

四川师范大学本科毕业论文

$k \cdot p$ 模型的有效哈密顿量的构建——以硅的三  
带哈密顿量为例

学生姓名	杨源圆
院系名称	物理与电子工程学院
专业名称	物理学
班 级	2019 级 2 班
学 号	2019070240
指导教师	程才
完成时间	2023 年 5 月 20 日

# $k \cdot p$ 模型的有效哈密顿量的构建——以硅的三带哈密顿量为例

物理学专业

学生姓名：杨源圆 指导教师：程才

**摘要：** $k \cdot p$  模型是目前研究固体的电子态，了解固体性质的理论基础之一，是求解布里渊区中高对称点附近能带结构最简便的方法，是得到带边附近的能带色散关系和有效质量的解析表达式的方法。它把电子的动量看作准动量，把极值点处的函数作为零级近似，将在哈密顿量中得到  $k \cdot p$  项并将其看作微扰，再进一步扩展至整个布里渊区。

硅是一种间接带隙半导体，其性质主要依赖杂质、光照、温度、压力等因素。本论文运用  $k \cdot p$  模型重复硅的 DKK 三带有效哈密顿量，由此说明了硅的晶格周期势是产生带隙的原因，并且将有效哈密顿量带入薛定谔方程的解，可以确定能量本征值和本征函数、色散关系和电子态密度的解析表达。同时，可以计算具有金刚石结构的第IV主族元素 Si 和 Ge 的能带结构，根据价带顶和导带底，可以分析晶体的带隙宽度和高对称点  $\Gamma$ 、S、K、W、U 点附近能带对称性关系。

**关键词：** $k \cdot p$  模型 三带哈密顿量 第一性原理计算

# Construction of an effective Hamiltonian for $k \cdot p$ model -- a case study of the three-band Hamiltonian of silicon

**Specialty:** Physics

**Undergraduate:** Yuanyuan Yang **Supervisor:** Cai Cheng

**Abstract:** The  $k \cdot p$  model—being able study is the theoretical basis that is currently studying the electronic state in solids, indicating one of the most important theoretical foundations of solid nature. Besides, it is the easiest method to solve the band structure near high symmetry points in the Brillouin Zone, and it is a method to obtain the analytical expression of the band dispersion relationship and effective mass near the band edge. It regards the momentum of an electron as a quasi-momentum, the function at the extreme point as a zero-order approximation, and the term used in the Hamiltonian as a perturbation, which is further extended to the entire Brillouin Zone. It treats the momentum of an electron as a quasi-momentum, takes the function at the extreme point as a zero-order approximation, and treats the term  $k \cdot p$  in the Hamiltonian as a perturbation, which is further extended to the entire Brillouin Zone.

Silicon is an indirect bandgap semiconductor, and its properties mainly depend on factors such as impurities, light, temperature, and pressure. In this paper, the DKK three-band effective Hamiltonian of silicon is used to repeat the model, which explains that the lattice periodic potential of silicon is the reason for the band gap. The effective Hamiltonian is introduced into the solution of the Schrodinger equation to determine the analytical expression of energy eigenvalue and eigenfunction, dispersion relation, and electronic density of state. At the same time, the energy band structure of Si and Ge, the fourth main group elements with diamond structure, can be calculated according to the top of the valence band and the bottom of the conduction band, it is possible to analyze the relationship between the bandgap width of crystals and the energy band symmetry near high symmetry points. It is possible to analyze the relationship between the bandgap width of crystals and the energy band symmetry near high symmetry points  $\Gamma$ , S, K, W, and U points.

**Key words:**  $k \cdot p$  method DKK Hamiltonian First Principle method

# 目录

1 绪论.....	1
1.1 $k \cdot p$ 模型背景.....	1
1.2 方法处理.....	2
2 理论部分 .....	3
2.1 布洛赫定理与能带理论.....	3
2.1.1 周期性系统中的布洛赫定理.....	3
2.1.2 周期性系统中的能带理论.....	3
2.2 $k \cdot p$ 模型的中心思想 .....	4
2.2.1 带边有效质量.....	4
2.2.2 轻空穴和重空穴 .....	6
2.3 哈密顿量的三带模型 .....	7
2.4 $O_h$ 群的 48 种对称操作 .....	11
3 材料计算 .....	14
3.1 VASP 软件参数设置 .....	14
3.2 Diamond 能带结构 .....	16
3.3 Si 能带结构 .....	17
3.4 Ge 能带结构 .....	18
4 总结与展望.....	19
参考文献.....	20
附录 .....	22
致谢 .....	26

# $k \cdot p$ 模型的有效哈密顿的构建——以硅的三带哈密顿量为例

## 1 绪论

### 1.1 $k \cdot p$ 模型背景

$k \cdot p$  模型是一种在固体物理中用于计算电子能带结构的方法。它是利用等效质量近似和布洛赫理论来计算能带的。该方法最初由 Luttinger 和 Kohn 在 1955 年提出，被广泛应用于半导体物理、量子力学和凝聚态物理等领域的研究。在半导体器件设计中， $k \cdot p$  模型可以用于计算带隙和电子结构之类的物理量。

实验背景方面，该方法主要在计算材料科学领域得到了应用。其中典型的例子是在设计新型半导体材料器件方面，在  $k \cdot p$  方法中，整个布里渊区的能带结构可以从中心能隙和光跃迁矩阵元外推出来。因此， $k \cdot p$  方法十分便于解释光谱。例如可以使用  $k \cdot p$  模型计算材料的能带结构，以此来评估其电子输运性质，以确定材料的潜在应用。在这个过程中，实验数据和计算结果相互印证，从而让我们对材料的理解和预测更深刻。

自上个世纪五六十年代以来，E. O. Kane 和 J. M. Luttinger 等人基于群论知识，建立了 Kohn-Luttinger model<sup>[1]</sup> 和 Kane model<sup>[2]</sup> 用于半导体材料研究。由此，一套成熟的  $k \cdot p$  方法产生了，即在高对称操作的限制下，这些晶格的  $k \cdot p$  哈密顿量形式是固定且特殊的。对于不同的空间群所对应的晶格，不同的多带  $k \cdot p$  模型被研究者们给出，但是，这些方法操作特别复杂，还需要结合手动推导，很容易有错误发生。

在过去的二十年里，随着二维材料和拓扑材料的发展，我们研究这些材料的性质时，常常选用标准工具—— $k \cdot p$  建模。在这些材料中，几个带的极值或者简并点的物理响应主要由于周围的电子态决定，故而，我们认为最合适描述它们的是  $k \cdot p$  模型。例如，石墨烯的许多奇特性质可以在使用  $k \cdot p$  模型后，于得到的二维狄拉克模型<sup>[3]</sup> 中理解。当我们想要搭建二维半导体的时候，可以使用  $k \cdot p$  模型，例如，对于过渡金属双卤化合物和 IV 或 V 族元素的单原子层，去获得能带反转的拓扑物性，如 HgTe 量子阱；去描述拓扑半金属的节点，如 Weyl/Dirac 点<sup>[4-7]</sup>、三态点<sup>[8-9]</sup> 以及各种节点环或者表面<sup>[10-14]</sup>。

近年来，一些自动化求解体系的  $k \cdot p$  哈密顿量的程序包也不断地涌现出来，例如，kdot\_symmetry, Qsymm, MagneticKP 等等，它们的出现极大地方便了研究者去探索各种材料的物理性质。比如，可以通过结合 Qsymm 程序来计算常见的半导体  $k \cdot p$  哈密顿量。

## 1.2 方法处理

在凝聚态物理的研究中，研究的重点一直是体系的哈密顿量，想要更深刻的理解和计算材料的各种性质，掌握材料的哈密顿量尤其关键。我们已经有成熟的 TCAD 等 EDA 工具，体系的  $k \cdot p$  哈密顿量参数信息可以通过对理解和计算材料的各种性质中得到。原则上讲，有了体系的哈密顿量，就可以得到该材料的所有物理信息，例如带边有效质量，迁移率等。

在实际应用中，我们可以通过对称性约束条件来构造  $k \cdot p$  模型。在计算程序中，输入信息包含的内容有：扩展点  $K$  处的对称群和在目  $K$  点处的目标能带状态的对称信息。根据需要，将输出的模型扩展到指定的截止功率  $k$ 。目前，已经存在一些安装包，包括 `kdotp-symmetry`<sup>[15]</sup>、`Qsymm`<sup>[16]</sup>、`kdotp-generator`（基于 `kdotp-symmetry`）<sup>[17]</sup> 和 `Model-Hamiltonian`<sup>[18]</sup>。

它们可以构造  $k \cdot p$  哈密顿量。现已用 Python 编译出以上的所有包，并使用了类似的算法，即直接积分解算法（DDA）。在 DDA 方法中，把每个对称约束转换为一组线性方程，并用标准的线性代数方法求解这些方程的零空间。在经过所有的对称约束的操作之后，我们会得到一个零空间的集合。我们可以计算所有零空间的交集去得到的输出模型的哈密顿量，来达到它能够对所有的对称约束满足。

现在，已经有一种用 Wolfram 语言编写的改进的算法，在 Mathematica 软件的 `MagneticKP` 包中实现，这个算法也称为迭代化简算法（ISA）<sup>[19]</sup>，与 DDA 算法比较，ISA 让构造  $k \cdot p$  哈密顿量变得更简单。这种简化，随着对称群的大小、模型的维数和  $k$  的截止功率的增加，这种让计算变得更简化的改善也随之增加。

DDA 和 ISA 的主要的区别是得到零空间集合的交集的方法。依前文内容，DDA 采用直接积分解算法，非常耗费时间。与此相反，ISA 采用迭代方法，如此操作下获得两个算子的公共零空间的每一步，都在减少问题的大小。除了算法上的改进，`MagneticKP` 包中 Wolfram 语言的使用也有利于速度的提升，因为 Wolfram 语言对解析计算的处理比 Python 效率更高。这个新的算法和包含的应用和有效性已经在以前的许多工作中得到了证明。

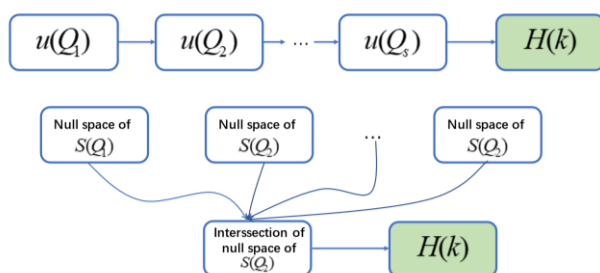


图 1.1 ISA 计算流程图

## 2 理论部分

### 2.1 布洛赫定理与能带理论

半导体材料的电子结构是研究该材料的半导体性质与新奇物理性质的关键。而对于电子结构的研究，主要是从能带结构这一方面入手。除此之外，大部分晶体的结构都具有周期性，例如，沿着某一方向具有平移不变性和时间反演对称性。故而，本文将简单介绍周期性系统中的布洛赫定理和能带计算方法。

#### 2.1.1 周期性系统中的布洛赫定理

势场  $V(\mathbf{r})$  存在于晶格周期性内，因此电子的波函数也满足薛定谔方程：

$$\left[\frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

方程的解具有以下性质：

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = e^{ik \cdot \mathbf{R}_n} \psi(\mathbf{r}) \quad \text{——布洛赫定理} \quad (2.2)$$

$k$  为一矢量，当晶格平移矢量  $\mathbf{R}_n$ ，波函数只增加相位因子  $e^{ik \cdot \mathbf{R}_n}$ ，电子的波函数  $\psi(\mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r})$ ，晶格的周期性函数  $u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k(\mathbf{r})$

#### 2.1.2 周期性系统中的能带理论

首先我们了解在周期性势场中布洛赫电子的波函数<sup>[20]</sup>，即布洛赫函数，如上一小节，然后，我们便可将单个电子的布洛赫函数带入薛定谔方程：

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{P^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

化简后，可得一个满足周期性边界条件的方程：

$$H_k u_k(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{i} \nabla + k\right)^2 + V(\mathbf{r})\right] u_k(\mathbf{r}) = \varepsilon_k u_k \quad (2.4)$$

由此可见，对每一个波矢来说，都对应着无数个不同的本征值，这些本征值可以记为  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_k$ 。对于每一个布洛赫函数，我们可以用量子数  $n, k$  来进行标识。

因为晶体的平移不变性和周期性边界条件，所以波矢  $k$  和与它相距任意倒格矢  $G$  上的波矢  $k'$  的物理效果是相同的，它们表示的状态相同，所以拥有相同的本征值。当  $n$  相同时， $\varepsilon_{n,k}$  是一个只与波矢  $k$  相关的函数，考虑到晶体的平移对称性， $\varepsilon_{n,k}$  是一个周期性函数。对于同一个  $n$  值， $\varepsilon_{n,k}$  在一定范围内变换，存在最大值和最小值，也就是边界，由此形成能带。

## 2.2 $k \cdot p$ 模型的中心思想

本节通过对半导体能带的带边质量的分析,得到构造  $k \cdot p$  模型的中心思想是将  $k \cdot p$  项看作是一种微扰,根据量子力学中的非简并微扰理论,得出半导体的带边有效质量、一级能量修正、二级能量修正、轻空穴和重空穴等等。

### 2.2.1 带边有效质量

导带底的附近的电子有效质量和价带顶附近的空穴有效质量是能带的基本参数<sup>[21]</sup>。

在能量极值点  $k_0$  附近,能量方程可以使用泰勒展开,在主轴坐标系中,能量具有对角化形式,写成:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{oy})^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 (k_y - k_{oy})^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 (k_z - k_{oz})^2}{2m_z^*} \quad (2.5)$$

$E(k_0)$  为极值处能量,由于是在能量极值点周围,且每一个一次幂的系数为 0,故而只保留到二次幂<sup>[22]</sup>。这就可以是正当选择的主轴。而由于,该式表示的有效质量是由在极值点附近的能量函数  $E(k)$  的二次项决定的,于是,该概念的运算中有效量也即可归结为求在极值点附近展开式的二次项  $E(k)$ ,可又以  $k \cdot p$  微扰法得到。

布洛赫波  $\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r)$ , 其满足的波动方程:

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V(r) \right] e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) = E_n(k) e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (2.6)$$

利用  $p = -i\hbar \nabla$ ,

$$p \psi_{nk} = e^{ik \cdot r} (p + \hbar k) \quad (2.7)$$

$$p^2 \psi_{nk} = e^{ik \cdot r} (p^2 + 2\hbar k \cdot p + \hbar^2 k^2) u_{nk} \quad (2.8)$$

带入波动方程:

$$\left[ \frac{p^2}{2m} + V(r) \right] \psi_{nk} = e^{ik \cdot r} (p^2 + 2\hbar k \cdot p + \hbar^2 k^2) u_{nk}(r) = E_n(k) e^{ik \cdot r} u_{nk}(r) \quad (2.9)$$

整理可得:

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{m} k \cdot p \right] u_{nk}(r) = \left[ E_n(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] u_{nk}(r) \quad (2.10)$$

针对不同的  $n, k$  取值,函数  $u_{nk}(r)$  都满足上述条件,因此将它视为周期函数  $u_{nk}(r)$  的一般方程。应该强调,晶格的周期函数一定是 (2.10) 的解。它和周期性函数解的条件<sup>[20]</sup> 联立起来可以得到所有  $E_n(k)$ 。我们可以 (2.10) 来进行  $k \cdot p$  微扰计算。

任意  $k_0$  的全部的解有  $u_{nk}(r)$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, n$  满足 (2.10) 的完备的周期函数系,因此,



这个原则在  $k_0$  周围的微扰计算仍然适用，一般布里渊区任意点  $k$  的解  $u_{nk}$  都可以用  $u_{nk}(r)$  ( $k = k_0$ ) 来表示。

接下来，研究了极值点  $k_0 = 0$  的情况，显然， $k=0$  (布里渊区中的点  $\Gamma$ )  $u_{n0}(r)$  所满足的方程如下：

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V(r)\right]u_{n0}(r) = E_n(0)u_{n0}(r) \quad (2.11)$$

上式的解  $u_{n0}(r)$  就是  $\Gamma$  点的波函数  $\psi_{n0}(r)$ ， $E_n(0)$  就是  $\psi_{n0}(r)$  对应的本征值，这些量一般是已知的。在  $k=0$  附近， $\psi_{n0}(r)$  是  $\psi_{nk}(r)$  的零级近似解，把  $\frac{\hbar}{m}k \cdot p$  项看作微扰，用量子力学中的方法中解释。下面讨论非简并能带的情况，非简并的一级微扰<sup>[23]</sup>如下：

$$\Delta E_n^{(1)}(k) = \langle n0 | \frac{\hbar}{m}k \cdot p | n0 \rangle = \frac{\hbar k}{m} \cdot \langle n0 | p | n0 \rangle \quad (2.12)$$

其中， $|n0\rangle$  为  $u_{n0}(r)$  的简化描述，一级微扰是  $k$  的一次项，以上分析中， $k$  的线性项为 0，因而  $\langle n0 | p | n0 \rangle = 0$ 。接下来，讨论非简并的二级微扰<sup>[23]</sup>：

$$\Delta E_n^{(2)}(k) = \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i \cdot k_j \quad (2.13)$$

其中  $|n'0\rangle$  表示点  $\Gamma$  除  $|n0\rangle$  以外的其他状态。所以，我们计算到二级微扰：

$$E_n(k) = E_n(0) + \frac{\hbar k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{ij} \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_j | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i \cdot k_j \quad (2.14)$$

若把主轴的方向进行适当的选择：

$$E_n(k) = E_n(0) + \frac{\hbar k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_i \sum_{n'} \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_i | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} k_i^2 \quad (2.15)$$

与间接带隙半导体中能量守恒的近似关系：电子能量差=光子能量（声子能量比较小，可以忽略）作比较，可以得到有效质量：

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_n \frac{\langle n0 | p_i | n'0 \rangle \langle n'0 | p_i | n0 \rangle}{E_n(0) - E_{n'}(0)} \quad (2.16)$$

在许多  $|n'0\rangle$  态中往往有一个态起重要作用，首先  $\langle n'0 | p_i | n0 \rangle$  的矩阵不是零，其次是能量差  $E_n(0) - E_{n'}(0)$  相当小。对于某些典型半导体材料中，导带  $\Gamma$  点极小值附近的有效质量时，起主要作用的价带，在有效质量式的求和中可以近似保留到这一个值，而作为分母的最大能量的那一个值，即半导体材料的带隙宽度。因此，越小的带隙宽度，就会有越小的有效质量。下表中提供了一些材料的信息，而这些都是有极值点的直接带隙半导体，所以我们得到， $E_g$  与  $m^*$  的比值尤其相近。

表 1: 不同材料的有效质量  $m^*$  与带隙  $E_g(0K)$

材料	$E_g(0K)$	$m^*$	$\frac{m}{m^*} E_g$
GaAs	1.5eV	0.07m	21
InP	1.3eV	0.07m	19
GaSb	0.8eV	0.04m	17
InAS	0.46eV	0.02m	23
InSb	0.26eV	0.013m	20

对于极值点  $k_0 \neq 0$  的情况 ( $k_0$  总是沿着对称轴方向), 情况也可以模仿着讨论, 有:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_n \frac{\langle nk_0 | p_i | n'k_0 \rangle \langle n'k_0 | p_j | nk_0 \rangle}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)} \quad (2.17)$$

如上, 有效质量常常是各向异性的, 沿对称轴方向的有效质量称为纵向质量  $m_l$ , 垂直对称轴方向的称为横向有效质量  $m_t$  [21],  $m_l$  和  $m_t$  不相等, 从如上的有效质量式来理解, 这是由于对称性, 导致纵向和横向的情况有贡献的  $n'$  带不同, 作为分母的能量值大小不同。

表 2: Ge 和 Si 的有效质量 (回旋共振法测)

	$\frac{m_l}{m_0}$	$\frac{m_t}{m_0}$
$Ge \langle 111 \rangle$	1.64	0.082
$Si \langle 100 \rangle$	0.98	0.19

### 2.2.2 轻空穴和重空穴

当价带顶附近的某些电子经由光照、加热等外部作用而激发到导带后, 价带那一部分就会留下一些空状态, 这个状态是  $k_e$ , 价带中的电子会产生总电流, 这个电流可以看作同一个带正电  $q$  的粒子以  $k_e$  态的电子速度运动而产生的电流, 这时, 我们把这个带正电的粒子成为空穴。遇到极值点的能带是简并的情况,  $k \cdot p$  微扰计算应该采用简并微扰计算, 它与非简并微扰计算的内涵基本相同。研究表明, 锗、硅的价带顶是简并能带硅和锗的导带是多能谷结构。在不计入自旋-轨道相互作用时, 价带顶是三重简并[24]的 (加上自旋是六重简并的)。在计入自旋-轨道相互作用时, 价带顶的能带会从简并带变成

三个带，其中有两个带是简并的，位置处在 $\Gamma$ 点，这两个带分别是重空穴带和轻空穴带，下面一个带是由自旋-轨道耦合分裂出来的。

轻空穴和重空穴带带顶附近的  $E(k)$  函数为：

$$E = E_v(0) - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ Ak^2 \pm \left[ B^2 k^4 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)^{1/2} \right] \right\} \quad (2.18)$$

其中，+号表示轻空穴，-号表示重空穴<sup>[24]</sup>，极值点附近的泰勒展开式(2.5)，(2.18)和它不相同，并非只出现 $k$ 的二次项，而是在根号下出现四次项。那么，有效质量可以有更多的取值，这时，等能面是扭曲的球面，上式中的A、B、C是无量纲的量，它们的数值可以有实验测得。

表 3: Ge 和 Si 有关有效质量数据（回旋共振测）

	A	B	C
Ge	13.0	8.3	12.5
Si	4.0	1.1	4.1

根据以上数值，可以根据轻空穴和重空穴带带顶附近的  $E(k)$  函数估计某个方向的有效质量。例如[100]方向， $m_{\pm}^* = -\frac{m}{A \pm B} [\text{Ge}: 0.21m \text{ 和 } -0.045m; \text{Si}: -0.34m \text{ 和 } -0.20m]$ ；[111]方向， $m_{\pm}^* = -\frac{m}{A \mp \sqrt{B^2 + C^2/3}} [\text{Ge}: -0.05m \text{ 和 } -0.04m; \text{Si}: -0.71m \text{ 和 } -0.15m]$ 。

## 2.3 哈密顿量的三带模型

对自旋轨道耦合不做考虑时，我们来研究具有金刚石结构的  $k \cdot p$  哈密顿量

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{m} k \cdot p \right] u_{nk}(r) = \left[ E_n(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] u_{nk}(r) \quad (2.19)$$

$$\left[ \frac{P^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{m} k \cdot p \right] = H(k) \quad (2.20)$$

$$E_n(k) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_n(k) \quad (2.21)$$

代入  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_k(r)$ ，化简得：

$$H(k) u_{nk} = \varepsilon_n(k) u_{nk} \quad (2.22)$$

$$H(k) \equiv H + H_{k \cdot p} \quad (2.23)$$

$$H_{k \cdot p} = \frac{\hbar}{m} k \cdot p \quad (2.24)$$

具有金刚石结构的晶体在  $\Gamma$  点处，以布洛赫函数为基矢，在  $H(k)$  中， $H_{k \cdot p}$  看最对哈密顿量  $H$  的微扰。在靠近费米面的能带是三重简并的（如下图），查询特征表可知属于  $\Gamma_{25}^+$

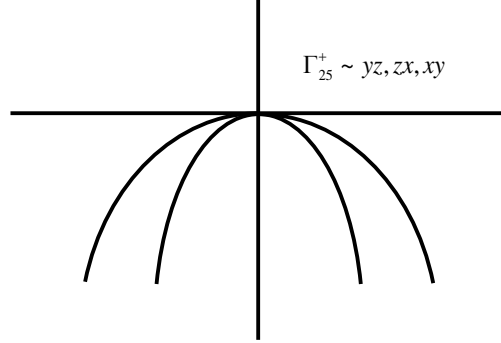


图 2.1：金刚石结构在  $\Gamma$  点的对称性

表 4：第二列给出了基态上两个原子的轨道

$\Gamma_1^+$	$s_a + s'_a$	$\Gamma_1^l$	$s^+$	[000]
$\Gamma_{25}^+$	$p_a - p'_a \sim yz, zx, xy$	$\Gamma_{25}^{l'}$	$p^+$	[111]
$\Gamma_2^-$	$s_a - s'_a \sim xyz$	$\Gamma_{2'}^l$	$s^-$	[111]
$\Gamma_{15}^-$	$p_a + p'_a \sim x, y, z$	$\Gamma_{15}$	$p^-$	[111]
$\Gamma_{12}^-$	$d_a - d'_a \sim \sqrt{3}(y^2 - z^2), 3x^2 - r^2$	$\Gamma_{12'}$	$d^-$	[200]
$\Gamma_1^+$	$s_a + s'_a$	$\Gamma_1^u$	$s^+$	[111]
$\Gamma_{25}^+$	$d_a + d'_a \sim yz, zx, xy$	$\Gamma_{25'}^u$	$d^+$	[200]
$\Gamma_2^-$	$s_a - s'_a \sim xyz$	$\Gamma_{2'}^u$	$s^-$	[200]

表 5:  $O_h$  群的特征值

$Oh$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	$I$	$8S_6 = IC_3$	$3\sigma_h = IC_4^2$	$6S_4 = IC_4$	$6\sigma_d = IC_2$
$\Gamma_1^+$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2^+$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_{12}^+$	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
$\Gamma_{15}^+$	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
$\Gamma_{25}^+$	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
$\Gamma_1^-$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
$\Gamma_2^-$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
$\Gamma_{12}^-$	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
$\Gamma_{15}^-$	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
$\Gamma_{25}^-$	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

晶体金刚石结构属于群  $O_h$ ，在  $\Gamma$  点，这三个波函数用  $\varepsilon_1^+, \varepsilon_2^+, \varepsilon_3^+$  表示，+ 表示宇称。这三个简并的波函数属于  $O_h$  群的不可约表示，即  $\Gamma_{25}^+$ ，对应的三个波函数有着

$$\varepsilon_1^+ \rightarrow |yz\rangle, \varepsilon_2^+ \rightarrow |zx\rangle, \varepsilon_3^+ \rightarrow |xy\rangle \quad (2.25)$$

对于一阶微扰矩阵元：

$$\langle \varepsilon_r^+ | k \cdot p | \varepsilon_r^+ \rangle = 0 \quad (2.26)$$

因为  $\varepsilon_r^+$  是偶函数，但是  $k \cdot p$  是奇函数，积分之后得该矩阵元为 0。因此直接考虑二阶微扰，晶体金刚石结构在  $\Gamma$  点处对于一阶微扰矩阵元：

$$\langle \varepsilon_r^+ | k \cdot p | \varepsilon_r^+ \rangle = 0 \quad (2.27)$$

$\varepsilon_r^+$  属于  $\Gamma_{25}^+$  表示， $k \cdot p$  属于  $\Gamma_{15}^+$  表示，根据群论中的选择定则<sup>[25]</sup>  $\Gamma_{25}^+ \times \Gamma_{15}^- \times \Gamma_{25}^+$ ，不包含  $\Gamma_1^+$  该矩阵元的结果是标量，应该不随任何对称操作而变化，且该矩阵元的唯一的标量表示

是  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_{25}^+ \times \Gamma_{15}^- \times \Gamma_{25}^+$  直积中不含  $\Gamma_1^+$ , 所以一阶微扰矩阵元均等于 0.

接下来, 考虑二阶微扰矩阵元:

$$u_{nk}^r = \varepsilon_r^+ + \frac{\hbar}{m} k \cdot \sum_{l\alpha\nu} \frac{|l\alpha\nu\rangle\langle l\alpha\nu| p | r \rangle}{E_{\Gamma_{25}^+} - E_{l\alpha\nu}} \quad (2.28)$$

$$H_{rs} \equiv \langle r | H(k) | s \rangle = \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{l\alpha\nu} \frac{\langle r | k \cdot p | l\alpha\nu \rangle \langle l\alpha\nu | k \cdot p | s \rangle}{E_{25}^+ - E_{l\alpha\nu}} = \frac{\hbar^2}{m^2} k_i k_j \sum_{l\alpha\nu} \frac{\langle r | p_i | l\alpha\nu \rangle \langle l\alpha\nu | p_j | s \rangle}{E_{25}^+ - E_{l\alpha\nu}} \quad (2.29)$$

其中  $|r\rangle, |s\rangle$  表示任意基元  $|yz\rangle, |zx\rangle, |l\alpha\nu\rangle$  是晶体在  $\Gamma$  点的任意波函数。 $H_{rs}$  是关于  $k$  的二次多项式, 本节主要目的是确定  $H_{rs}$  前的系数。对于  $3 \times 3$  的厄米矩阵, 有 6 个独立的矩阵元, 可以每一个矩阵元设置为:

$$H_{11} = A_1 k_x^2 + B_1 k_y^2 + C_1 k_z^2 + D_1 k_x k_y + E_1 k_x k_z + F_1 k_y k_z \quad (2.30)$$

如上矩阵元有 6 个参数, 6 个独立的矩阵元共有 36 个参数, 这些参数不是相互独立的, 他们必须满足  $H(k)$  在  $\Gamma$  点所在波矢群  $O_h$  的 48 个对称性操作下保持不变, 则必须满足:

$$D(R)H(k)D^\dagger(R) = H(R(k)) \quad (2.31)$$

$D(R)$  代表对称操作的矩阵  $R$ , 最后可得哈密顿量为:

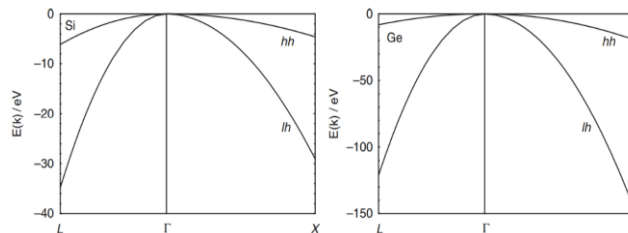
$$H_{DKK} = \begin{bmatrix} |yz\rangle & |zx\rangle & |xy\rangle \\ Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2) & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & Lk_y^2 + M(k_z^2 + k_x^2) & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2) \end{bmatrix}$$

可知 DKK 哈密顿量有三个参数, 分别是  $L, M, N$ .

表 5: 以  $\hbar^2/2m$  为单位的 DKK 参数

	$L$	$M$	$N$	$F$	$G$	$H_1$	$H_2$
Si	-1.9	-6.7	-7.5	-1.2	-0.4	-6.7	0
Ge	-31.8	-5.1	-32.1	-28.6	-1.4	-5.1	0

图 2.2: Si 和 Ge 在 DKK 模型下的能带结构



## 2.4 $O_h$ 群的 48 种对称操作

$O_h$  群，这里的群元包含了和简单立方体自身重合的所有对称操作，是晶体点群中最大的一个群，共 48 个群元，分成了十类，其中有五类、24 个群元<sup>[26]</sup>是  $O$  群的，其他二十四个群元列出如下表（均用矩阵形式表示），48 个对称操作均用矩阵形式表示，以体心为原点的  $x$ ， $y$ ， $z$  轴：

类	群元	对应矩阵	操作
$1Ic_1$	$I(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	中心反演
$3Ic_2(\sigma)$	$Ic_{2x}(\bar{x}, y, z) = \sigma_{yz}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	在 $yz$ 面上的反射
	$Ic_{2y}(x, \bar{y}, z) = \sigma_{xz}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	在 $xz$ 面上的反射
	$Ic_{2z}(x, y, \bar{z}) = \sigma_{xy}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	在 $xy$ 面上的反射
$6Ic_2(\sigma_d)$	$Ic_{2xy}(\bar{y}, \bar{x}, z)$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$	在含 $z$ 轴过 $ac$ 的面上的反射
	$Ic_{2xy}(y, x, \bar{z})$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	在含 $z$ 轴过 $db$ 的面上的反射
	$Ic_{2xz}(\bar{z}, y, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	在含 $y$ 轴过 $cb$ 的面上的反射
	$Ic_{2xz}(z, y, x)$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	在含 $y$ 轴过 $ad$ 的面上的反射

	$Ic_{2yz}(x, \bar{z}, \bar{y})$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	在含 $x$ 轴过 $ab$ 面上的反射
	$Ic_{2yz}(x, z, y)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	在含 $x$ 轴过 $cd$ 的面上的反射
$8Ic_3$	$Ic_{3xyz}(\bar{z}, \bar{x}, \bar{y})$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $i+j+k$ 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演
	$Ic_{3xyz}^{-1}(\bar{y}, \bar{z}, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $i+j+k$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$ 后接着反 演
	$Ic_{3xyz}(\bar{z}, x, y)$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $-i+j-k$ 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演
	$Ic_{3xyz}^{-1}(y, z, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $-i+j-k$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$ 后接着反 演
	$Ic_{3xyz}(\bar{z}, x, \bar{y})$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $i-j-k$ 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演
	$Ic_{3xyz}^{-1}(y, \bar{z}, x)$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $i-j-k$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演
	$Ic_{3xyz}(\bar{z}, \bar{x}, y)$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $-i+j+k$ 轴转 $\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演



	$Ic_{3xyz}^{-1}(\bar{y}, \bar{z}, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $-i-j+k$ 轴转 $-\frac{2\pi}{3}$ 后接着反演
$6Ic_4$	$Ic_{4x}(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $x$ 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 后接着反演
	$Ic_{4x}^{-1}(\bar{x}, \bar{z}, \bar{y})$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $x$ 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 后接着反演
	$Ic_{4y}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $y$ 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 后接着反演
	$Ic_{4y}^{-1}(\bar{z}, \bar{y}, \bar{x})$	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	绕 $y$ 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 后接着反演
	$Ic_{4z}(y, \bar{x}, \bar{z})$	$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	绕 $z$ 轴转 $\frac{\pi}{2}$ 后接着反演
	$Ic_{4z}^{-1}(\bar{y}, \bar{x}, \bar{z})$	$\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$	绕 $z$ 轴转 $-\frac{\pi}{2}$ 后接着反演

24 种对称操作再分别对它们进行中心反演，即对称操作的矩阵乘上矩阵

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \text{例如在 } yz \text{ 面上的反射对应矩阵 } \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \text{作中心反演为:}$$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

如此反复操作 24 次，可得新的 24 种对称操作，所以， $O_h$  共有 48 种对称操作。

### 3 材料计算

量子力学的第一性原理 (First-Principles) 计算 (即从头算) 仅使用 5 个基本物理常数:  $m_0$ 、 $e$ 、 $h$ 、 $c$ 、 $k_B$ , 在没有任何经验参数的情况下, 就可以对微观体系的状态和性质进行合理预测。相较于半经验方式, 第一性原理计算方法有着难以相比的优势, 构成微观体系各要素的原子序数是它所必需的物理条件, 它不需要任何其它的可调 (经验和拟合) 参数, 就能够运用量子力学把该微观体系的总能量、原子结构和基本物理性质都计算出来。一方面, 通过进行实际实验中的辅助部分——利用第一性原理计算, 通过计算可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实的情况; 另一方面, 相比于真实的实验, 利用第一性原理计算也能够更好的制定出更加合理的实验结果。在近年来, 通过利用第一性原理计算特别是基于能量密度泛函论的第一性原理计算, 与分子动力学理论相结合, 在物质设计、制造、模拟计算和应用中的诸多方面的一系列开创性的研究工作, 已经形成了计算材料科学的重要基础和技术核心理论<sup>[27]</sup>。

由于中国国内计算机的迅速发展, 在材料科学设计中, 已经有了不可或缺的重要组成部分——多维度的模拟计算。计算材料学主要是致力于构建可预见或可描述材料的结构模式, 从而有助于探索新材料科学的内部机制, 和降低为新型材料科学研制的技术和生产成本。而 VASP 则是在目前材料的微观反应机制和研究物质表面电子结构方面的研究中应用最为普遍的一种软件, 它能够解决金属和氧化物、半导体、晶格、掺杂结构、纳米材料、分子结构、化学团簇、表面结构, 以及界面材料等问题。

#### 3.1 VASP 软件参数设置

在 VASP 中进行金刚石结构的能带计算时, 我们计算了电子准确结构——自洽计算, 得到电子云密度, 输入文件为: INCAR, KPOINTS, POSCAR, POTCAR。INCAR 文件中的参数 System=Examples (本文选取的 Example 为 Diamond, Si, Ge)。INCAR: ISTART=0 (ISTART 的参数设置是否读取 WAVECAR 文件, 0 意味着一个新的计算过程); ICHARG=2 初始的电荷密度, 代表了原子电荷密度的叠加; ISMEAR=0, 而 SIGMA=0.05; ENCUT——截断能, 它的最大值设置为 500; EDIFF——收敛的精度, 能够达到控制离子自洽计算中截断的条件精度设置为  $10^{-5}$ , 而 EDIFFG——控制离子弛豫中断的条件, 设置为 -0.01; POTIM——步长, 一个没有物理含义的量, 设置为 0.25; NBANDS=NELECT/2+NIONS/2=8; IBRION——离子单位弛豫的计算, 设置为 2, 表明进行的是共轭梯度计算; 而 ISIF——单晶包的弛豫计算, 则通过控制应力张量被计算的情况, 确定离子单位的不会改变, 设置为 2, 代表了固定体积的单位弛豫。

KPOINTS: 该文件可设定布里渊区的  $k$  点网格大小, 或适用于能带结构计算的高对称方向的  $k$  点。当  $k$  点密度增加时, 计算精度会提高, 但同时也会带来更长的计算时间和

更高的成本。 $k$  点总数设置为 0（自动生成网格），为了计算方便，我们将  $k$  点的数值设置为  $k=50$ ，在简约布里渊区中， $k$  网格为 9 9 9，之后进行自洽计算，产生 OUTCAR、CHG、CHGCAR、DOSCAR、EIGENVAL、WAVECAR、OSZICAR、CONTCAR 等文件。创建 band 文件，将路径复制到 KPOINTS 中，将 INCAR 中的 ISTART 改为 1，ICHARG=11，进行自洽计算，绘制能带图。自旋轨道耦合需要将自旋轨道耦合打开，进行同样的操作。

POTCAR 文件，赝势文件，通常情况下，VASP 软 POTCAR 文件，并将它们存储在赝势库中。

POTCAR 设置 Primitive Cell 位置为：

基矢的缩放系数，可以认为是晶格常数，设置为 1.000000

基矢，对应实空间直角坐标系，设置如下三行：

```
0.0000000000    1.7803725004    1.7803725004
1.7803725004    0.0000000000    1.7803725004
1.7803725004    1.7803725004    0.0000000000
```

Direct 原子的坐标是相对基矢给出的，原子个数为 2，两个原子的位置如下：

```
0.5000000000000000    0.5000000000000000    0.5000000000000000    C1
0.7500000000000000    0.7500000000000000    0.7500000000000000    C2
```

POSCAR 文件，包含了计算体系的晶胞参数、原子数目和位置，还可以用于分子动力学计算以提供原子的初始速度信息。

POSCAR 设置为：

VRHFIN = C: s2p2	表明元素价电子排布
LEXCH = PE	表明该 POTCAR 对应的是 GGA-PBE 泛函
TITEL = PAW_PBE C 08Apr2002	指明是哪个元素
RPACOR = .000	表明原子核半径
POMASS = 12.011; ZVAL = 4.000	该原子的质量和化合价
RWIGS = 1.630;      RWIGS =.863	维格纳赛茨原胞半径
ENMAX = 400.000; ENMIN =300.000 eV	表明截断能大小
ICORE = 2	表明局部电势
LCOR = T	表明更正起始电荷
QCUT = -5.516, QGAM = 11.032	表明优化参数

### 3.2 Diamond 能带结构

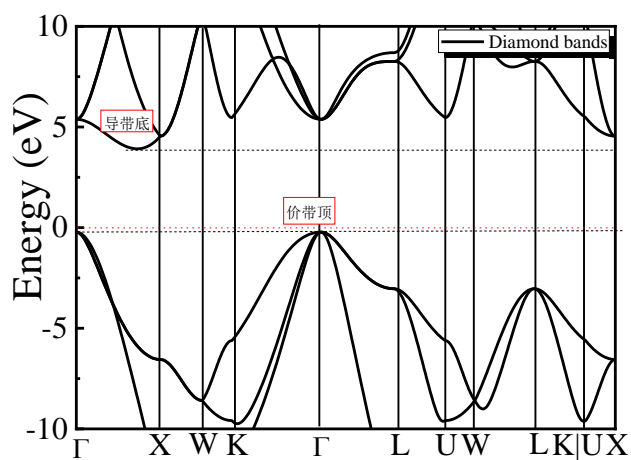


图 3.1 Diamond 能带结构

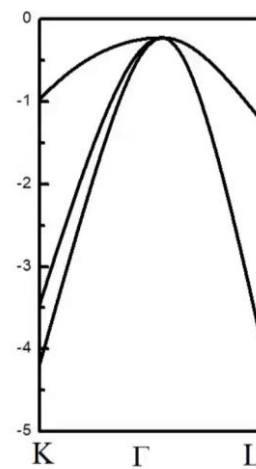


图 3.2 Diamond 结构  $\Gamma$  点处对称性

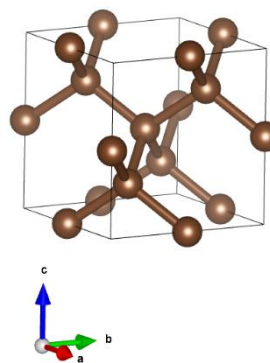
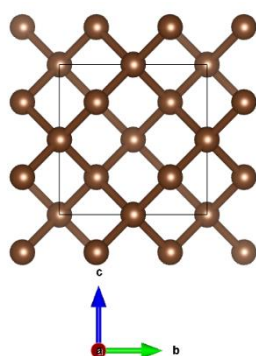


图 3.3 Diamond 晶胞结构示意图

金刚石面心立方的结构图如图 3.3，根据能带图，我们发现，金刚石是一种间接带隙半导体，能带越宽，表明能带图中起伏越大，说明处于这个带中的电子有效质量越小、非局域的程度越大、组成这条能带的原子轨道扩展性越强。它的价带顶位于  $\Gamma$  点处，带隙值=导带底能量值-价带顶能量值，大小为 4.03 eV。在 L 点，不考虑轨道自旋耦合效应的时候，金刚石的能带是二重简并的。

### 3.3 Si 能带结构

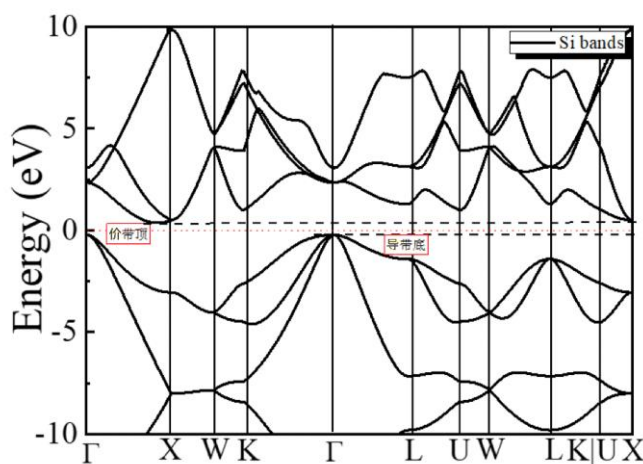


图 3.4 Si 能带结构

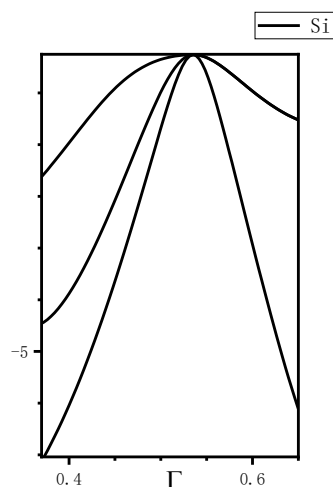


图 3.5 Si 在  $\Gamma$  点处对称性

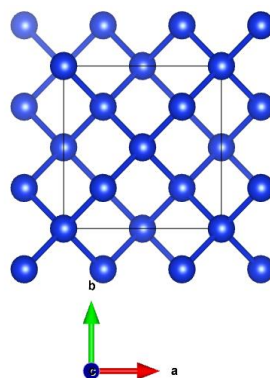
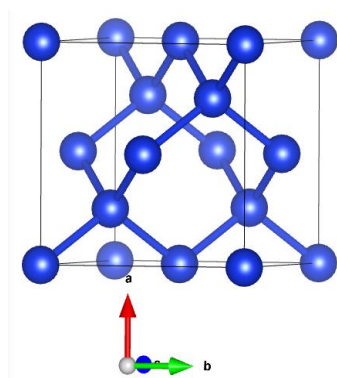


图 3.6 Si 的晶胞结构示意图

硅的能带结构图如图 3.4，根据能带图，我们发现，硅是一种间接带隙半导体，Si 的导带底的位置位于 $\langle 100 \rangle$ 方向上的  $\Gamma$  近点处。从而等价的导带底的数目也就不一样：Si 有 6 个等价的导带底；它的价带顶位于  $\Gamma$  点处，带隙值=导带底的能量值-价带顶的能量值，大小为 0.27 eV。在 L 点，不考虑轨道自旋耦合效应的时候（如图 3.5），硅的能带是二重简并的。

### 3.4 Ge 能带结构

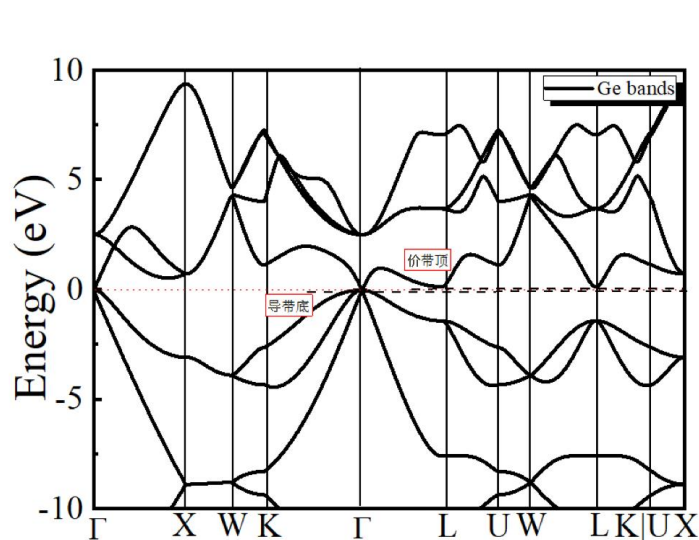


图 3.7 Ge 能带结构

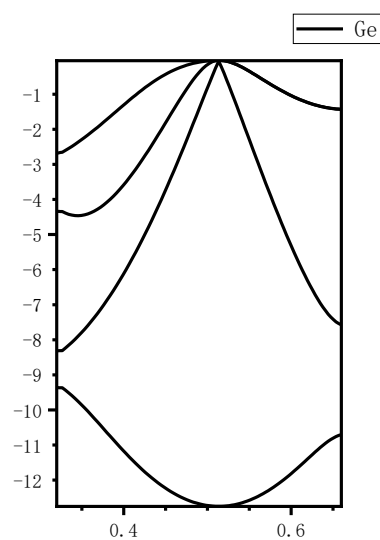


图 3.8 Ge 在  $\Gamma$  点处对称性

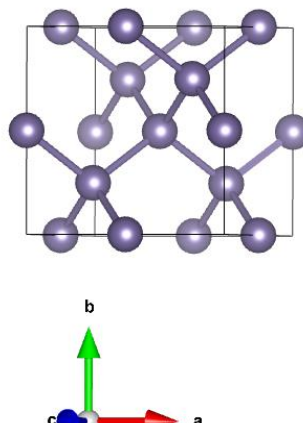
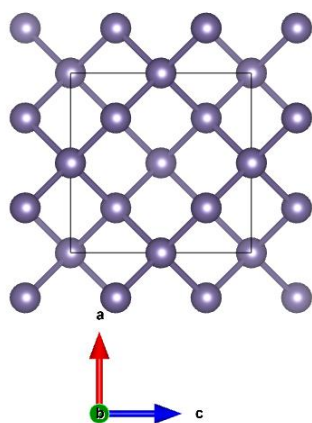


图 3.9 Diamond 晶胞结构示意图

锗的能带结构图如图 3.7，根据能带图，我们发现，锗是一种间接带隙半导体，Ge 的导带底的位置位于 $\langle 111 \rangle$ 方向上的 L 点处（Brillouin 区边界上）；三维形状也是采用了所谓等能面来表示，等能面是指在  $k$  空间内，由分子间含量相同的多个代表点  $k$  所组成的多胞形。由于 Si 和 Ge 的多个导带底都不在  $k=0$  位置，则它们的等能面也是椭球面。它的价带顶位于  $\Gamma$  点处，带隙值=导带底的能量值-价带顶的能量值，大小为 0.03 eV。

## 4 总结与展望

本文首先介绍了  $k \cdot p$  模型的发展背景，从而印证  $k \cdot p$  模型运用的广泛性和严谨性。除此之外，本文主要通过《固体物理》一书详细说明了  $k \cdot p$  模型的物理原理，介绍了由此衍生的三带哈密顿量（DKK）模型，点群的基本知识和研究材料硅的特征群性质，通过 Mathematica 程序协助计算出来 Si 的有效哈密顿量。

在未来的研究中，我将继续深度学习使用 Mathematica 程序中的 MagneticKP 包，并以此来计算研究材料的各项物理性质。

## 参考文献

- [1] J. M. Luttinger, W. Kohn, Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields, *Physical Review* 97 (1955) 869.
- [2] E. O. Kane, Band structure of indium antimonide, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1 (1957) 249–261.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics* 81 (2009) 109-162.
- [4] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, S. Y. Savrasov, Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 205101.
- [5] Z. Wang, Y. Sun, X.-Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, Z. Fang, Dirac semimetal and topological phase transitions in  $A_3Bi$  ( $A=Na, K, Rb$ ), *Physical Review B* 85 (2012) 195320.
- [6] B.-J. Yang, N. Nagaosa, Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with nontrivial topology, *Nature Communications* 5 (2014) 5898.
- [7] S. M. Young, C. L. Kane, Dirac Semimetals in Two Dimensions, *Physical Review Letters* 115 (2015) 126803.
- [8] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, X. Dai, Topological semimetals with triply degenerate nodal points in  $\theta$ -phase tantalum nitride, *Physical Review B* 93 (2016) 241202.
- [9] Z. Zhu, G. W. Winkler, Q. Wu, J. Li, A. A. Soluyanov, Triple Point Topological Metals, *Physical Review X* 6 (2016) 031003.
- [10] S. A. Yang, H. Pan, F. Zhang, Dirac and Weyl Superconductors in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 113 (2014) 046401.
- [11] H. Weng, Y. Liang, Q. Xu, R. Yu, Z. Fang, X. Dai, Y. Kawazoe, Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks, *Physical Review B* 92 (2015) 045108.
- [12] Y. X. Zhao, A. P. Schnyder, Z. Wang, Unified Theory of P T and C P Invariant Topological Metals and Nodal Superconductors, *Physical Review Letters* 116 (2016).
- [13] T. BzduÅjek, M. Sigrist, Robust doubly charged nodal lines and nodal surfaces in centrosymmetric systems, *Phys. Rev. B* 96 (2017) 155105.
- [14] W. Wu, Y. Liu, S. Li, C. Zhong, Z.-M. Yu, X.-L. Sheng, Y. X. Zhao, S. A. Yang, Nodal surface semimetals: Theory and material realization, *Physical Review B* 97 (2018) 115125
- [15] D. Gresch, Identifying Topological Semimetals, Ph.D. thesis (ETH Zurich) (2018).
- [16] D. Varjas, T. . Rosdahl, A. R. Akhmerov, Qsymm: algorithmic symmetry finding and symmetric Hamiltonian generation, *New Journal of Physics* 20 (2018) 093026.
- [17] Y. Jiang, Z. Fang, C. Fang, A kp Effective Hamiltonian Generator, *Chin. Phys. Lett.* 38 (2021)



077104.

- [18] G. Zhan, M. Shi, Z. Yang, H. Zhang, A Programmable  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian Method and Application to Magnetic Topological Insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , Chinese Physics Letters 38 (2021) 077105)
- [19] Zhang, Z., Yu, Z., Liu, G., Li, Z., Yang, S.A., & Yao, Y. (2022). MagneticKP: A package for quickly constructing  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  models of magnetic and non-magnetic crystals.
- [20] 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [21] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Jorio A . Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter[J]. Phys. Today, 2008, 61(11):57-58.
- [22] 谢希德. 固体能带理论[M]. 复旦大学出版社, 1998.
- [23] 周世勋. 量子力学教程[M]. 人民教育出版社, 1979.
- [24] 黄昆, 韩汝琦. 半导体物理基础[M]. 科学出版社, 1979.
- [25] Misra P K . Physics of Condensed Matter[J]. Geophysical Journal International, 2012, 74(1):129–145.
- [26] 徐婉棠, 喀兴林. 群论及其在固体物理中的应用[M]. 高等教育出版社, 1999.
- [27] 李震宇, 贺伟, 杨金龙. 密度泛函理论及其数值方法新进展[J]. 化学进展, 2005(02):192-202.

## 附录

1. 硅的特征群属于  $O_h$  群，一共有 10 个特征群，十个特征群构造如下：

```
Clear["Global`*"]
|清除

(*Bilbao 晶体点群表示，选择 T2g中 GM+5，其中应该有 48 个操作（矩阵）

D1 = {{0, 1, 0}, {0, 0, 1}, {1, 0, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D2 = {{0, 0, -1}, {-1, 0, 0}, {0, 1, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D3 = {{0, 0, 1}, {-1, 0, 0}, {0, -1, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D4 = {{0, 0, -1}, {1, 0, 0}, {0, -1, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D5 = {{-1, 0, 0}, {0, 0, -1}, {0, 1, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D6 = {{0, 0, 1}, {0, -1, 0}, {-1, 0, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D7 = {{0, -1, 0}, {1, 0, 0}, {0, 0, -1}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
D8 = {{1, 0, 0}, {0, -1, 0}, {0, 0, -1}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式

(*
v = {0,1,0};
θ = Pi;
*)
D9 = {{-1, 0, 0}, {0, 1, 0}, {0, 0, -1}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式

(*
v = {0,0,1};
θ = Pi;
*)
D10 = {{-1, 0, 0}, {0, -1, 0}, {0, 0, 1}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式

(*
v = {1,0,1};
θ = Pi;
*)
D11 = {{0, 0, -1}, {0, 1, 0}, {-1, 0, 0}};
MatrixForm[%];
|矩阵格式
```

```
Out[9]= {{-1, 0, 0}, {0, -1, 0}, {0, 0, 1}}
```

2. 对于 3\*3 的厄米矩阵，有 6 个独立的矩阵元，可以每一个矩阵元设置为：

$$H_{11} = A_1 * k_x^2 + B_1 * k_y^2 + C_1 * k_z^2 + D_1 * k_x * k_y + E_1 * k_x * k_z + F_1 * k_y * k_z$$

```
In[ ]:= H11[x_, y_, z_] = A1 (x^2 + y^2 + z^2) + B1 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C1 (x^2 - y^2) + F1 x z + G1 y z + J1 x y;
H12[x_, y_, z_] = A2 (x^2 + y^2 + z^2) + B2 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C2 (x^2 - y^2) + F2 x z + G2 y z + J2 x y;
H13[x_, y_, z_] = A3 (x^2 + y^2 + z^2) + B3 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C3 (x^2 - y^2) + F3 x z + G3 y z + J3 x y;
H22[x_, y_, z_] = A4 (x^2 + y^2 + z^2) + B4 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C4 (x^2 - y^2) + F4 x z + G4 y z + J4 x y;
H23[x_, y_, z_] = A5 (x^2 + y^2 + z^2) + B5 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C5 (x^2 - y^2) + F5 x z + G5 y z + J5 x y;
H33[x_, y_, z_] = A6 (x^2 + y^2 + z^2) + B6 (2 z^2 - x^2 - y^2) + C6 (x^2 - y^2) + F6 x z + G6 y z + J6 x y;
H[x_, y_, z_] = {{H11[x, y, z], H12[x, y, z], H13[x, y, z]}, {H12[x, y, z], H22[x, y, z], H23[x, y, z]}, {H13[x, y, z], H23[x, y, z], H33[x, y, z]}};
H[x, y, z];
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

3. 6 个独立的矩阵元共有 36 个参数，这些参数不是相互独立的，他们必须满足  $H(k)$  在  $\Gamma$  点所在波矢群  $O_h$  的 48 个对称性操作下保持不变，则必须满足：

$$D(R)H(k)D^\dagger(R) = H(R(k)) \quad , \quad D(R) \text{ 代表对称操作的矩阵 } R.$$

```
In[ ]:= D1.H[z, x, y].ConjugateTranspose[D1] - H[x, y, z];
|共轭转置
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

4. 经过操作 2 和操作 3 后，得到如下等式：

```
In[ ]:= G4 = J1; F1 = J4; F4 = G1;
G5 = J2; F2 = J5; F5 = G2;
G2 = J3; F3 = J2; F2 = G3;
G6 = J4; F4 = J6; F6 = G4;
G3 = J5; F5 = J3; F3 = G5;
G1 = J6; F6 = J1; F1 = G6;
```

5. 继续进行操作  $D(R)H(k)D^\dagger(R) = H(R(k))$

```
D1.H[z, x, y].D1' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式

D2.H[-y, z, -x].D2' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式

D5.H[x, -z, y].D5' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

6. 根据操作 5 中的 3 次连续操作，可以得到如下等式关系：

```
In[ ]:= J1 = J4; C1 = -3 B1; J6 = 0;
J3 = 0; J5 = 0;
J1 = 0; J4 = 0;
```

7. 继续进行操作：

```
D6.H[z, y, -x].D6T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

8. 根据操作 7，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= C4 = 3 B4;  
  
D7.H[-y, x, z].D7T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

9. 根据操作 8，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= A2 = B2; C6 = 0;  
  
D8.H[x, -y, -z].D8T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

10. 根据操作 9，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= C2 = 0; B2 = 0;  
A3 = -2 B3; C3 = 3 / 2 * A3;  
  
D9.H[-x, y, -z].D9T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

11. 根据操作 10，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= A5 = -2 B5; C5 = 3 / 2 A5;  
  
D10.H[-x, -y, z].D10T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

12. 根据操作 11，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= A5 = -2 B5; C5 = 3 / 2 A5;  
  
D10.H[-x, -y, z].D10T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

13. 根据操作 12，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= B3 = 0; B5 = 0;  
D11.H[z, -y, x].D11T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

14. 根据操作 13，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= D5.H[x, -z, y].D5T - H[x, y, z];  
Expand[%];  
|展开  
MatrixForm[%]  
|矩阵格式
```

15. 根据操作 14，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= B6 = -A4 + A6 - 2 B4;

D5.H[x, -z, y].D5' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

16. 根据操作 15，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= A6 = A4;

D6.H[z, y, -x].D6' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

17. 根据操作 16，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= A1 = A4 + 4 B1 - 4 B4;

D6.H[z, y, -x].D6' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

18. 根据操作 17，可得如下等式关系，同时继续操作：

```
In[ ]:= B4 = B1;

D1.H[z, x, y].D1' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式

D2.H[-y, z, -x].D2' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式

D5.H[x, -z, y].D5' - H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[%]
|矩阵格式
```

19. 展开哈密顿量，并对哈密顿量进行合并同类项：

```
In[ ]:= H[x, y, z];
Expand[%];
|展开
MatrixForm[Collect[H[x, y, z], {x, y, z}]]
|矩阵格式 |合并同类项
```

20. 得到三带哈密顿量的计算结果，与理论相符合：

```
Out[ ]:= MatrixForm=
```

$$\begin{pmatrix} (A4 - 4 B1) x^2 + (A4 + 2 B1) y^2 + (A4 + 2 B1) z^2 & J2 x y & J2 x z \\ J2 x y & (A4 + 2 B1) x^2 + (A4 - 4 B1) y^2 + (A4 + 2 B1) z^2 & J2 y z \\ J2 x z & J2 y z & (A4 + 2 B1) x^2 + (A4 + 2 B1) y^2 + (A4 - 4 B1) z^2 \end{pmatrix}$$

## 致谢

行文至此，感慨万千，少年时期的总是无惧岁月流逝，忽而回首，忆往昔峥嵘岁月稠，叹四年匆匆，匆匆四年，四年的大多时间与口罩相伴，856A进校园已经成了模糊的回忆，但我仍旧记得2021年那个炽热的夏天，那是在成都度过的第一个夏天，那时课很多，天很热，空气粘腻，从寝室走图书馆总会有打湿的后背，图书馆吱呀吱呀响的风扇，闭馆时温馨的音乐，夏夜回寝小路上的与是有们欢声笑语、低眉叹气，承载的不仅是2021年的夏天，也是我四年的本科生活。

能端坐于课堂，凝听老师的谆谆教诲；能留连在图书馆，啃读册册文献；从一门门课程的学习到一行一行论文的撰写，能拥有这段学习的机会，我有着难以言表的珍惜与努力，惟恐因为这样或那样的原因，对学业有丝毫的懈怠，尽其所能不辜负老师、朋友和家人的期望与关怀。

感谢我的毕业设计导师程才老师的指导，感谢程才老师成为我的迷茫科研路上的一盏明灯，向我清晰的讲述小白入门该如何做。也在此感谢本科期间那些良善的向我提供帮助的师兄师姐、我的室友们和给予我良好成长环境的物电学院以及川师校园一草一木带给我宁静淡泊的感受，让我度过难忘美好的四年。

感谢我的父母，你们的支持是我前进的最大动力。感谢我的舍友为我创造了良好的休息环境。感谢所有帮助我，支持我的人。

最后，感谢论文评审委员会的各位专家学者，感谢你们的耐心审改，特此致谢。