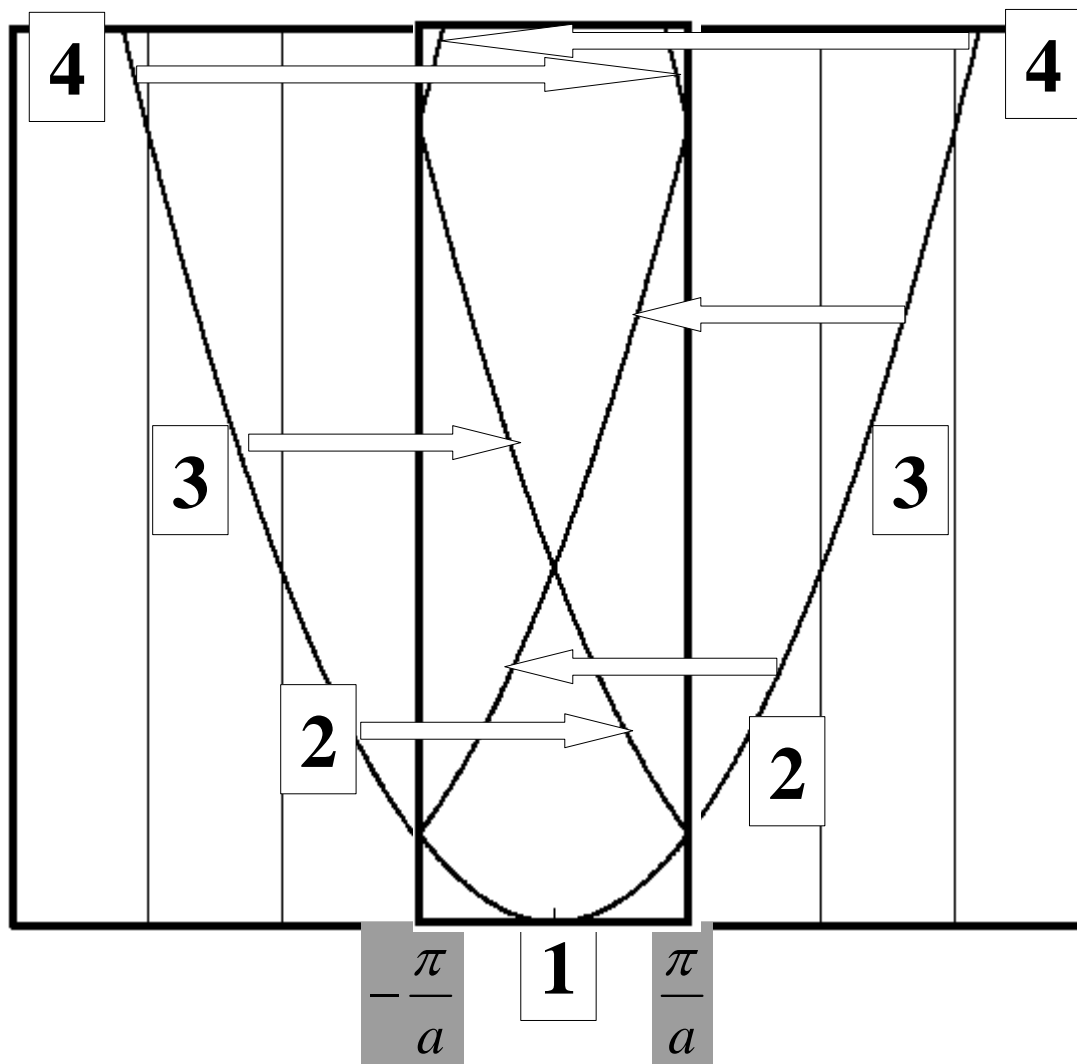
$$E(k) = k^2$$

- 空晶格 → 布里渊区
- 第几布里渊区?
 - * 对不同的倒格点作中垂面 → 分割的就是不同级别的布里渊区

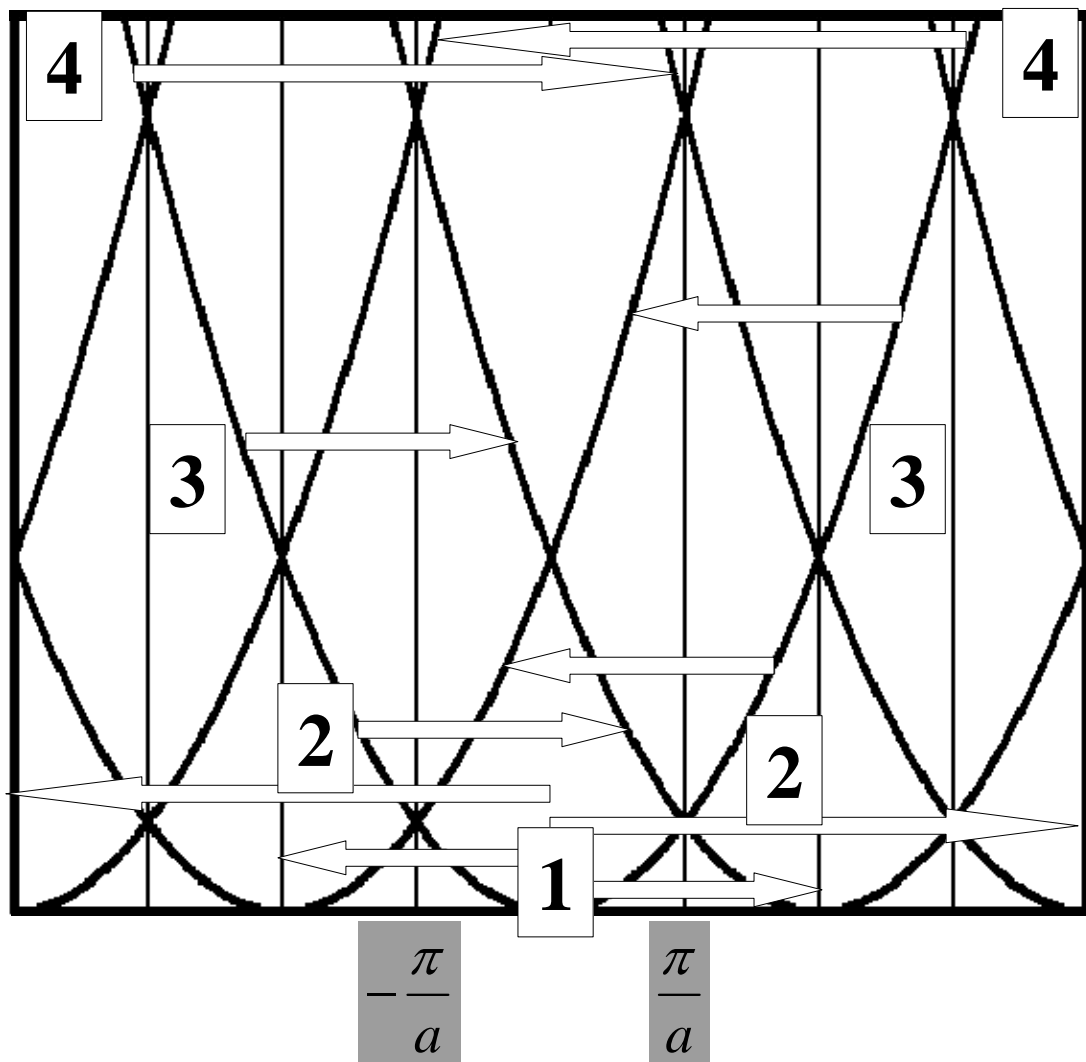


$$k = \frac{2\pi}{a}m + [k]$$

$$E_n([k]) = E\left(\frac{2\pi}{a}m + [k]\right)$$



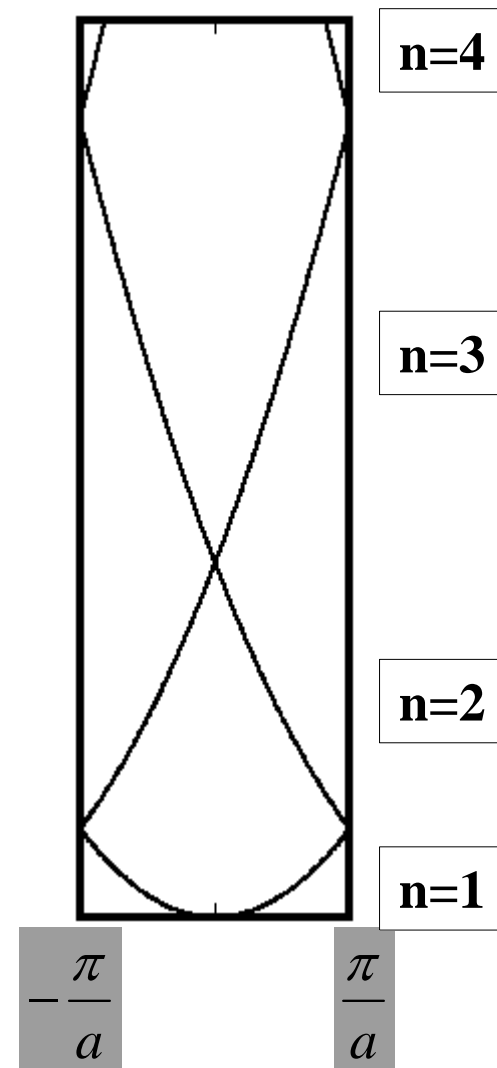
周期区图



10.107.0.68/~jgche/

空晶格模型

简约区图



14

现可理解 E 是 k 的多值函数： $E_n(\mathbf{k})$, $n=1, 2, \dots$

- 所以，对于 $E_n([k]) = \left(\frac{2\pi}{a} m + [k] \right)^2$
- m 为整数，有无穷多个（等于原胞个数）
- 当 k 被限定在第一B区时， $[k]$ ，对应 n ， $E_n([k])$ 就有无穷多个值！
- 因此，对 E_n ，必须区分：
 - * k 的取值范围？属于哪个 n ？
 - * 在用第一Brillouin区内的波矢 $[k]$ 时，必须指明属于哪个 n ，否则是不确定的

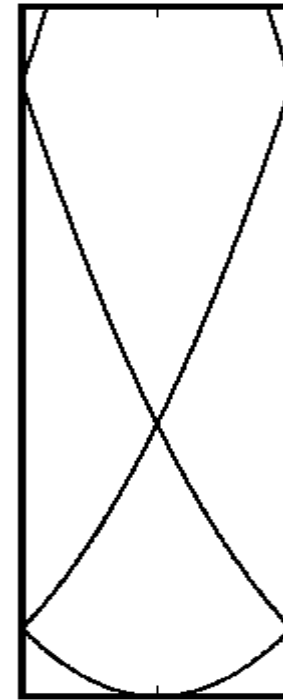
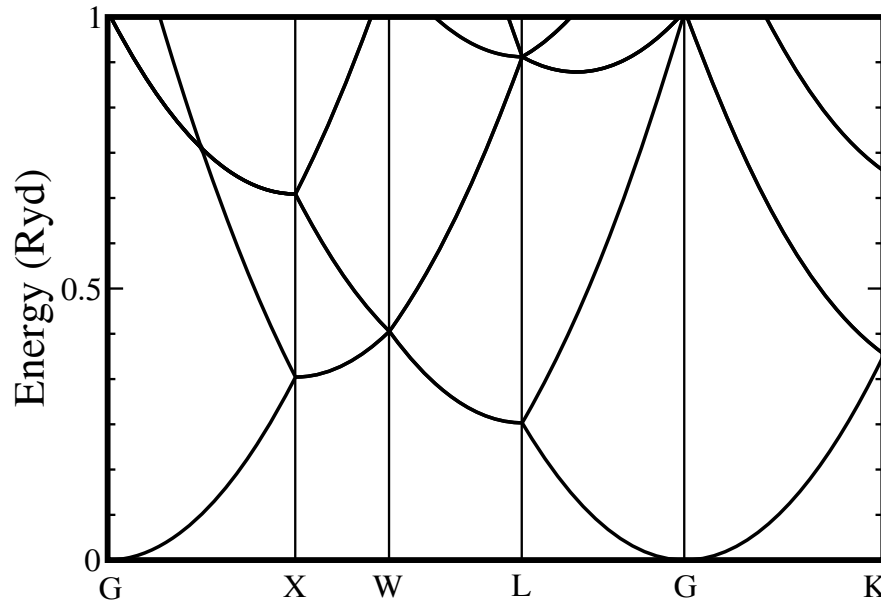
思考： $E_n(\mathbf{k}) < E_{n+1}(\mathbf{k})$ 都成立吗？

- 对一维能带结构，比较简单，容易判断，因为 $E_n(k)$ 都是按 n 由低到高顺序排列，直接对应第几布里渊区
- 二维和三维呢？
 - * 能带结构为什么看上去复杂，原因就在这里！

看一维和三维空晶格能带

- 一维空晶格能带，能带按 $E_n(\mathbf{k}) < E_{n+1}(\mathbf{k})$ 排列
- 但是三维不然，有交叠
 - * 原因 ← 高布里渊区能带移入

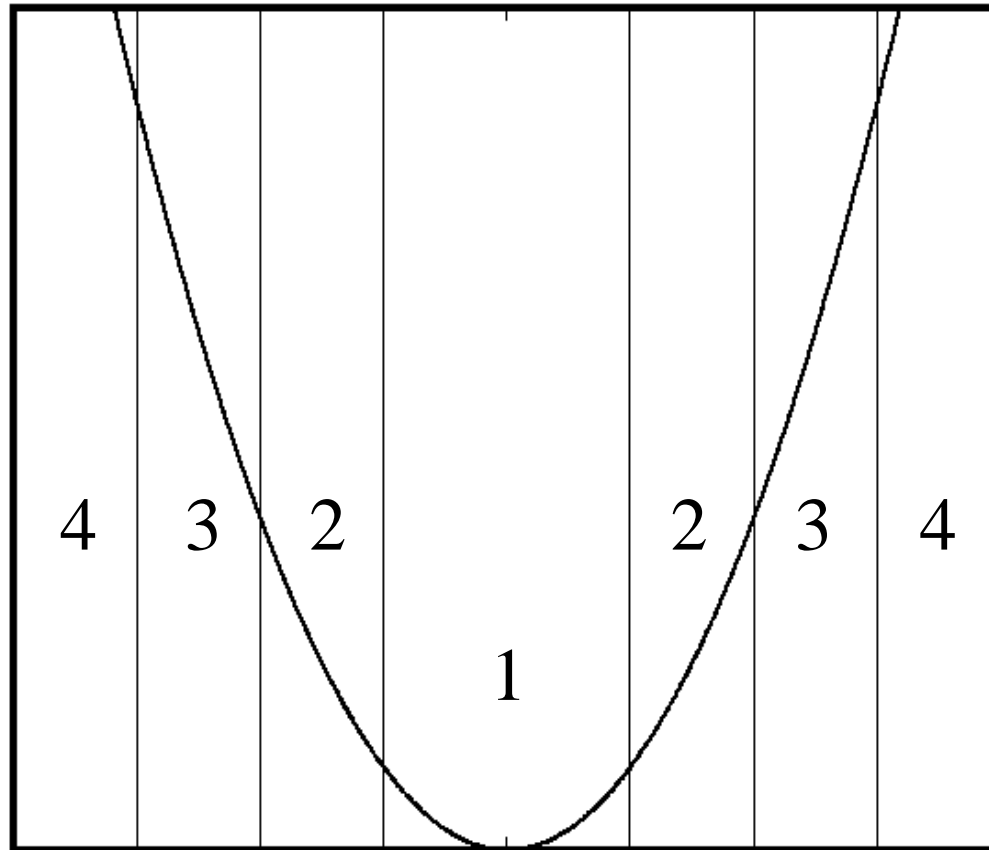
free electron band structure in fcc



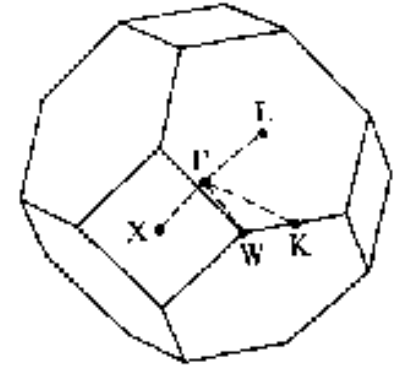
推广到三维——能带重叠

- 一维空晶格模型的能带结构

* 由第 n 布里渊区平移过来的能带 $E_n(k)$ 按 n 由低到高排列



二维、三维会怎样？



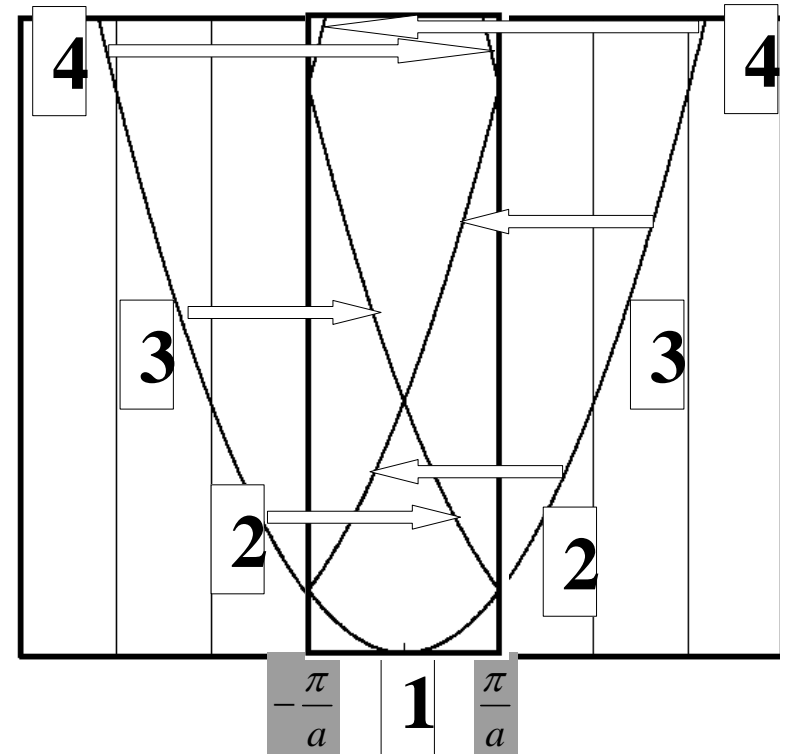
- 能带与波矢关系已知，会有什么问题？
 - * 二维、三维的布里渊区很复杂
 - # 一维是邻近倒格矢的中点；而高维时是中垂面(线)，如果面积不等，还得作次近邻的中垂面(线)，这将导致切割出复杂的边界
- 高维时，第一布里渊区边界形状比较复杂→
 - * 布区边界处的能带数值， $E(\mathbf{k})=\mathbf{k}*\mathbf{k}$ ，相当于从布区中心到边界的长度，因此，不同的边界位置，其长度是不同的
 - * 而第一布区外，就是高布里渊区。这意味着高布里渊区的能带，移到第一布区后，有可能反而比低布区能带低→能带重叠！（1D不存在这种可能）

三维空晶格能带

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \mathbf{k}^2, \text{ 用原子单位}$$

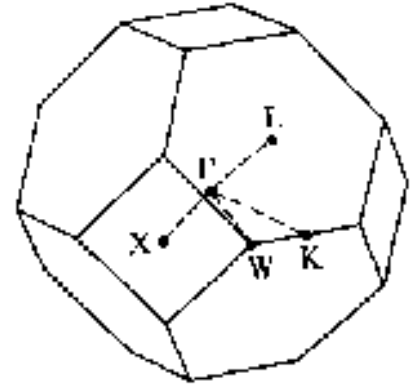
$$E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2$$

$$\{k_x, k_y, k_z\}: 0 \sim \text{边界}$$



- 关键是如何将邻近高布里渊区的能带，平移相应的倒格矢，移入第一布里渊区，1D见示意图
 - * 步骤：由倒格子基矢**b**得到倒格矢，将邻近**B**区的能带移动相应的倒格矢到第一布里渊区

例：fcc沿 $\Gamma \sim X$ 的空晶格能带



- 即[100]方向，边界在 $X:(1,0,0)2\pi/a$ 上
- 只有这个方向 k_x 不为零
- * 电子在[100]方向上的能量为

$$E = (k_x + K_x)^2 + K_y^2 + K_z^2, \quad k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$$

- 实际上就是对这个关系，取不同的邻近的 \mathbf{K} ，变动 k_x ，计算 $(\mathbf{k}+\mathbf{K})^2$ 的初始和结束点的能量

当 $\mathbf{K} = 0$ 时，上式为： $E(k_x) = k_x^2$ ，而 $k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$

$$\Rightarrow E(\Gamma) = 0, \quad E(X) = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 = E_0$$

- 八个最近邻倒格点移到第一布里渊区都是 Γ 点。这八个倒格点到相应的 X 点的能带移到第一布里渊区

$$E = (k_x + K_x)^2 + K_y^2 + K_z^2, \quad k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$$

$$\frac{2\pi}{a}(1,1,1), \frac{2\pi}{a}(1,1,\bar{1}),$$

$$\frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},1), \frac{2\pi}{a}(1,\bar{1},\bar{1})$$

$$\frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,1), \frac{2\pi}{a}(\bar{1},1,\bar{1}),$$

$$\frac{2\pi}{a}(\bar{1},\bar{1},1), \frac{2\pi}{a}(\bar{1},\bar{1},\bar{1})$$

* 因此，只需确定倒格点位置就可以得到这八条能带。由八个倒格点位置即可确定首尾，然后用二次曲线连接

当 $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(\pm 1, \pm 1, \pm 1)$, $k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$ 时,

$$E(k_x) = \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + \left(\pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 = \left(k_x \pm \frac{2\pi}{a}\right)^2 + 2E_0$$

故: $E(\Gamma) = 3E_0$, $E(X) = \begin{cases} 2E_0 \\ 6E_0 \end{cases}$, 都是四度简并的

- 另外，六个次近邻的倒格点移到第一布里渊区也都是 Γ 点 $\frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0)$
 $\frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$

$$E = (k_x + K_x)^2 + K_y^2 + K_z^2, \quad k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$$

当 \mathbf{K} 为 $\frac{2\pi}{a}(\pm 2, 0, 0), \frac{2\pi}{a}(0, \pm 2, 0), \frac{2\pi}{a}(0, 0, \pm 2)$, $k_x : 0 \sim \frac{2\pi}{a}$ 时

分两种情况

$$1、 E(k_x) = \left(k_x \pm 2 \frac{2\pi}{a} \right)^2$$

$$E(\Gamma) = 4E_0, \quad E(X) = \begin{cases} E_0 \\ 9E_0 \end{cases}$$

$$2、 E(k_x) = (k_x)^2 + \left(2 \frac{2\pi}{a} \right)^2 = (k_x)^2 + 4E_0$$

$$E(\Gamma) = 4E_0, \quad E(X) = 5E_0, \quad \text{四度简并}$$

高布里渊区能带会与低布里渊区能带交迭

可能比低B区能带低

- 第三B区 (2个第2近邻)

$$E(\Gamma) = 4E_0, E(X) = 9E_0$$

$$E(X) = E_0$$

- 第三B区 (4个第2近邻)

$$E(\Gamma) = 4E_0, E(X) = 5E_0, 4\text{-fold}$$

- 第二B区 (8个第1近邻)

$$E(\Gamma) = 3E_0, E(X) = 6E_0, 4\text{-fold}$$

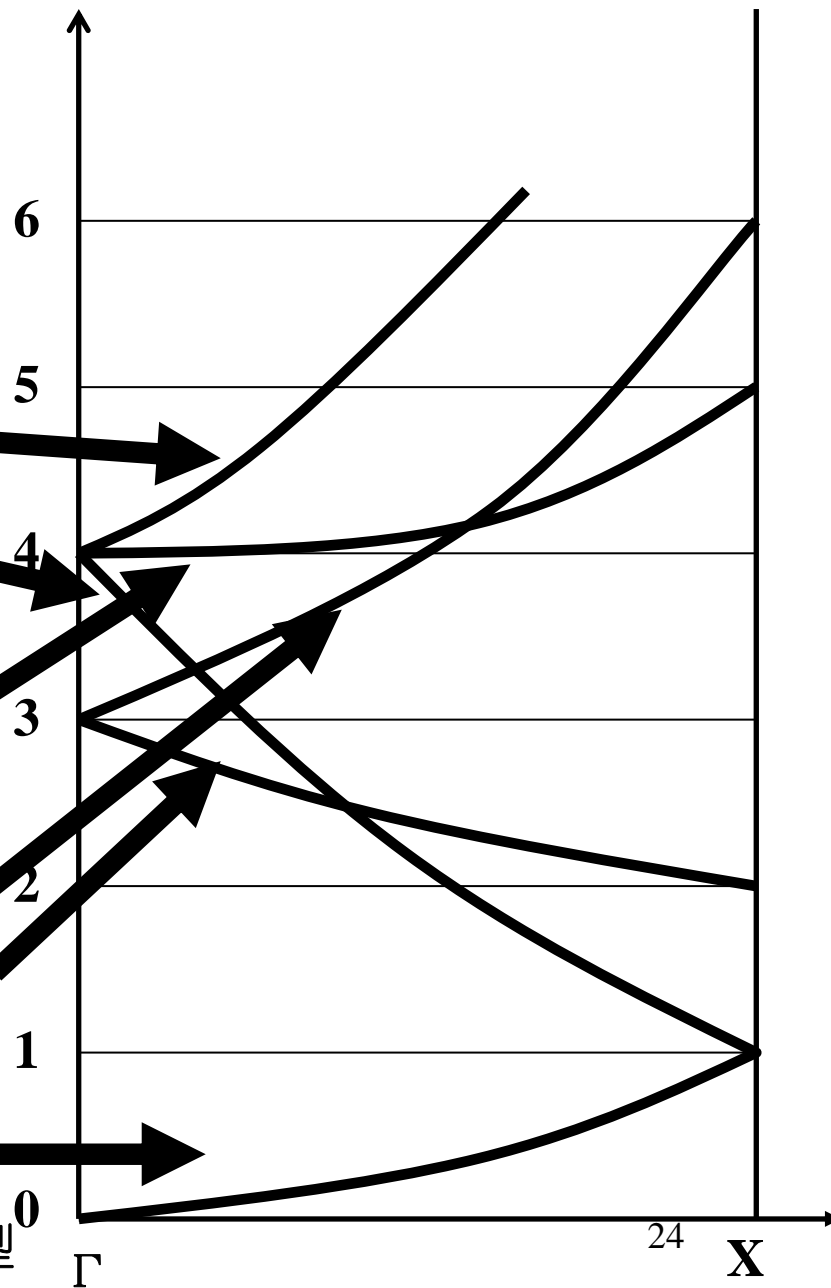
$$E(X) = 2E_0, 4\text{-fold}$$

- 第一B区

$$E(\Gamma) = 0, E(X) = E_0$$

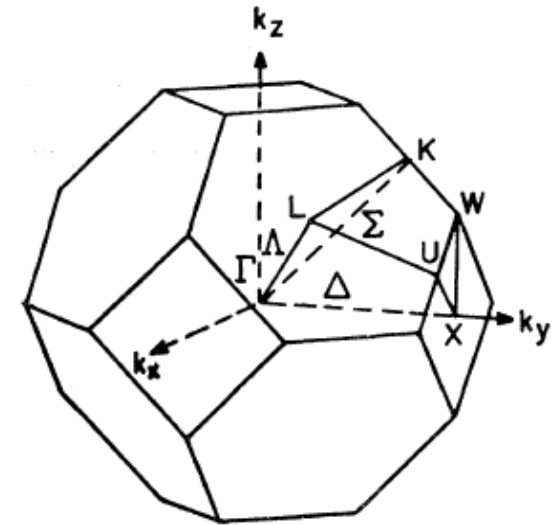
10.107.0.68/~jgche/

空晶格模型

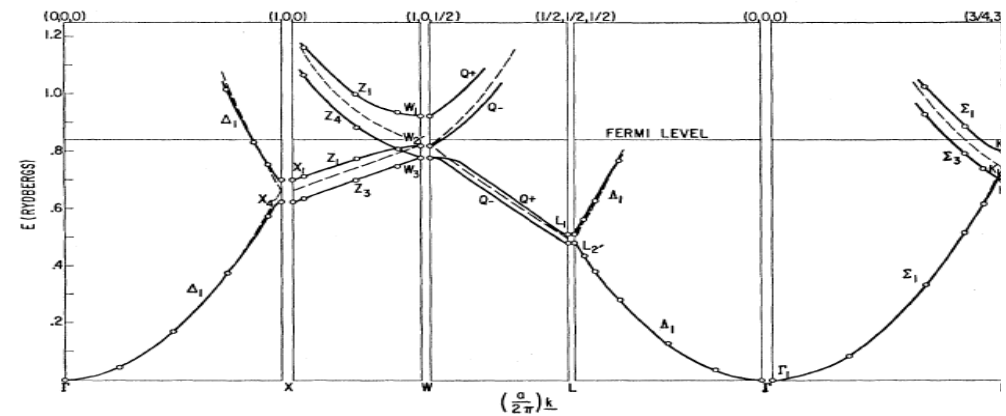
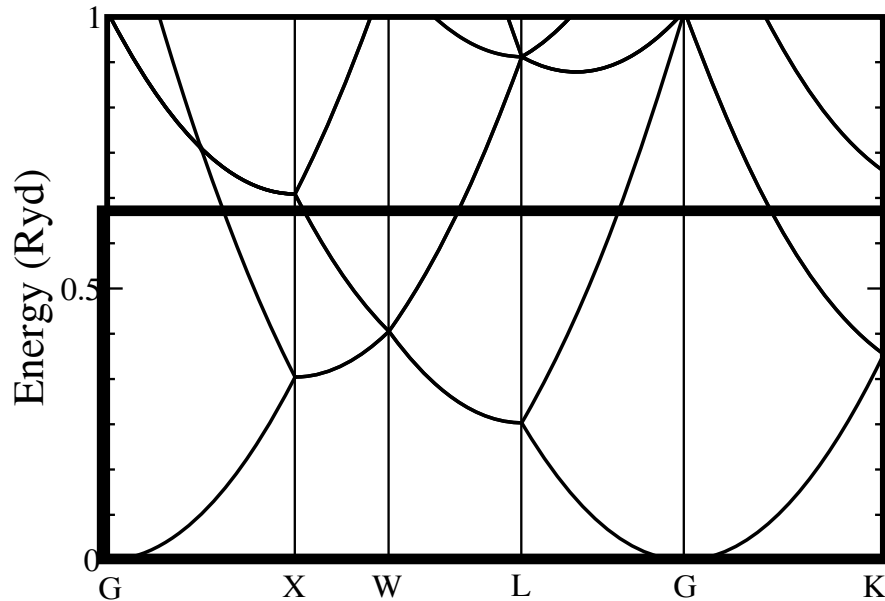


空晶格与实际晶体能带有何差别？

- 空晶格能带与Al的能带比较，能带结构在很大区域非常接近
 - * 相似： **Γ ~X**，除了边界
 - * 相差：在布里渊边界，简并的能带分裂了！

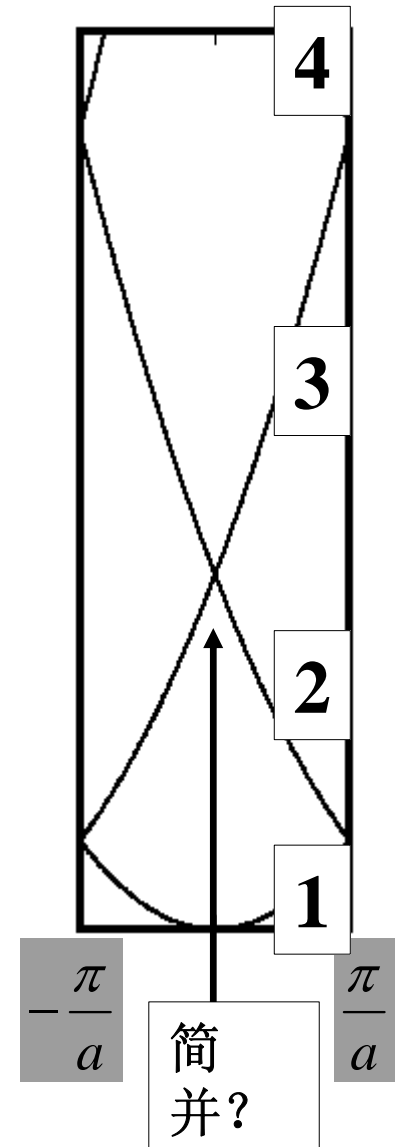


free electron band structure in fcc



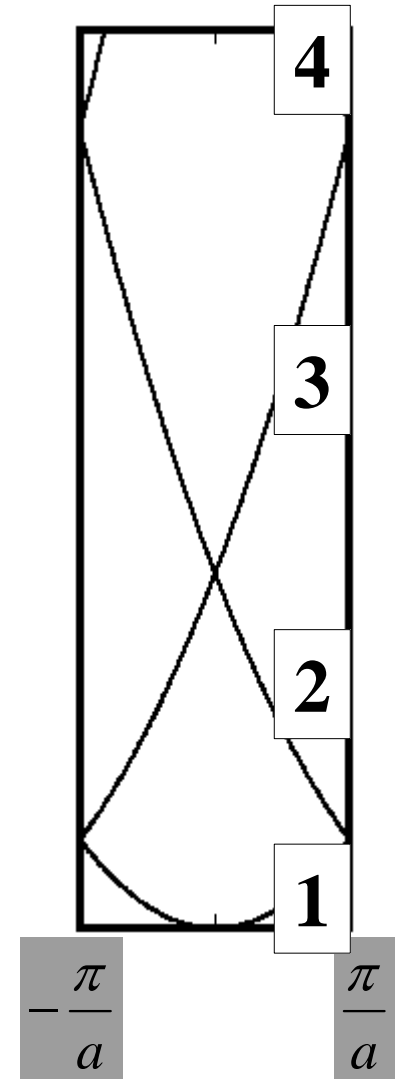
2、实际晶体——微扰法

- 因 k 与 $k+K$ 等价，能量是周期函数，当 k 限定在第一B区，必须区分 $n \rightarrow$ 多值函数
- E 是 k 的多值函数 $\rightarrow n=j$ 和 $j+1$ 的两条能带，在Brillouin边界，即在 $k=n\pi/a$ ， $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 处是简并的!!!
 - * 不同能带未截然分开
- $V=0$ (空晶格) \rightarrow 简并，如 $V \neq 0$
 - * 会发生什么变化？



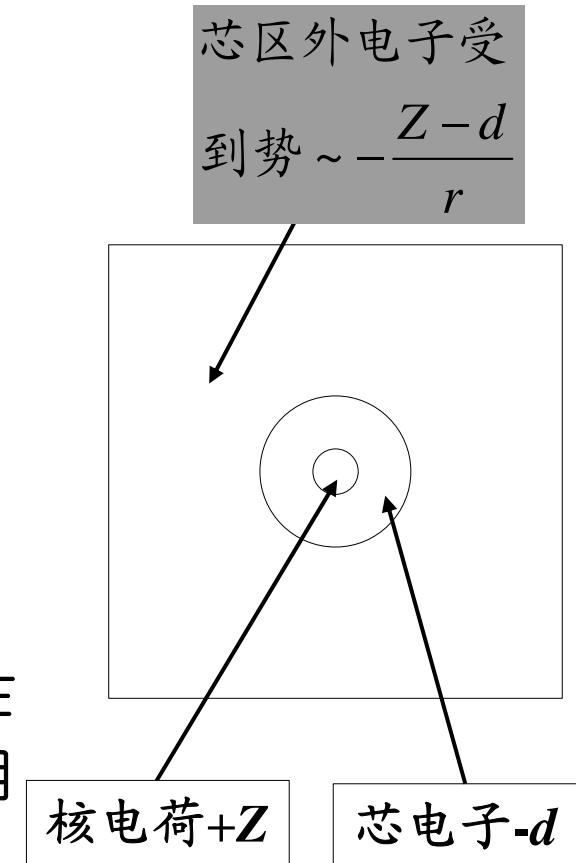
如 $V \neq 0$ ，B区边界会发生什么变化？

- 可以想象，如果晶格势很小（弱周期性势场），那么能带的大部分区域没有明显的变化
- 但是，布里渊区边界处能级的简并会发生变化
 - * 能级简并将打开
 - * 打开的宽度，定量计算（微扰法）



弱晶体势场

- 空晶格 ← 零级近似能带
- 回顾Sommerfeld模型
 - * 把价电子处理成自由电子气，如何处理离子实？
→ 正电背景：均匀分布保持电中性
- 为何离子周期性势场能被忽略？
 - * 在芯区外，受核与屏蔽电子的联合作用势——非常弱，因此可近似看成自由电子
 - * 与真实的差别 → 用微扰法来解决
 - * → 空晶格模型 + 微扰



微扰法→确定布里渊边界能带的变化

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

- 空晶格的解与微扰→将H分成两部分

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

空晶格

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

微扰

$$\hat{H}' = V(x)$$

$$V(x) = V(x + na)$$

空晶格的零级解

- 能量

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

- 波函数

$$\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikx)$$

$$L = Na$$

微扰部分

$$V(x) = V(x + na)$$

- 周期性势场，可作**Fourier**展开

$$V(x) = \mathcal{V}(0) + \sum_{n \neq 0} \mathcal{V}(n) \exp(i \frac{2\pi}{a} nx)$$

- $V(0)$ 是常数，可通过能量零点平移来消除
- **Fourier**系数

$$\mathcal{V}(n) = \frac{1}{L} \int_0^L V(x) e^{-i \frac{2\pi}{a} nx} dx$$

$$\mathcal{V}(-n) = \mathcal{V}^*(n)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

空晶格

微扰的Fourier展开

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{H}' = \mathcal{V}(0) + \sum_{n \neq 0} \mathcal{V}(n) \exp(i \frac{2\pi}{a} nx)$$

$\mathcal{V}(0) = 0$ 或常数，等于能量零点作平移 $E = E - \mathcal{V}(0)$

零级解能量 $E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

零级波函数 $\psi_k^0 = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikx)$ $L = Na$

非简并情况 → 远离布里渊区边界

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$$

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \psi_k^{0*}(x) H' \psi_k^0 dx = 0$$

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

$$H'_{kk'} = \int_0^L \psi_k^{0*}(x) \hat{H}' \psi_{k'}^0 dx = \sum_{n \neq 0} \mathcal{V}(n) \frac{1}{L} \int_0^L e^{i\left(k'-k+\frac{2\pi}{a}n\right)x} dx$$

$$= \begin{cases} \mathcal{V}(n) & \text{if } k - k' = 2\pi n / a \\ 0 & \text{others} \end{cases}$$

$$\hat{H}' = \sum_{n \neq 0} \mathcal{V}(n) \exp(i \frac{2\pi}{a} nx)$$

能量修正
$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \sum_{n \neq 0} \frac{|\mathcal{V}(n)|^2}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - 2\pi n/a)^2}$$

波函数修正
$$\psi_k(x) = \psi_k^0 + \sum_{k' (\neq k)} \frac{H'_{kk'}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \psi_{k'}^0$$

$$= \psi_k^0 \left[1 + \sum_{n \neq 0} \frac{\mathcal{V}^*(n) \exp(-i \frac{2\pi n}{a} x)}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - \frac{2\pi n}{a})^2} \right]$$

↑
平面波

↑
被周期势场散射

- 看微扰波函数是否仍满足Bloch定理？

$$\psi_k(x) = \psi_k^0 u(x)$$

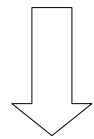
$$u(x) = 1 + \sum_{n \neq 0} \frac{v^*(n) \exp(-i \frac{2\pi n}{a} x)}{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} (k - \frac{2\pi n}{a})^2}$$

$$u(x) = u(x + na)$$

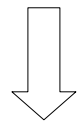
- v 本身很小。如果 k 不在边界，分母不为零，影响很小！因此，除边界外，类自由电子的结果

简并情况 → 能隙(能量不允许的状态)

当 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi n}{a} \right)^2 \rightarrow 0$ 散射波振幅趋于无限大!

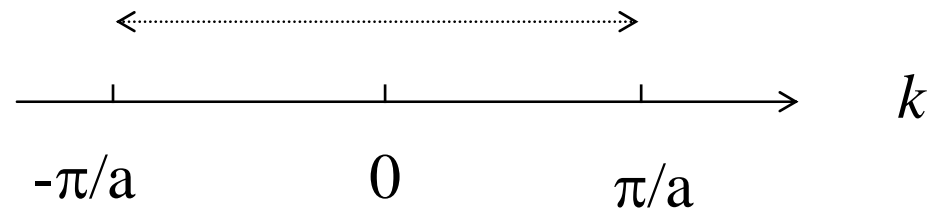


$$k = \frac{n\pi}{a}$$



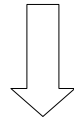
$$n\lambda = 2a \quad \leftarrow \quad 2a \sin \theta = n\lambda$$

1st Brillouin zone



恰是Bragg 反射加强条件!

如果 $k = n\pi/a$ 两态能量相同 \longrightarrow 简并
 $k' = -n\pi/a$



用简并微扰

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

Δ 为小量

$$k' = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta)$$

零级波函数为两波函数的
线性组合 $\Psi^0 = A\psi_k^0 + B\psi_{k'}^0$

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

左乘 $\psi_k^0, \psi_{k'}^0$ 后积分

$$\begin{cases} (E - E_k^0)A - \mathcal{V}(n)B = 0 \\ -\mathcal{V}^*(n)A + (E - E_{k'}^0)B = 0 \end{cases}$$

有解条件是

$$\begin{vmatrix} E - E_k^0 & -\mathcal{V}(n) \\ -\mathcal{V}^*(n) & E - E_{k'}^0 \end{vmatrix} = 0$$

$$E = \frac{1}{2} \left[E_k^0 + E_{k'}^0 \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|\mathcal{V}_n|^2} \right]$$

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

$$E = T_n (1 + \Delta^2) \pm \sqrt{|\mathcal{V}(n)|^2 + 4\Delta^2 T_n^2}$$

$$\text{令 } \Delta \rightarrow 0 \quad E = T_n \pm |\mathcal{V}(n)|$$

简并态出现
能量分裂!

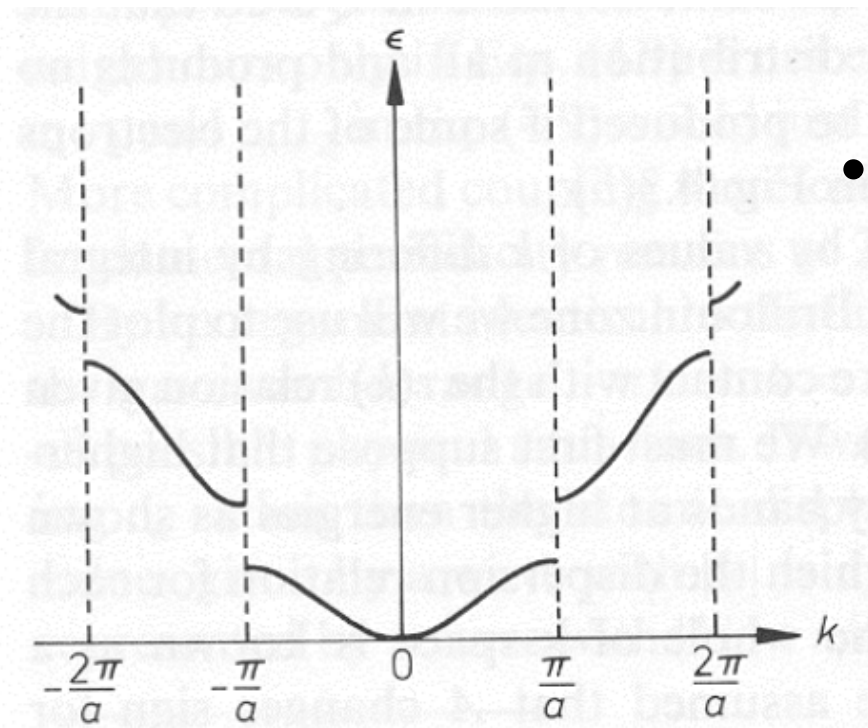
$$k = \frac{n\pi}{a} \Rightarrow E = T_n - |\mathcal{V}(n)|$$

$$k' = -\frac{n\pi}{a} \Rightarrow E = T_n + |\mathcal{V}(n)|$$

宽度

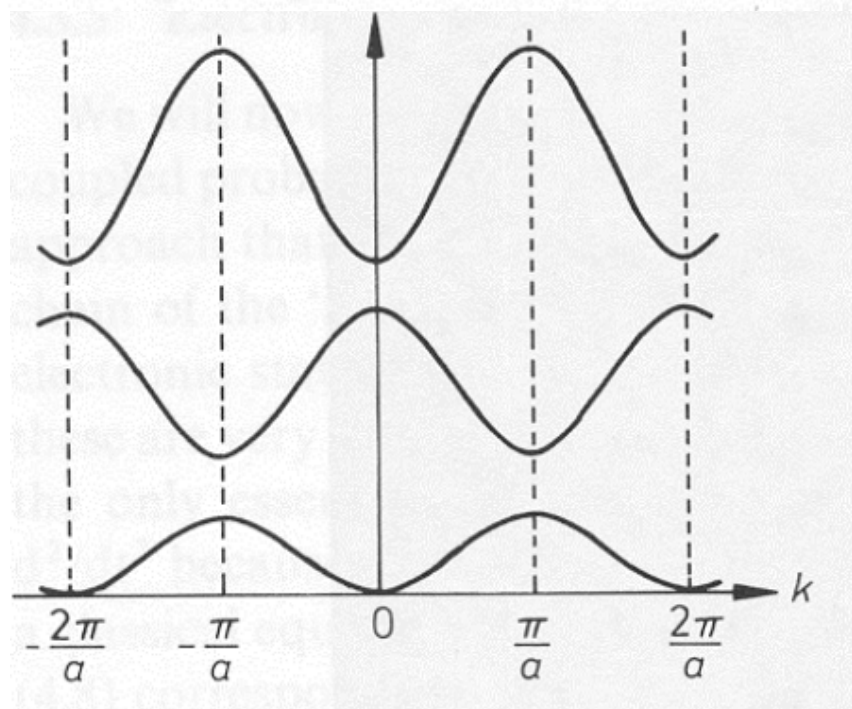
$$E_g = 2|\mathcal{V}(n)|$$

对一维即能隙 \rightarrow 没有解的能量区域，电子不可能具有这个能量——禁止出现 \rightarrow 如果在整个布里渊区某个能量区域都禁止出现——禁带
一维简并打开即能隙（禁带）的概念

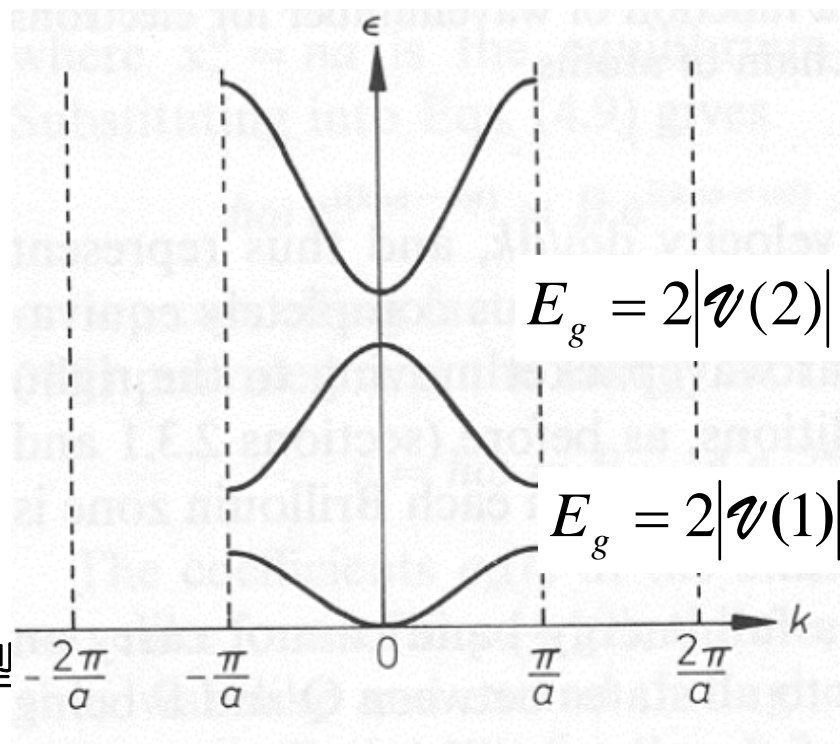


- 一维时，布里渊区边界简并打开的结论完全可以推广到二维、三维

* 但是，并不一定形成禁带→指整个布里渊区的这个能量范围



晶格模型



思考题：布里渊区边界能级简并打开的物理原因是什么？

→视野拓展→产生能隙的机制

- 产生能隙的机制

1. **Bragg**散射型：满足**Bragg**反射条件，行进波与反射波的叠加，形成驻波←周期性结构
2. 局域共振型：缺陷等单个散射所引起，产生局域共振

本讲小结：兼答本讲目的所提问题

- 能带结构在远离布里渊区边界的区域，能带结构非常类似于自由电子的能带
 - * 这表明，除布里渊区边界附近的区域外，晶体势场对其他区域能带的影响可忽略
- 在布里渊区边界附近，能级简并有可能会打开
 - * 一维情况，简并打开即形成能隙，但三维能带有重叠，并不一定形成能隙
 - * 用简并微扰法可知，能隙宽度是 $E_g=2|V(n)|$

新引入的概念

- 空晶格
- 能带结构
- 能带重叠
- 禁带（能隙）
 - * 能隙宽度（一维） ← 微扰法

思考题

- 布里渊区边界能级简并打开的物理原因是什么？

习题

15. (书中3.3题) 对于单价原子构成的三维简单立方单原子晶体,

- a) 在空晶格近似下, 用简约布里渊区图式, 画出沿[100]方向的前4个能带, 并标出每个能带的简并度
 - b) 如果晶体受到均匀流体压强, 情况如何?
 - c) 如果仅在[100]方向受到单轴压力, 情况又如何?
- * 提示: 如果是均匀压强, 可考虑xyz轴三个方向同时缩短一个小量; 如果仅受单轴应力, 则在该轴方向缩短一个小量。

课堂讨论题

1. 布里渊边界上的简并是否一定被打开？
2. 简并被打开后，是否一定形成禁带？