

复习

- 电子模型
 - 自由电子
 - 原子/分子中电子
 - 晶体中电子
- 晶体中电子的能带
 - 能带的填充
 - 群速度、运动方程、有效质量
 - 空穴

能带理论：抽象概念和模型

	自由电子	原子中电子	分子中电子	晶体中电子
薛定谔方程中的势场	$V=0$	库伦势	多个库伦势	周期性库伦势
解法	计算求解	计算求解	原子轨道线性组合（或计算）	原子轨道线性组合（或计算）
解（波函数）	平面波、波包	束缚态：1s、2s、2p.....	分子轨道：成键、反键、非键	布洛赫波、波包
解（能量）	$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}$	E和量子数有关，不含 \mathbf{k}	E和节面的多少有关，可认为是“驻波”	E- \mathbf{k} 有较复杂的关系（能带），能带边缘可使用抛物线近似，有效质量 m^*
在力场中	$\mathbf{F} = m\mathbf{a}$	束缚态	束缚态	$\mathbf{F} \sim m^*\mathbf{a}$
在电磁波中	（散射）	散射、能级跃迁	散射、能级跃迁	散射、能级跃迁

复习：自由电子

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程，得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）：

$$v = \frac{d\omega}{dk}$$

- 3. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程并求解

复习：原子/分子中电子

- 如何求解电子状态？
 - 1. 解薛定谔方程（或利用原子轨道线性组合），得到波函数，同时得到能量的表达式（和主量子数等的关系）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用电子能级填充规律填充电子
- 3. 和光子（电磁波）作用，利用能量守恒求解

复习：晶体中电子

- 如何求解电子状态？

- 1. 解薛定谔方程（或利用原子轨道线性组合），得到波函数，同时得到能量-波矢关系（色散关系）

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

- 2. 利用能量-波矢关系，算得群速度（波包速度）：

$$v = \frac{d\omega}{dk}$$

- 3. 在准经典近似下，利用群速度列出运动方程并求解
- 4. 和光子（电磁波）作用，利用能量守恒求解（第五章）

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例

- 1. 列薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad V = \sum_{\mathbf{R}} -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{x} - \mathbf{R}|}$$

\mathbf{R} 取遍所有正格矢

- 2. 利用原子轨道线性组合，得到波函数，近似满足薛定谔方程

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

归一化系数
“波形”式线性组合
原子轨道

$$k = \frac{2m\pi}{Na}$$

$$m = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

- 3. 求其平均能量

$$\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV \sim \int \psi(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi(\mathbf{x}) dV \quad (\hat{H}\psi \sim \hat{E}\psi)$$

紧束缚模型怎么建立？

- 以一维氢晶体为例
 - 3. 求其平均能量，是波矢的函数

$$\begin{aligned}\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &\sim \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\ &= E_{1s} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}} \\ &= E_{1s} - 2T \cos ka\end{aligned}$$

- 4. 求群速度

$$v = \frac{d\omega}{dk} \sim \frac{2Ta}{\hbar} \sin ka$$

- 5. 列出运动方程，即可求解

$$\mathbf{F} = \frac{\hbar d\mathbf{k}}{dt}$$

复习：晶体中电子

- 能带的填充
 - 半满：导体；全满/全空：非导体
 - 半导体通常填充至能带底或能带顶
- 能带的抛物线近似和有效质量
 - 在能带底和能带顶做泰勒展开保留到二阶项
 - 例：一维氢晶体的紧束缚模型， $E = \hbar\omega \sim E_0 - 2T \cos ka = E_0 - 2T + T(ka)^2 = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m^*$
- 态密度的概念：单位能量中的状态数
- 空穴的概念
 - 本质是为了规避负（有效）质量的电子

三维立方氢晶体的能带

将紧束缚近似推广到三维立方氢晶体（晶格常数 a ），依然有

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R})$$

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2m_1\pi}{Na}, \frac{2m_2\pi}{Na}, \frac{2m_3\pi}{Na} \right) \quad m_1, m_2, m_3 = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} \quad \text{N为每个方向的原子数}$$

能量为

$$\begin{aligned} \int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int \psi_{1s}(\mathbf{x})^* \hat{H} \psi_{1s}(\mathbf{x} - \mathbf{R}) dV \\ &= E_{1s} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1} - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2} \\ &\quad - T e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} - T e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_3} \\ &= E_{1s} - 2T (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \\ \text{能带底} \quad &= E_{1s} - 6T + T(k_x a)^2 + T(k_y a)^2 + T(k_z a)^2 \\ &\quad + O(k^4) \\ &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + O(k^4) \end{aligned}$$

三维立方氢晶体的能带

$$\int \psi(\mathbf{x}, t)^* \hat{E} \psi(\mathbf{x}, t) dV = E_{1s} - 2T (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)$$

$$\begin{aligned} \text{能带底} &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} + O(k^4) \\ &= E_{1s} - 6T + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + O(k^4) \end{aligned}$$

此时依然有有效质量、空穴等概念; $\mathbf{F} \sim m^* \mathbf{a}$

态密度 (单位能量中波函数/电子态的数目 dZ/dE) 怎么算?

$$\mathbf{k} = \left(\frac{2m_1\pi}{Na}, \frac{2m_2\pi}{Na}, \frac{2m_3\pi}{Na} \right) \quad m_1, m_2, m_3 = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}$$

$$\text{波矢之间的间距: } \Delta k = \frac{2\pi}{Na}$$

$$\mathbf{k}\text{空间中单位体积含有的波函数 (电子态) 的数目: } \frac{dZ}{d\mathbf{k}^3} = \left(\frac{1}{\Delta k} \right)^3 = \left(\frac{Na}{2\pi} \right)^3$$

考虑自旋再乘以2

等能面

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m^*} + \text{常数} \quad \text{不妨令常数等于 } E_c, \text{ 即带底能量}$$

对于确定的E, 对应的 \mathbf{k} 称为等能面 $|\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\hbar}$

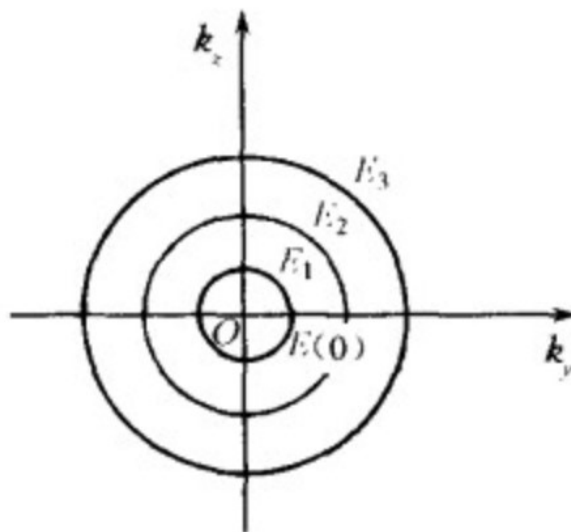


图 1-19 \mathbf{k} 空间球形等能面平面示意图

E到E+dE之间可取的波矢有多少个?

三维立方氢晶体的能带

E到E+dE之间可取的波矢有多少个？

E到E+dE之间的体积是等能面包围的体积相减，即 $4\pi/3 [(k+dk)^3 - k^3] = 4\pi k^2 dk$

k空间中单位体积含有 $\frac{dZ}{d\mathbf{k}^3} = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3$ 个状态（考虑自旋）

因此
$$dZ = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 4\pi k^2 dk$$

态密度（状态密度、能态密度、Density of States/DOS）：
单位能量中波函数（电子态）的数目

$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = 2 \left(\frac{Na}{2\pi}\right)^3 4\pi \frac{2m^*(E - E_c)}{\hbar^2} \frac{m^*}{\hbar \sqrt{2m^*(E - E_c)}} = \frac{(Na)^3 m^* \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

$$k = |\mathbf{k}| = \frac{\sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\hbar} \quad \frac{dE}{dk} = \frac{d}{dk} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2}{m^*} k = \frac{\hbar \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{m^*}$$

态密度和维数

态密度（状态密度、能态密度、Density of States/DOS）：
单位能量中波函数（电子态）的数目

三维
$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} = \frac{(Na)^3 m^* \sqrt{2m^*(E - E_c)}}{\pi^2 \hbar^3}$$

一维
$$\text{DOS} = \frac{dZ}{dE} \frac{Na}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{m^*}{2(E - E_c)}}$$

注意和E的关系

二维情况如何？（见习题）

习题

- 1. (a)硅的布里渊区[111]方向边界叫做L点，求L点的位置。(b)考虑一个自由电子，其波矢量恰好位于L点，求其能量。
- 2. 考虑一个自由电子，要求其波矢量分布（展宽）小于硅布里渊区大小的千分之一。此时，其位置的不确定性是多少？

习题

- 3. 试求氢原子Balmer谱线 ($n>2$ 跃迁到 $n=2$) 中红线、蓝线和波长最长的紫线的波长。
- 4. He^+ 离子中1s、2s、2p轨道能量分别各是多少？
- 5. 考虑一维晶体紧束缚模型。 H_N 、 Li_N 、 Na_N 三种晶体中，哪一种能带展宽较大？哪一种能带有效质量较大？说明理由。
- 6. 考虑一维H晶体紧束缚模型。施加外电场 \mathbf{E} ，不考虑散射，一个电子由带顶运动到带底需要多长时间？

习题

- 7. 求二维（简单正方晶格）H晶体紧束缚模型的能带 $E(\mathbf{k})$ 和态密度。
- 8. 三维简单立方H晶体（原胞仅含一个原子）晶格常数为0.5 nm，最近邻 $T = 1 \text{ eV}$ 。采用紧束缚模型。求：布里渊区大小；能带表达式；带顶/带底有效质量；要求电子波矢量分布（展宽）小于布里渊区大小的千分之一时，电子位置的不确定性。

阅读材料（非作业）

- 如何利用紧束缚理论计算硅的能带？
- <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/cinquanta.pdf>
- 如果学有余力，不妨学习学习