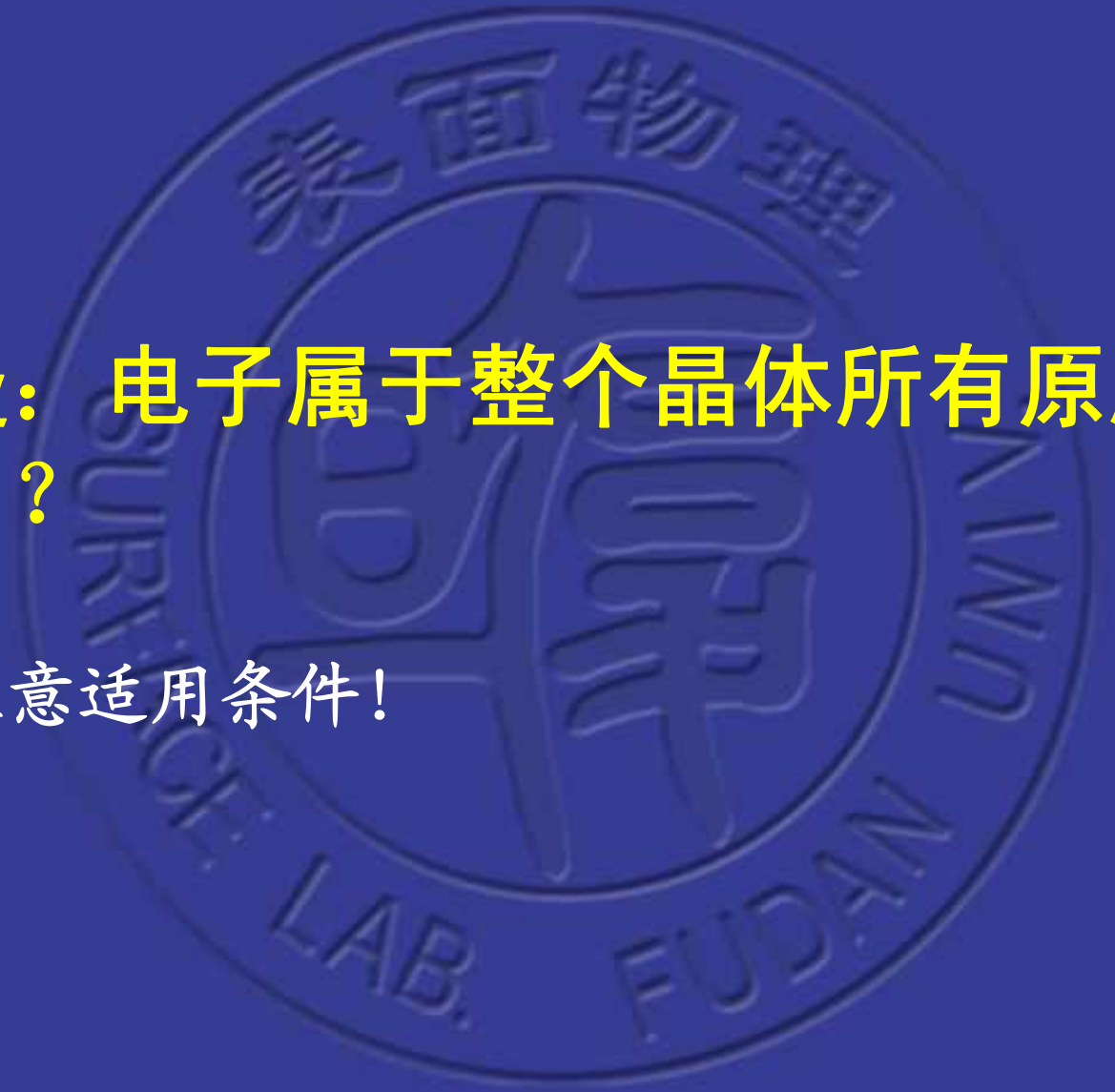


# 上讲回顾：Bloch定理

- 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
    - #  $E(\mathbf{k})=E(\mathbf{k}+\mathbf{K}_h)$



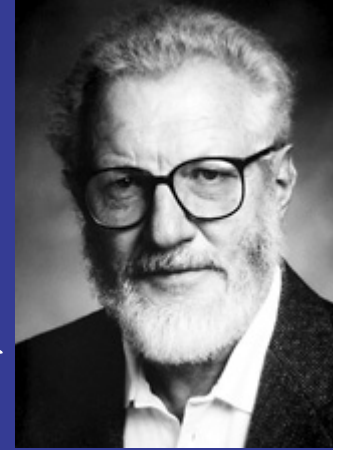
质疑：电子属于整个晶体所有原胞共有！？

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

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

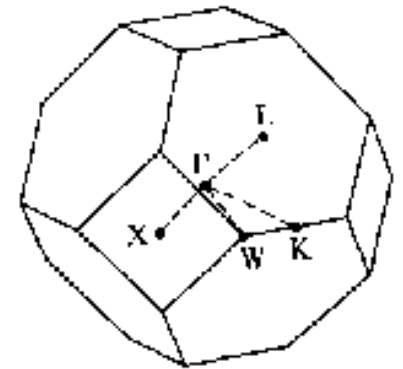
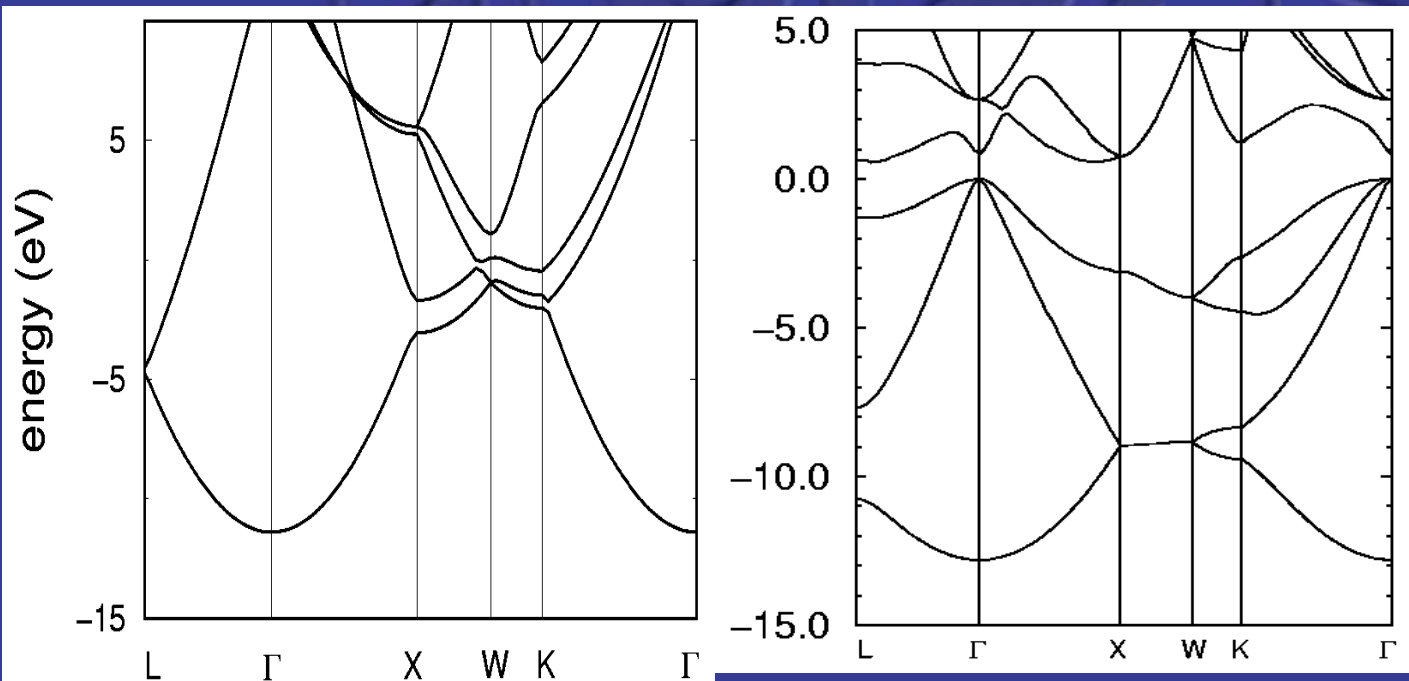
中的  $E_n(\mathbf{k})$  的关系图，也称能带结构

- 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

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

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

符号 $[k]$ 表示 $k$ 在第一B区中取值

一维空晶格

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

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

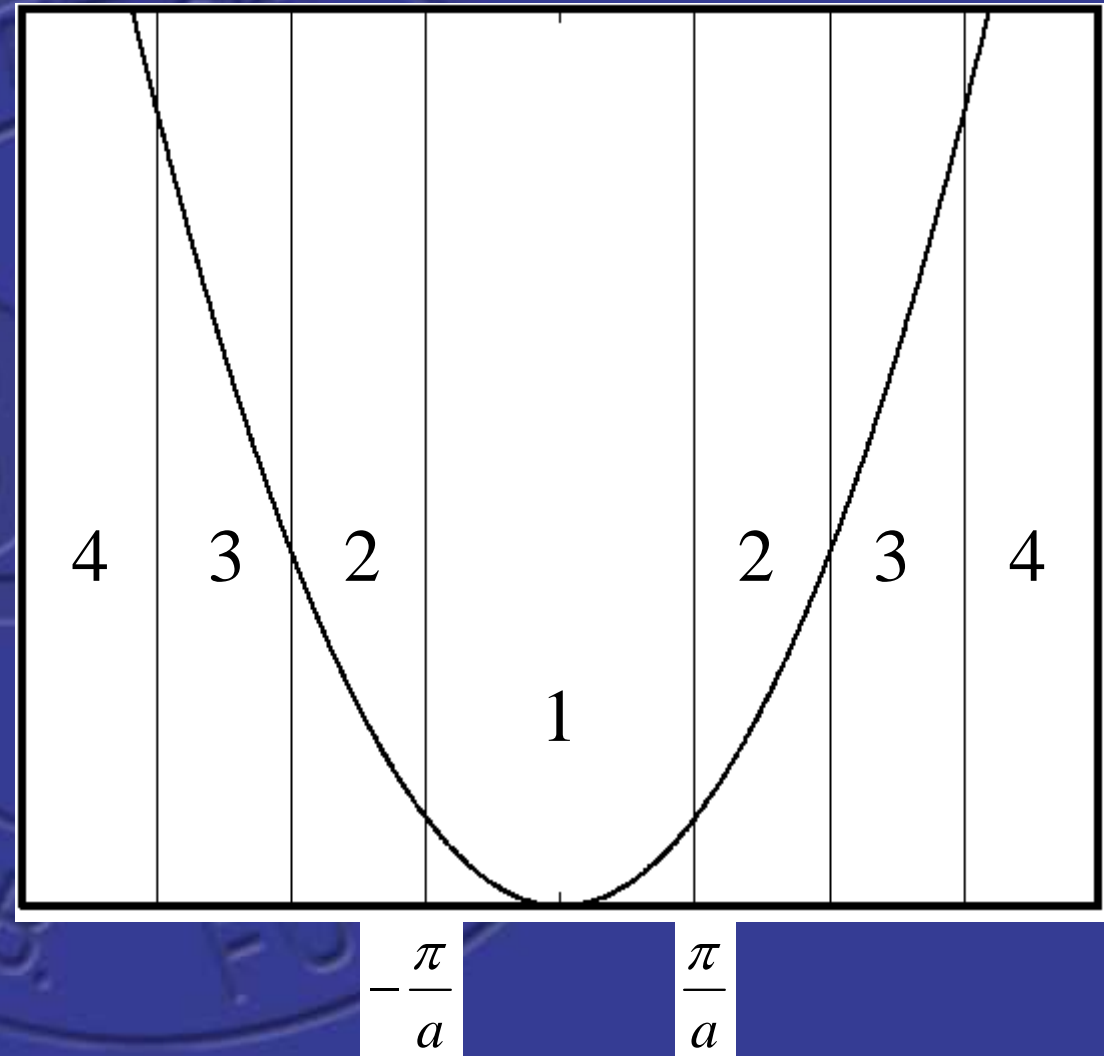
$$[k] = \frac{2\pi}{a} \frac{i}{N} \quad -\frac{N}{2} < i \leq \frac{N}{2}$$

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

# 广延区图

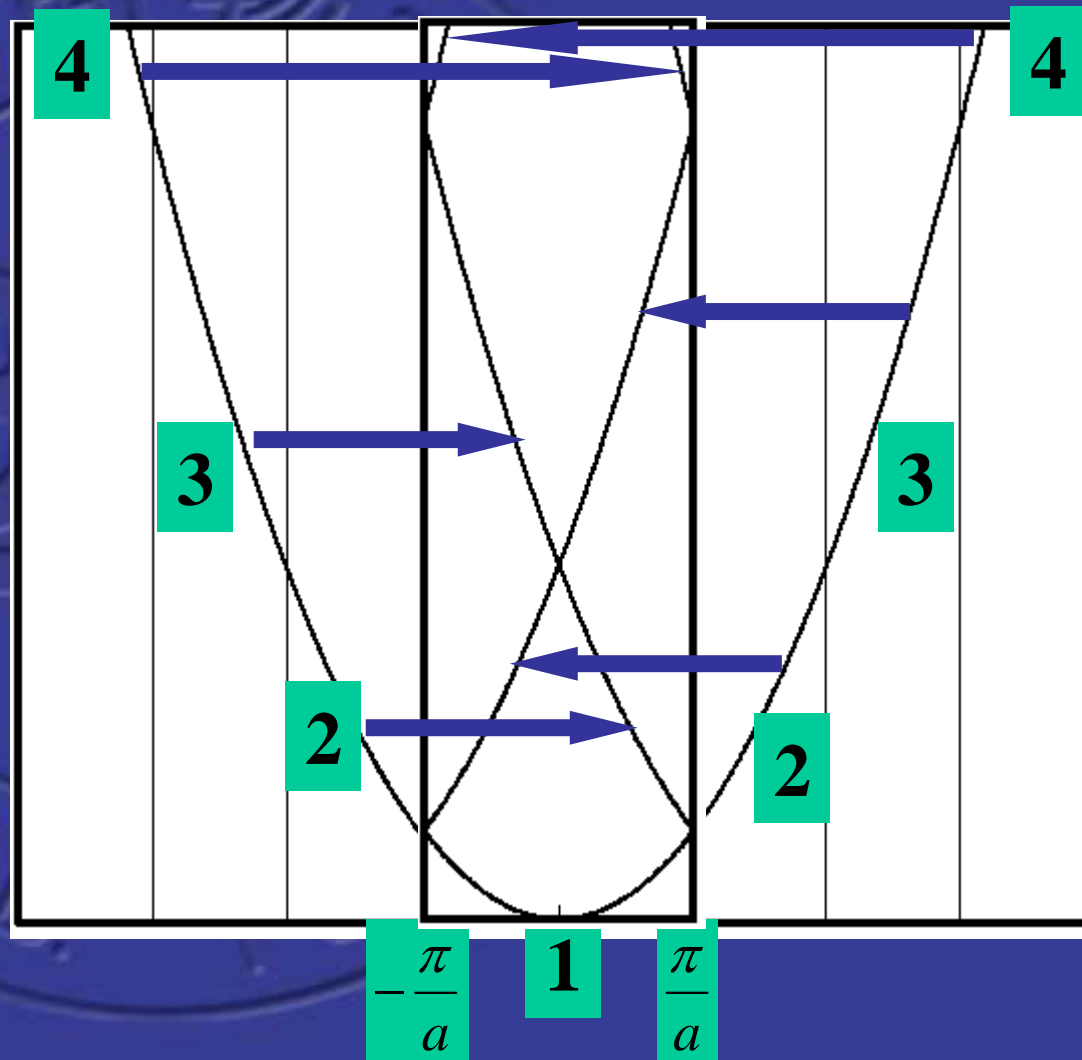
$$E(k) = k^2$$

- 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

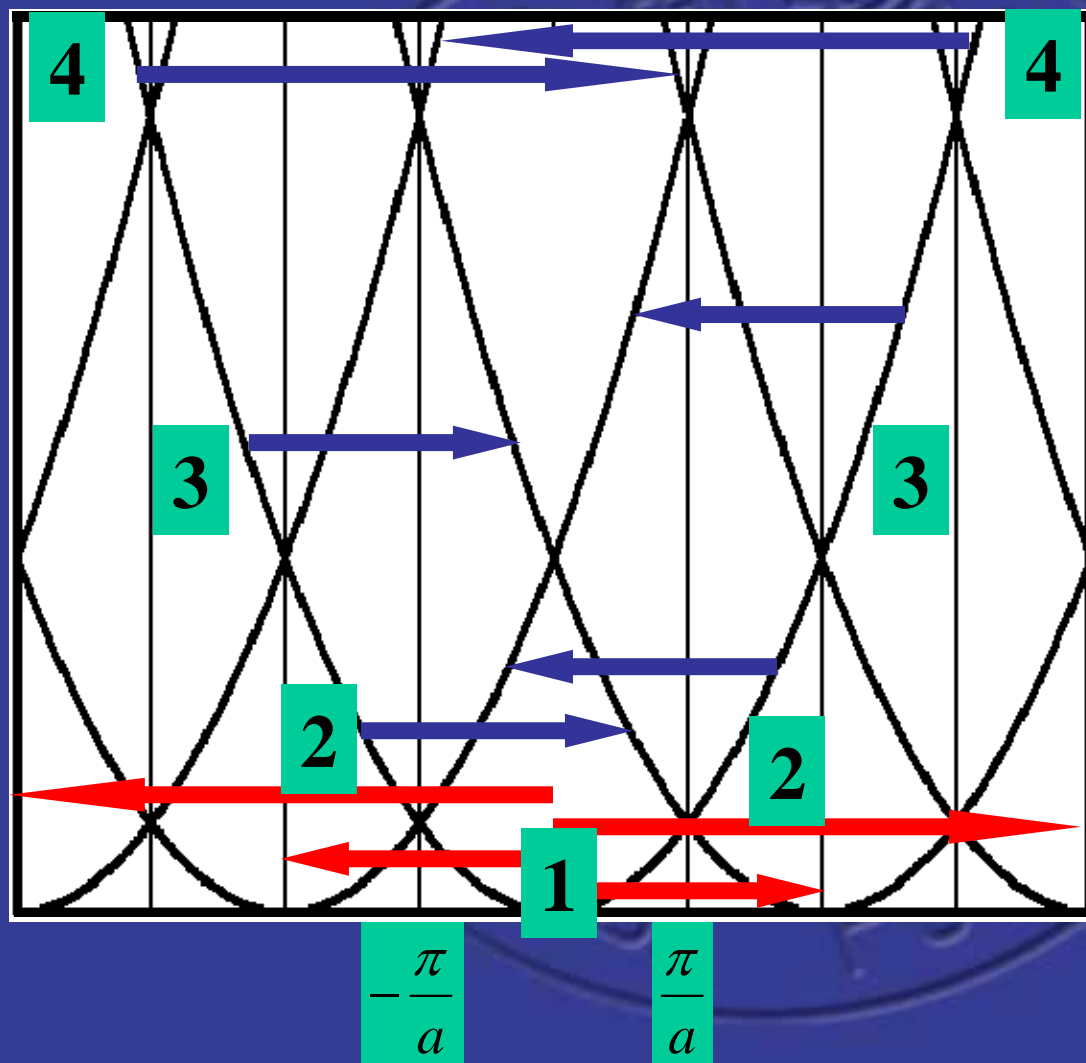


$$k = \frac{2\pi}{a}m + [k]$$

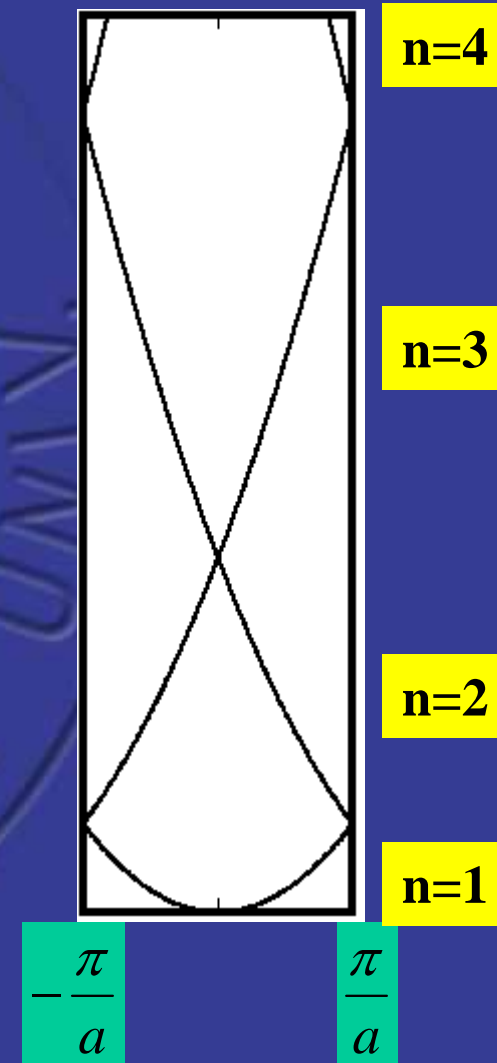
$$E_n([k]) = E\left(\frac{2\pi}{a}m + [k]\right)$$



# 周期区图



# 简约区图



10.107.0.68/~jgche/

空晶格模型

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

- 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

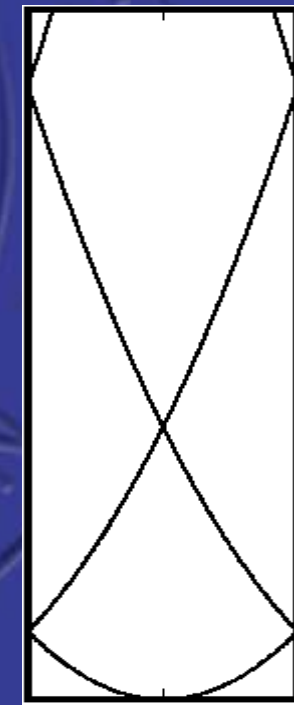
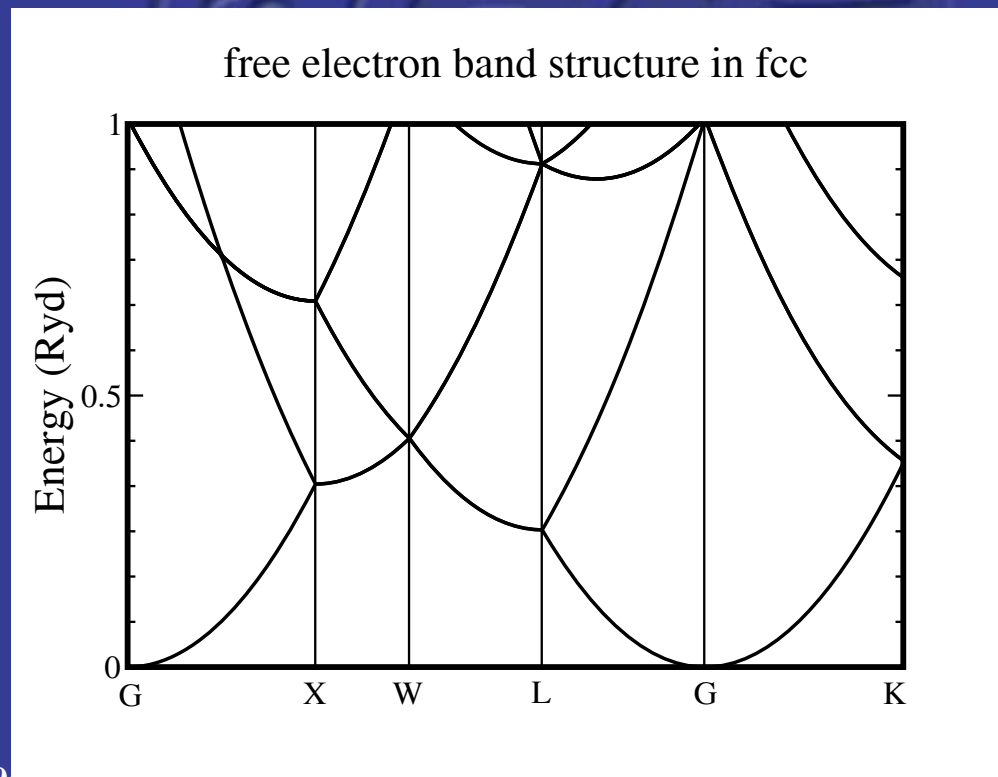
思考:  $E_n(\mathbf{k}) < E_{n+1}(\mathbf{k})$  都成立吗?

- 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!



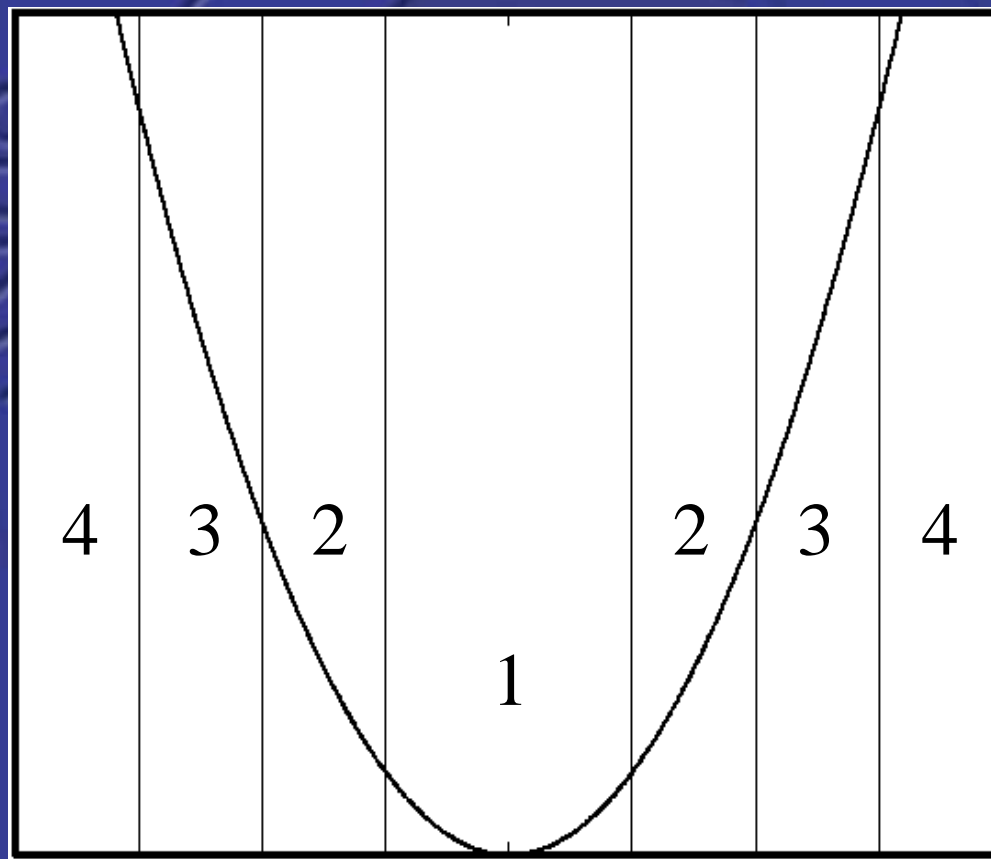
# 看一维和三维空晶格能带

- 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

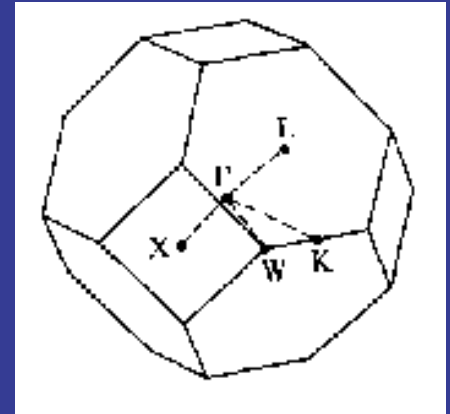


# 推广到三维——能带重叠

- 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？



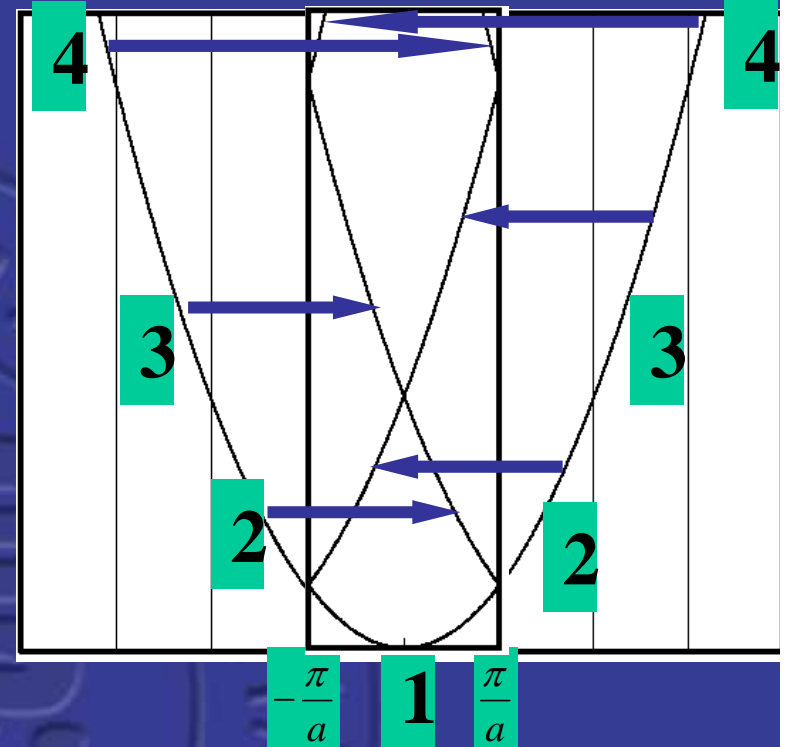
- 能带与波矢关系已知，会有什么问题？
  - \* 二维、三维的布里渊区很复杂
    - # 一维是邻近倒格矢的中点；而高维时是中垂面(线)，如果面积不等，还得作次近邻的中垂面(线)，这将导致切割出复杂的边界
- 高维时，第一布里渊区边界形状比较复杂→
  - \* 布区边界处的能带数值， $E(\mathbf{k})=\mathbf{k}*\mathbf{k}$ ，相当于从布区中心到边界的长度，因此，不同的边界位置，其长度是不同的
  - \* 而第一布区外，就是高布里渊区。这意味着高布里渊区的能带，移到第一布区后，有可能反而比低布区能带低→能带重叠！（1D不存在这种可能）

# 三维空晶格能带

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

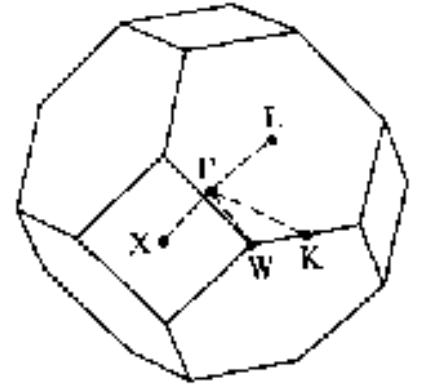
$$E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) = (\mathbf{k} + \mathbf{K})^2$$

$\{k_x, k_y, k_z\}: 0 \sim \text{边界}$



- 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K，变动  $k_x$ ，计算  $(k+K)^2$  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 $\Gamma$ 点。这八个倒格点到相应的X点的能带移到第一布里渊区

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

\* 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

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

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

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

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

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

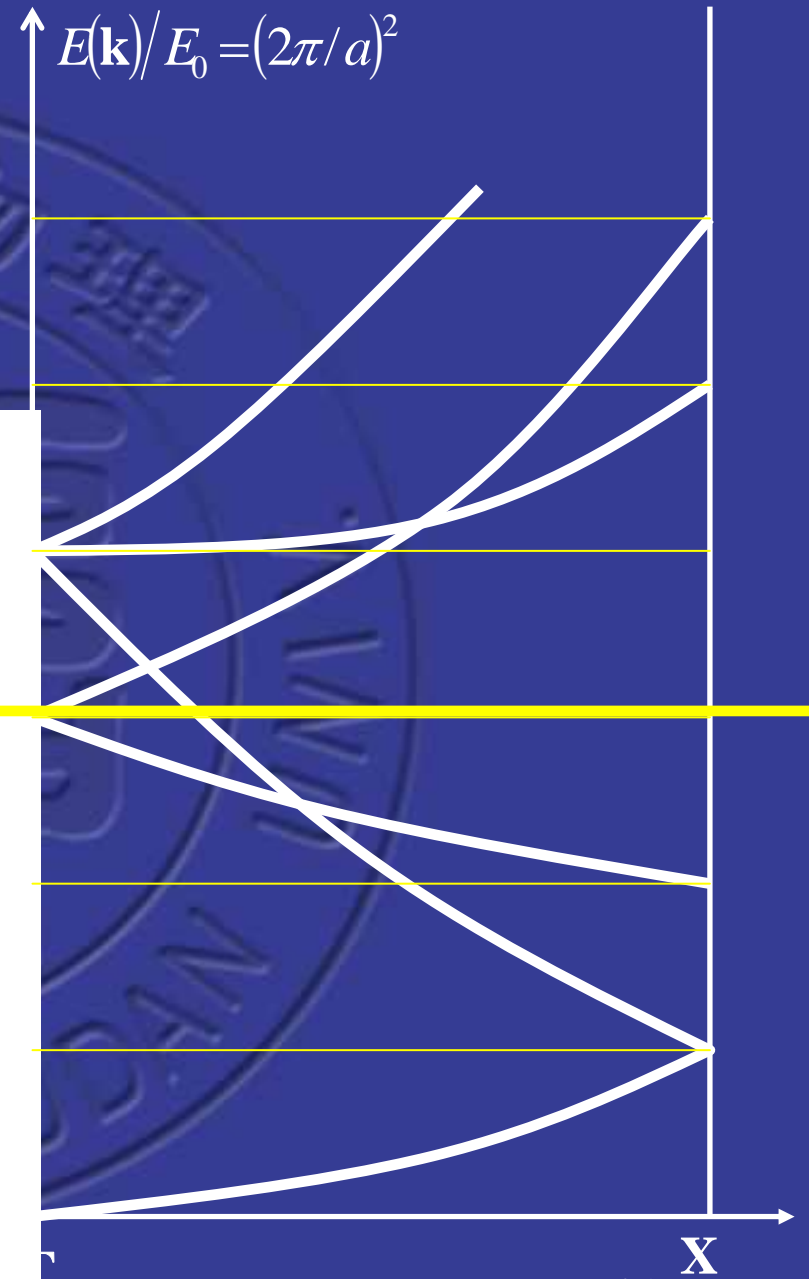
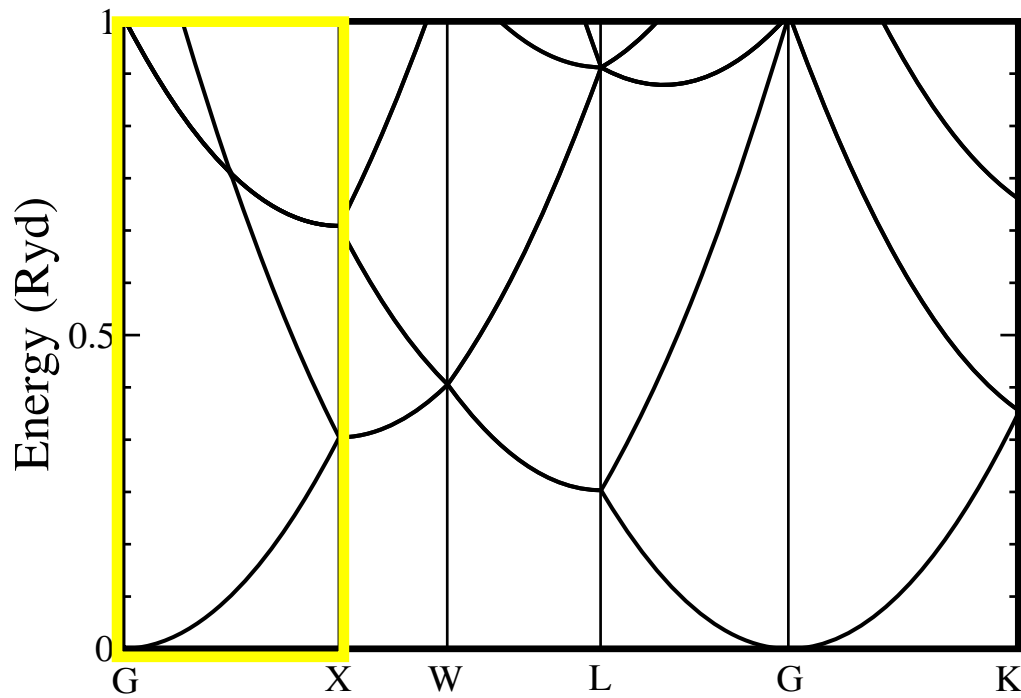




- fcc空晶格能帶

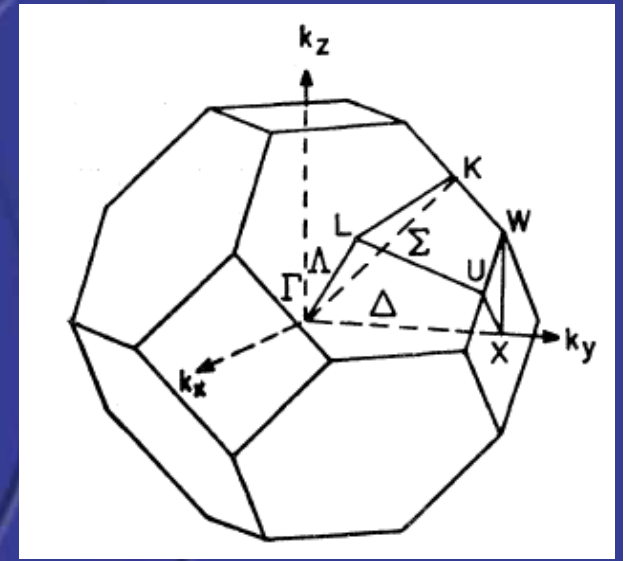
- \* L: (.5,.5,.5),  $\Gamma$ : (0,0,0),  
X: (1,0,0), K: (.75,.75,0),  
W: (1,.5,0)

free electron band structure in fcc

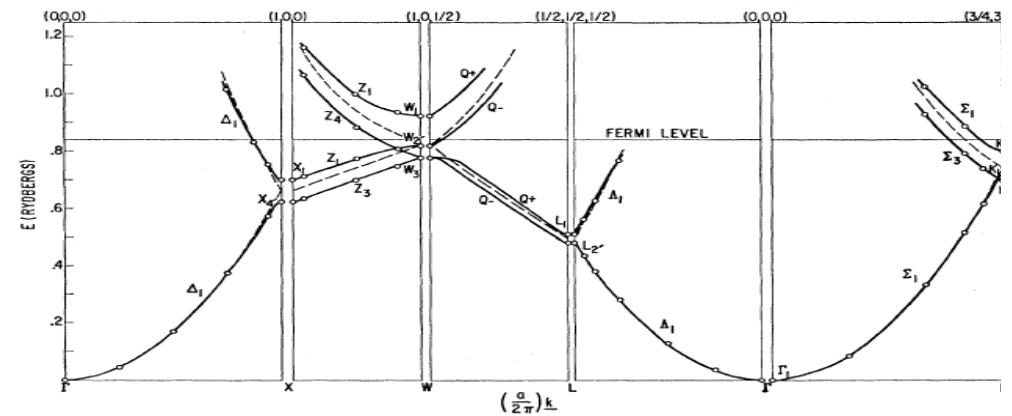
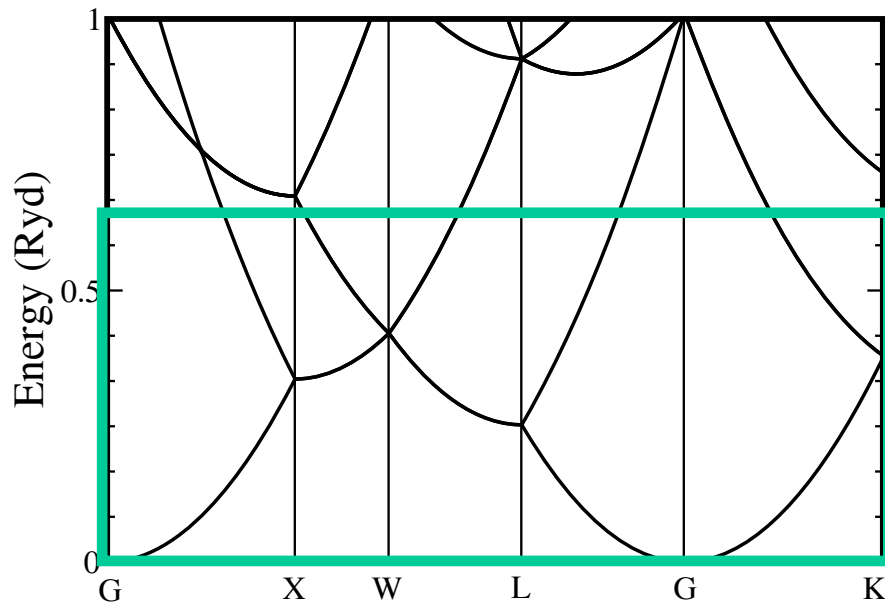


# 空晶格与实际晶体能带有何差别？

- 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： $\Gamma \sim X$ ，除了边界
  - \* 相差：在布里渊边界，简并的能带分裂了！

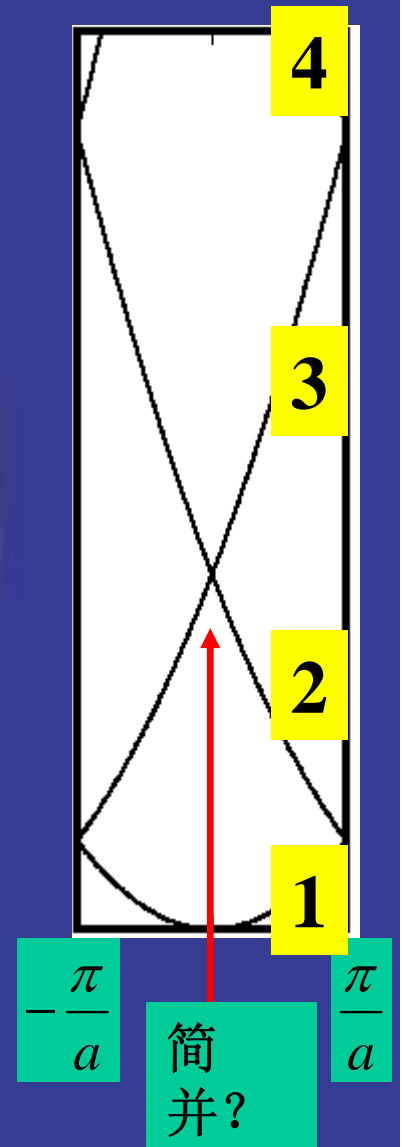


free electron band structure in fcc



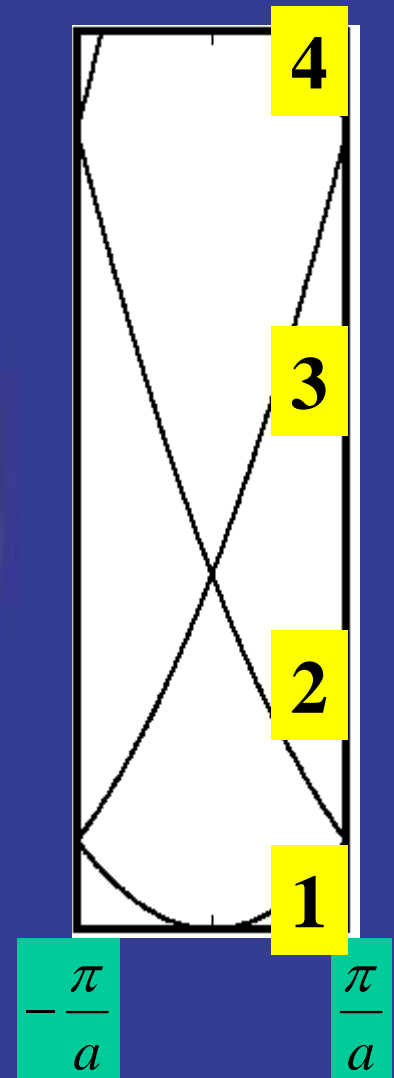
## 2、实际晶体——微扰法

- 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？



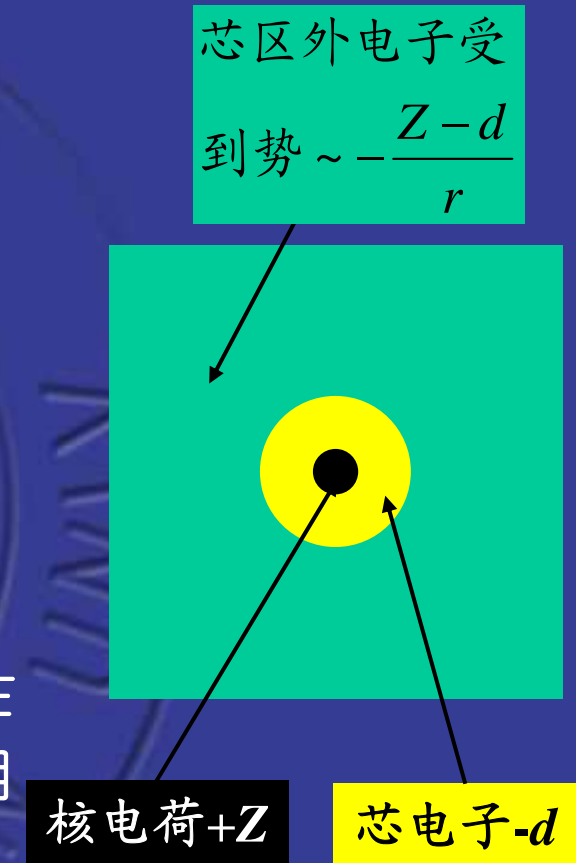
## 如 $V \neq 0$ ，B区边界会发生什么变化？

- 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

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

- $V(0)$ 是常数，可通过能量零点平移来消除
- Fourier系数

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

$$v(-n) = v^*(n)$$



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

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!

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

1st Brillouin zone



$$n\lambda = 2a$$

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

恰是Bragg 反射加强条件!

如果

$$k = n\pi / a$$

$$k' = -n\pi / a$$

两态能量相同



简并



用简并微扰

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

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

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

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

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

令  $\Delta \rightarrow 0$

$$E = T_n \pm |\mathcal{V}(n)|$$

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

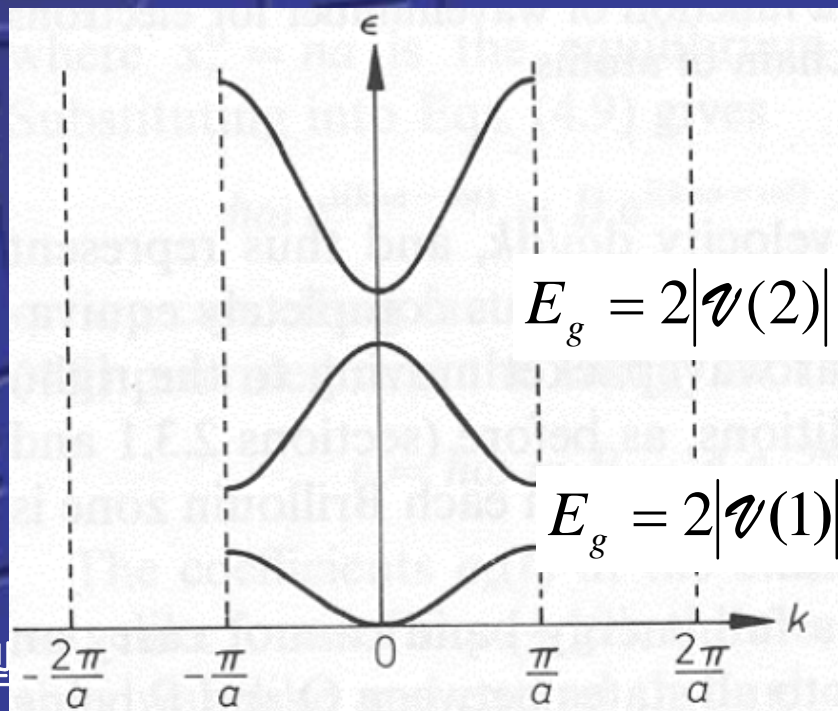
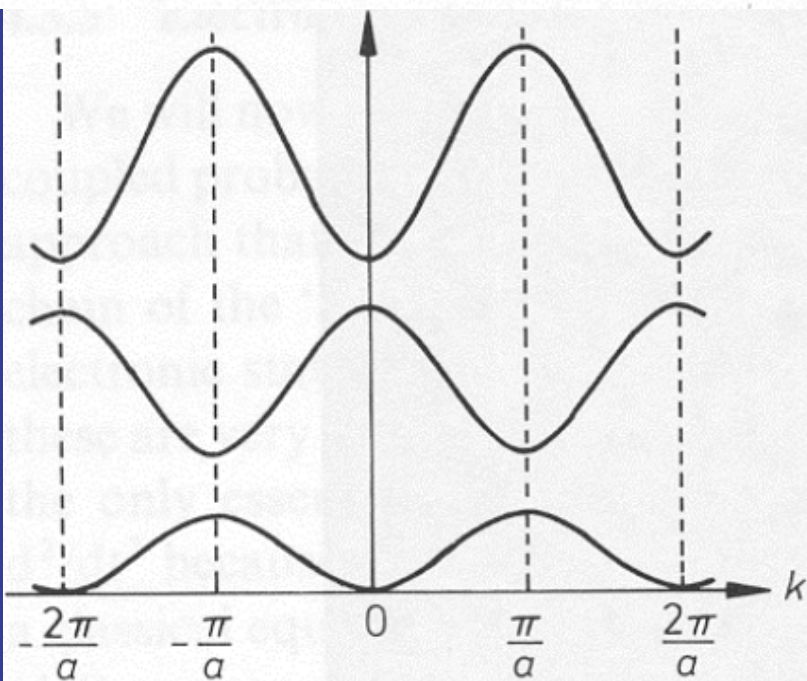
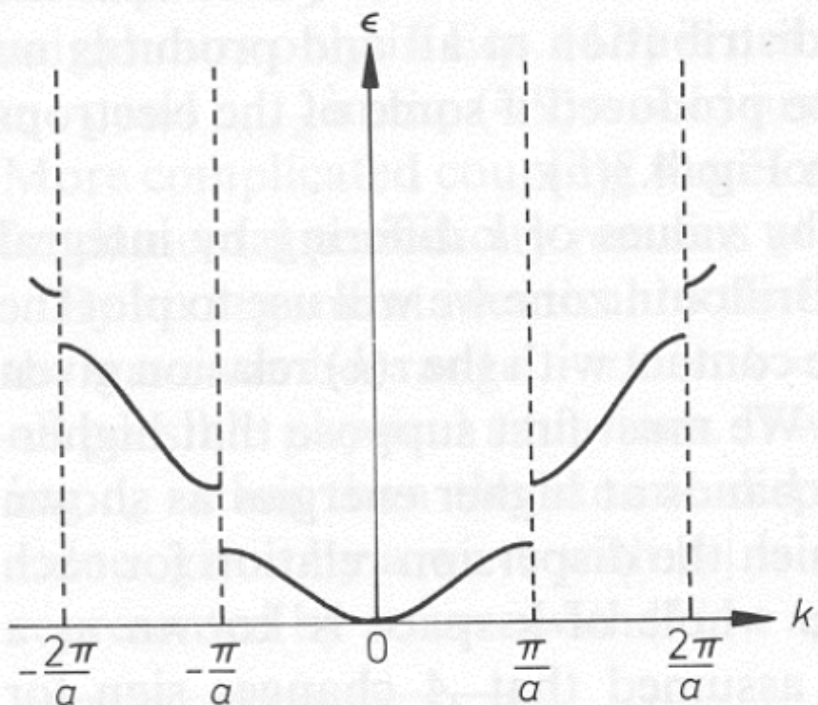
$$E_g = 2|\mathcal{V}(n)|$$

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？