C3-2 周期性势阱和能带

课程回顾

- 晶体结构和布洛赫波

a. 固体根据结构不同可以分为晶体、非晶体、准晶体三大类。晶体中的分子或原子按一定的周期性排列，具有长程有序性。晶体的旋转对称轴在数学上只有$n = 1, 2, 3, 4, 6$五种。由此衍生出准晶的概念。准晶只有长程取向性，而无周期性。

b. 晶体的原子几何排列方式称为晶格点阵，最小重复性体积单元称为初基原胞。

c. 晶体中等同点的排列称之为布拉菲点阵，可由晶格矢量 $\vec{\boldsymbol{R}} = u\vec{\boldsymbol{a}}_1 + v\vec{\boldsymbol{a}}_2 + w\vec{\boldsymbol{a}}_3$ 来定义。晶体的对称性可以将布拉菲点阵分为7个晶系，14种点阵结构。其中立方晶系的对称性最强，很多半导体材料的晶体结构属于立方晶系。

d. 通过晶格中任意两个格点连一条直线称为晶列。晶列的取向称为晶向。在晶格中，通过任意三个不在同一直线上的格点作一平面，称为晶面。

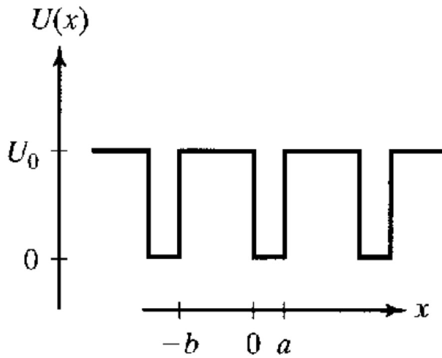
e. 由倒格子基矢所定义的点阵 $\vec{\boldsymbol{G}} = u\vec{\boldsymbol{b}}_1 + v\vec{\boldsymbol{b}}_2 + w\vec{\boldsymbol{b}}_3$ 所在的空间称为倒易空间。倒易空间的Wigner-Seitz原胞称为第一布里渊区。

f. 在单电子近似下，由晶格平移对称性可得出布洛赫定理 $\psi_k(x) = e^{ikx}u_k(x)$。

克龙尼格-朋奈模型（K-P model）

晶体内的周期性势场 $V(r)$ 极其复杂，必须简化，方能求解 H 的本征方程。模型正确与否取决于结果能在多大程度上说明问题。Kronig-Penney模型（方型势阱）虽简单，但可揭示晶体中电子能量图像的主要特征：能带。

(a)



(b)

- 一维K-P模型假定的有限深势阱周期性排列
- 在一个周期 a 的范围内，势场 $V(x)$ 可表示为

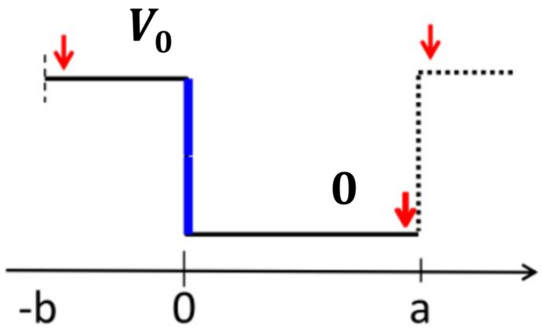
$$V(x)=\begin{cases}0\ , & 0<x<a\\ V_0, & -b\le x\le 0\end{cases}$$

其中 $b+a=p$ 为原子间距。

- $V(x)$ 具有周期性 $V(x)=V(x+np)$。

求解本征方程

分别列出两个区域的本征方程：



$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+0\right)\psi_a(x)=E\psi_a(x) \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi_a}{\mathrm{d}x^2}+\alpha^2\psi_a=0 \qquad \alpha=\sqrt{2mE/\hbar^2}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V_0\right)\psi_b(x)=E\psi_b(x) \Rightarrow \frac{\mathrm{d}^2\psi_a}{\mathrm{d}x^2}+\beta^2\psi_a=0 \qquad \beta=\begin{cases}\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar^2 & E>V_0\\ \sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar^2 & E<V_0\end{cases}$$

试探解

$$\psi_a(x)=A_a\sin\alpha x+B_a\cos\alpha x$$

$$\psi_b(x)=A_b\sin\beta x+B_b\cos\beta x$$

连续性条件

$$\psi_a(0)=\psi_b(0) \qquad B_a=B_b$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi_a}{\mathrm{d}x}\right|_0=\left.\frac{\mathrm{d}\psi_b}{\mathrm{d}x}\right|_0 \qquad \alpha A_a=\beta A_b$$

$$\psi_a(a)=\psi_b(-b)*e^{ikp} \qquad A_a\sin\alpha a+B_a\cos\alpha a=e^{ikp}*(-A_b\sin\beta b+B_b\cos\beta b)$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}\psi_a}{\mathrm{d}x}\right|_a=\left.\frac{\mathrm{d}\psi_b}{\mathrm{d}x}\right|_b*e^{ikp} \qquad \alpha A_a\sin\alpha a-\alpha B_a\cos\alpha a=e^{ikp}*(\beta A_b\cos\beta b-\beta B_b\sin\beta b)$$

$$\psi_k(x+p)=e^{ikp}\psi_k(x)$$

系数行列式=0

$B_a = B_b$

$\alpha A_a = \beta A_b$

$A_a \sin\alpha a + B_a \cos\alpha a =$
$e^{ikp} * (-A_b \sin\beta b + B_b \cos\beta b)$

$\alpha A_a \sin\alpha a - \alpha B_a \cos\alpha a =$
$e^{ikp} * (\beta A_b \cos\beta b - \beta B_b \sin\beta b)$

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ \alpha & 0 & -\beta & 0 \\ \sin\alpha a & \cos\alpha a & e^{ikp} * \sin\beta b & -e^{ikp} * \cos\beta b \\ \alpha\sin\alpha a & -\alpha\cos\alpha a & -e^{ikp} * \beta\cos\beta b & e^{ikp} * \beta\sin\beta b \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_a \\ B_a \\ A_b \\ B_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$-\frac{\beta^2 + \alpha^2}{2\alpha\beta} \sin\alpha a \sin\beta b + \cos\alpha a \cos\beta b = \cos kp$$

$$\frac{1 - 2\xi}{2\sqrt{\xi(1-\xi)}} \sin\alpha_0 a\sqrt{\xi} \sinh\alpha_0 b\sqrt{1-\xi} + \cos\alpha_0 a\sqrt{\xi} \cosh\alpha_0 b\sqrt{1-\xi} = \cos kp \qquad E < V_0$$

$$\frac{1 - 2\xi}{2\sqrt{\xi(-1+\xi)}} \sin\alpha_0 a\sqrt{\xi} \sin\alpha_0 b\sqrt{-1+\xi} + \cos\alpha_0 a\sqrt{\xi} \cos\alpha_0 b\sqrt{-1+\xi} = \cos kp \qquad E > V_0$$

$\xi \equiv E/V_0$

$\alpha_0 \equiv \sqrt{2mV_0/\hbar^2}$

k取值连续 v.s. 能量取值域

假设晶格无穷长，k是实数，连续取值。下式右边在±1内连续取值。

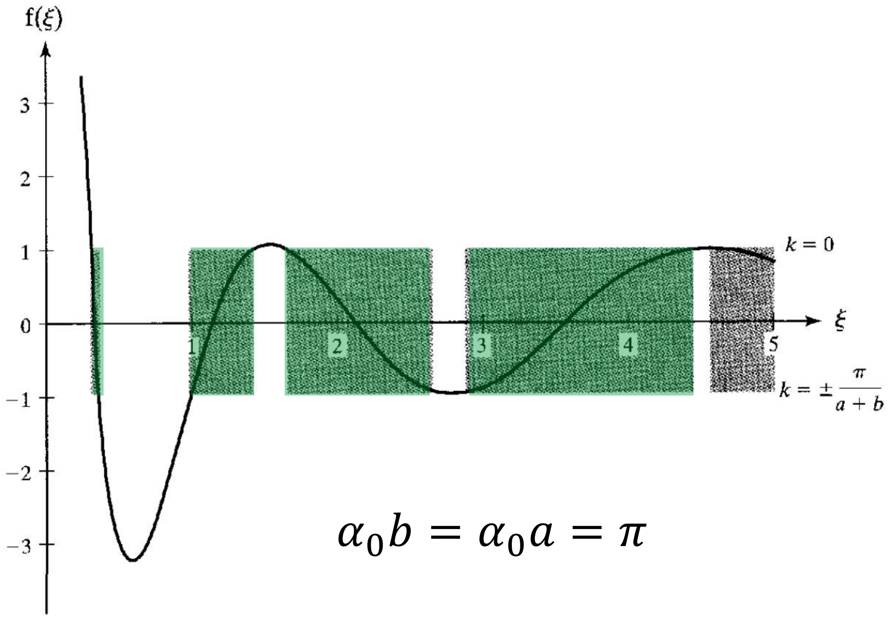
$f(\xi)$

$$\frac{1-2\xi}{2\sqrt{\xi(1-\xi)}}\sin\alpha_0 a\sqrt{\xi}\sinh\alpha_0 b\sqrt{1-\xi}+\cos\alpha_0 a\sqrt{\xi}\cosh\alpha_0 b\sqrt{1-\xi}=\cos kp \qquad E<V_0$$

$$\frac{1-2\xi}{2\sqrt{\xi(-1+\xi)}}\sin\alpha_0 a\sqrt{\xi}\sin\alpha_0 b\sqrt{-1+\xi}+\cos\alpha_0 a\sqrt{\xi}\cos\alpha_0 b\sqrt{-1+\xi}=\cos kp \qquad E>V_0$$

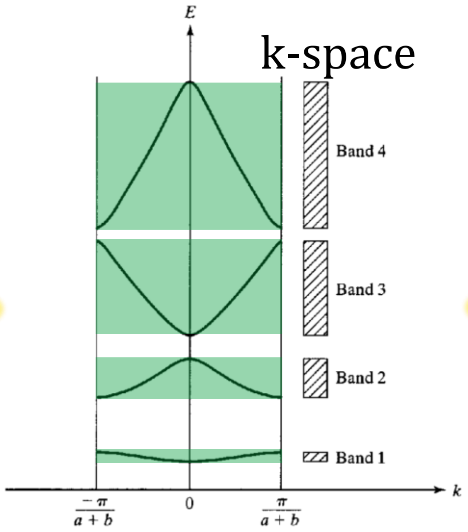
$$\xi\equiv E/V_0$$

$$\alpha_0\equiv\sqrt{2mV_0/\hbar^2}$$

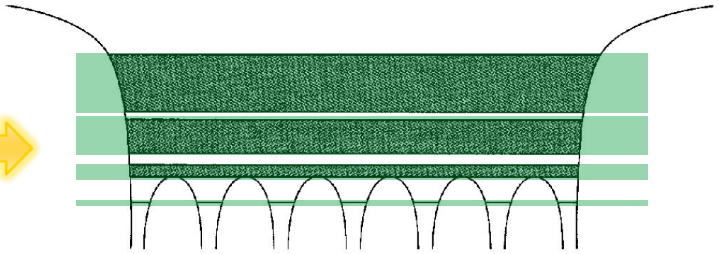


$$\alpha_0 b=\alpha_0 a=\pi$$

k-space



real-space

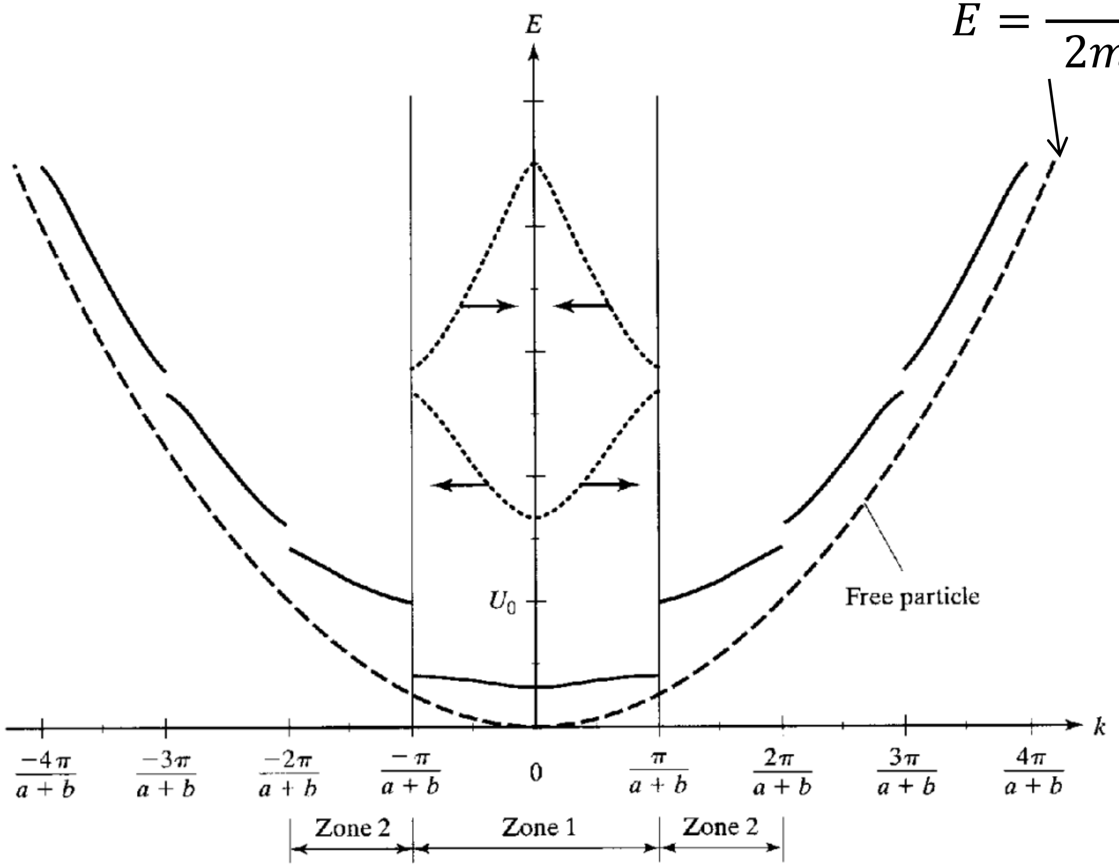


色散关系和布里渊区

由 $f(\xi) = \cos kp$ 可得E-k关系。

自由电子色散关系

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$



色散关系曲线的特点：

- 分段连续，低能分裂大；
- 左右对称；
- E 存在禁带和允带；能带；
- k具有明确的物理意义，$k\hbar$被称作晶格动量。
- 高能端逐渐逼近自由电子（E&k）

动量离散化（有界条件）

若一维晶体的长为 $L = N\text{p}$，利用波恩-卡门周期性边界条件：

$$\psi(x) = \psi(x + L)$$

由布洛赫定理，可得 $$\psi(x + L) = e^{ik(x+L)}u(x + L) = e^{ikL}\psi(x)$$

因而有 $$e^{ikL} = 1 \qquad k = \frac{2n\pi}{L}, n = 0, \pm 1, \pm 2$$

可见，k 只能取分立的量子化值，一个 k 值对应一个量子态 $\psi_k(x)$。

考察第一布里渊区 $-\pi/\text{p} \leq k \leq \pi/\text{p}$ 有： $-N/2 \leq n \leq N/2$

其中，N 为一维晶体的原子总数，也是允许存在的k值的总数，量非常大，因而能级非常密，构成能带。对三维的情况，上述能带结论同样成立。能带的出现，是晶体不同于孤立原子的主要特征。

能带理论

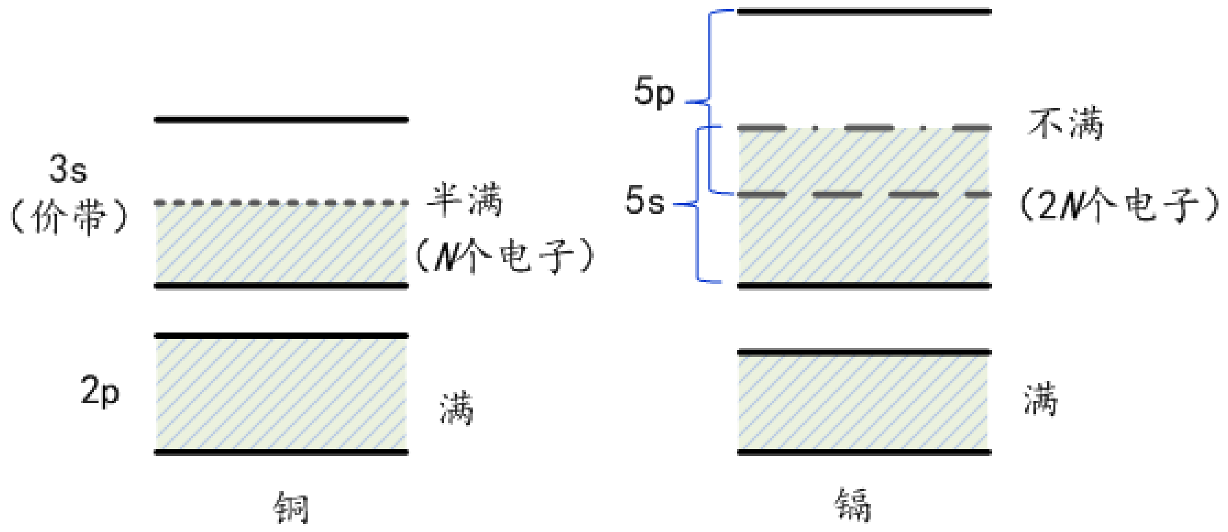
- 通过前面简单模型讨论可知，N个孤立原子组成晶体后，原先孤立的能级 E_{nl} 分裂成能带，E_{nl} 能带与 E_{nl} 能级可对应。

- 但在实际当中，由于n, l 取值不同的电子波函数互相交叠，不同能级分裂出来的能带会重新组合成为一些新的能带，这些能带与原先的能级并无一一对应的关系，称为轨道杂化。

- 固体能带理论研究不断深入，已有许多计算理论用于能带的计算，对新材料、新特性的发现有重要意义。

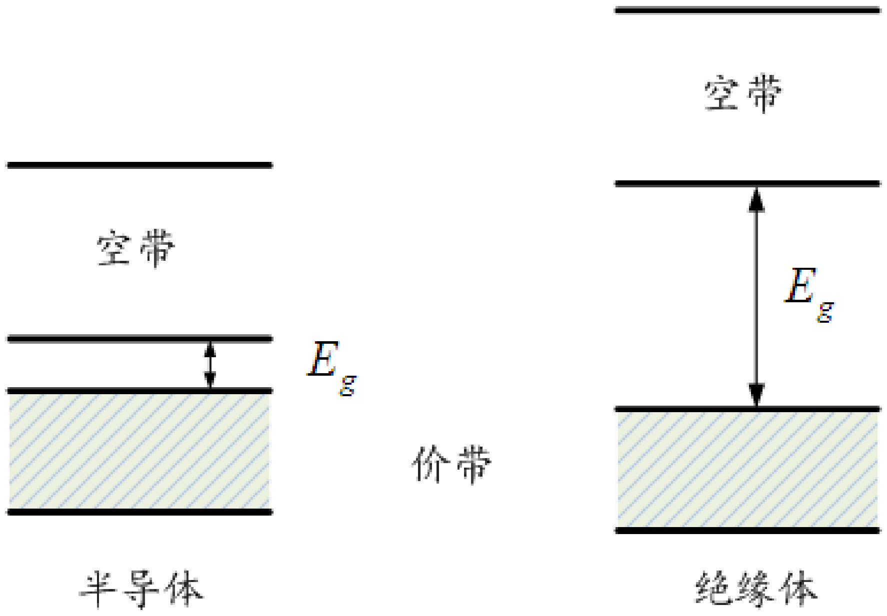
- 用能带理论可以解释为什么固体有导体、绝缘体和半导体的区别。晶体中电子的填充，按照能量最小原则，从最低能带开始填充电子，能带内每个能级可以填充自旋相反的两个电子，由低至高按顺序填充相邻更高的能级。

能带的填充



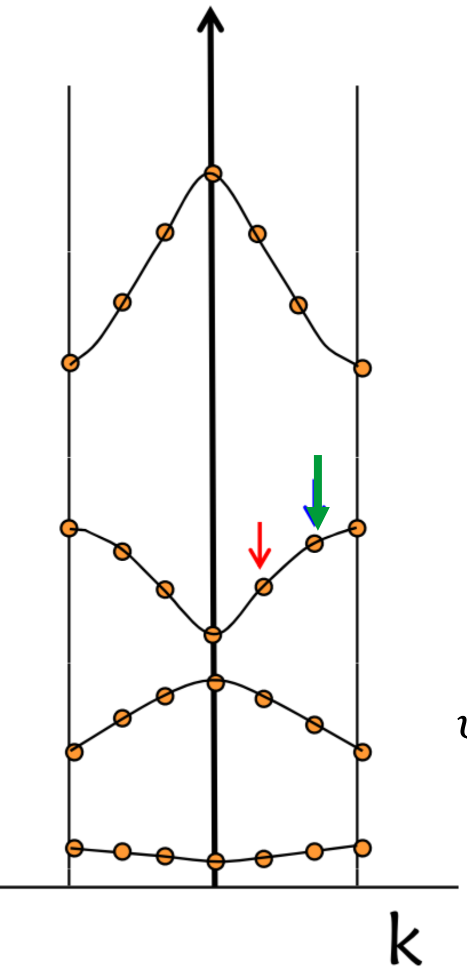
- 满带：能带内每个能级都被两个电子填满。满带电子不形成宏观电流，不论有无外电场（击穿的情况除外）。
- 价带：由价电子能级分裂而来，可能是满带，也可能未被填满。
- 空带：能带上的每个能级都没有电子。
- 导带：远未填满电子的能带。在导带中，电子在外电场作用下形成宏观电流。
- 铜晶体：价带半满，成为导带，所以铜是良导体。
- 镉晶体：价带5s被填满，但是5s带和5p带有交叠，5p带未满，所以镉也是导体。

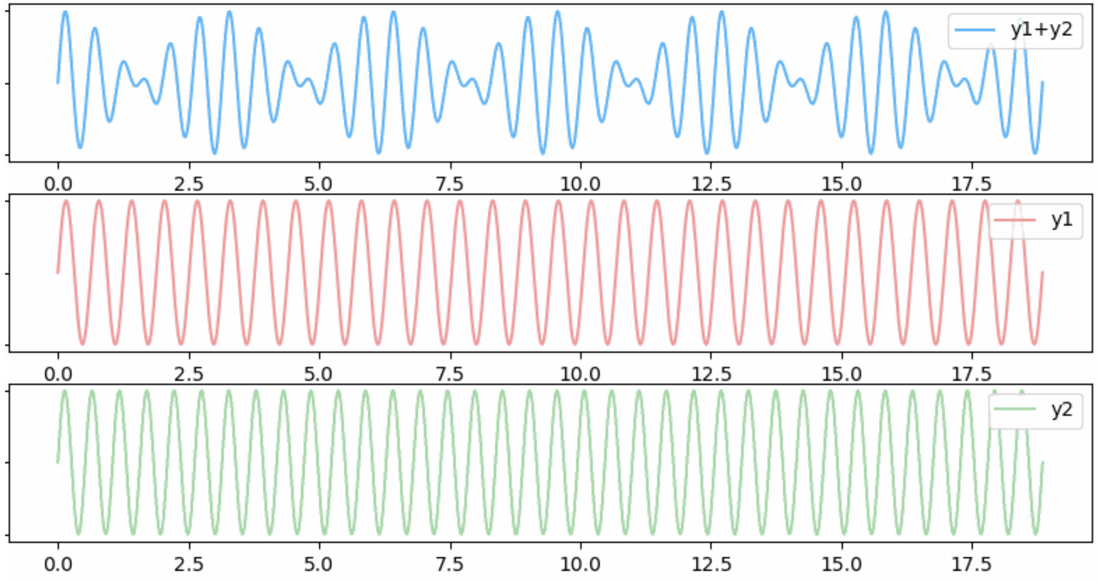
金属、绝缘体和半导体



- 金属：价带有大量电子未被填满，或者价带与上部能带交叠。
- 绝缘体：最后被填充的能带（价带）恰好被全部充满，并且价带与上部能带间有较宽的禁带。
- 半导体：能带形式上与绝缘体相似，但是禁带较窄，价带电子容易从外部环境中获取能量跃迁到上部能带，形成导带，从而能在外电场中形成电流。但跟导体相比，导带电子的浓度较低，导电性能比导体差。

电子的运动和波包





$$v_g = \frac{\Delta E}{\Delta k \hbar}$$ 群速度、波包的传播速度

$$\frac{\mathrm{d}v_g}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\Delta E}{\Delta k \hbar} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}k}\frac{\Delta E}{\Delta k}\frac{\mathrm{d}k\hbar}{\mathrm{d}t} = \frac{F}{m^*}$$

有效质量

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{d^2E}{dk^2}$$

$$\psi(x,t) = Ae^{ikx - i\frac{E}{\hbar t}} + Ae^{ik'x - i\frac{E'}{\hbar t}} = Ae^{ikx - i\frac{E}{\hbar t}}\left(1 + e^{i\Delta kx - i\Delta E/\hbar t}\right)$$

周期性边界条件的数值处理

$$\boldsymbol{H}|\psi\rangle = \begin{bmatrix} 2\chi_0+V_1 & -\chi_0 & 0 & \cdots & 0 & \boldsymbol{-\chi_0 e^{ikp}} \\ -\chi_0 & 2\chi_0+V_2 & -\chi_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -\chi_0 & 2\chi_0+V_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 2\chi_0+V_{N-1} & -\chi_0 \\ \boldsymbol{-\chi_0 e^{-ikp}} & 0 & 0 & \cdots & -\chi_0 & 2\chi_0+V_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \cdots \\ \varphi_{N-1} \\ \varphi_N \end{bmatrix} \mathrm{e}$$

$$H\varphi_1 = -\chi_0 \cdot \left(\boldsymbol{e^{ikp}}\varphi_N - 2\varphi_1 + \varphi_2\right) + V_1$$

$$H\varphi_N = -\chi_0 \cdot \left(\varphi_{N-1} - 2\varphi_N + \boldsymbol{e^{-ikp}}\varphi_1\right) + V_N$$

周期性边界条件

参考文献

- 周期性势场下的克龙尼格-朋奈模型主要参考：
  - 仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第7-3小节的内容。

- 感兴趣其他几种能带理论简易模型的同学可以参考
  - δ势垒方法。教材David J. Griffiths, and Darrell F. Schroeter, Introduction to Quantum Mechanics (3rd Edition), Cambridge University Press (2018). 第5.3.2小节。
  - 微扰论方法。仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第7-4小节的内容。
  - 紧束缚近似模型。仲顺安等，理论物理导论（第3版），北京理工大学出版社。第7-5小节的内容。