- 一维周期势

Bloch定理，**Born-von Karman**边界条件

kronig-Penney模型**,**紧束缚模型

导体**,**半导体**,**绝缘体

§ 一维周期势

一. 布洛赫波

晶体中的电子是在规则排列的正离子势场中运动，这种势场具有晶格周期性。

就一维而言，$V(x)=V(x+a)$，其中a是一维晶格的原胞长度。

在周期场$V(x)$中运动的电子，其能量E和波函数$\psi(x)$满足薛定谔方程：

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

$\boldsymbol{V(x)}$可展成傅立叶级数： $$V(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}V_n\exp\left(i\frac{2n\pi}{a}x\right)$$

设波函数$\boldsymbol{\psi(x)}$可写成 $\psi(x)=\int C(k)e^{ikx}dk$

代入薛定谔方程，得：

$$\int\left(\frac{2mE}{\hbar^2}-k^2\right)C(k)e^{ikx}dk-\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}V_n\int C(k)e^{i\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)x}dk=0$$

变形后得方程：

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2}-k^2\right)C(k)-\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{n=-\infty}^{\infty}V_nC\left(k-\frac{2n\pi}{a}\right)=0$$

在 $-\frac{\pi}{a}\le k<\frac{\pi}{a}$区间给定一个$\boldsymbol{k}$，利用$\boldsymbol{C(k)}$的齐次方程的行列式为零可求得一系列的$\boldsymbol{E_j(k)}$

***ψ*(*x*)**可写成：

$$\psi(x)=\sum_{j,n}\exp\left(i\frac{2n\pi}{a}x\right)\int_{-\pi/a}^{\pi/a}C_j\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)e^{ikx}dk$$

k作为一个量子数出现

***ψ*(*x*)**又可写成

$$\psi(x)=\sum_{j}\int_{-\pi/a}^{\pi/a}\psi_{jk}(x)dk$$

其中$\psi_{jk}(x)$ 的形式为

$$\psi_{jk}(x)=A\sum_{n}C_j\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)e^{i\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)x}\qquad=u_{jk}(x)e^{ikx}$$

其中

$$u_{jk}(x)=A\sum_{n}C_j\left(k+\frac{2n\pi}{a}\right)e^{\frac{2n\pi}{a}x}$$

为周期是***a***的周期函数

结论：$\psi_{jk}(x)$ 是按晶格周期调幅的平面波

$$\psi_{jk}(x) = u_{jk}(x)e^{ikx}$$

且 $$u_{jk}(x + Na) = u_{jk}(x)$$

具有此形式的波函数常称为**布洛赫函数**。这一结论就是著名的**布洛赫定理**。

其中k的取值范围限定在

$$-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}$$

二. Born-von Karman边界条件

对于长为*L*的一维晶格来说，给定边界条件

$\psi(0)=\psi(L)=0$ 则*k*的取值为 $k=\dfrac{n\pi}{L}$

更合理的边界条件的选取 $\psi(x)=\psi(x+L)$

Born-von Karman边界条件

则由波函数可得 $\psi_{jk}(x+L)=u_{jk}(x+L)e^{ik(x+L)}$

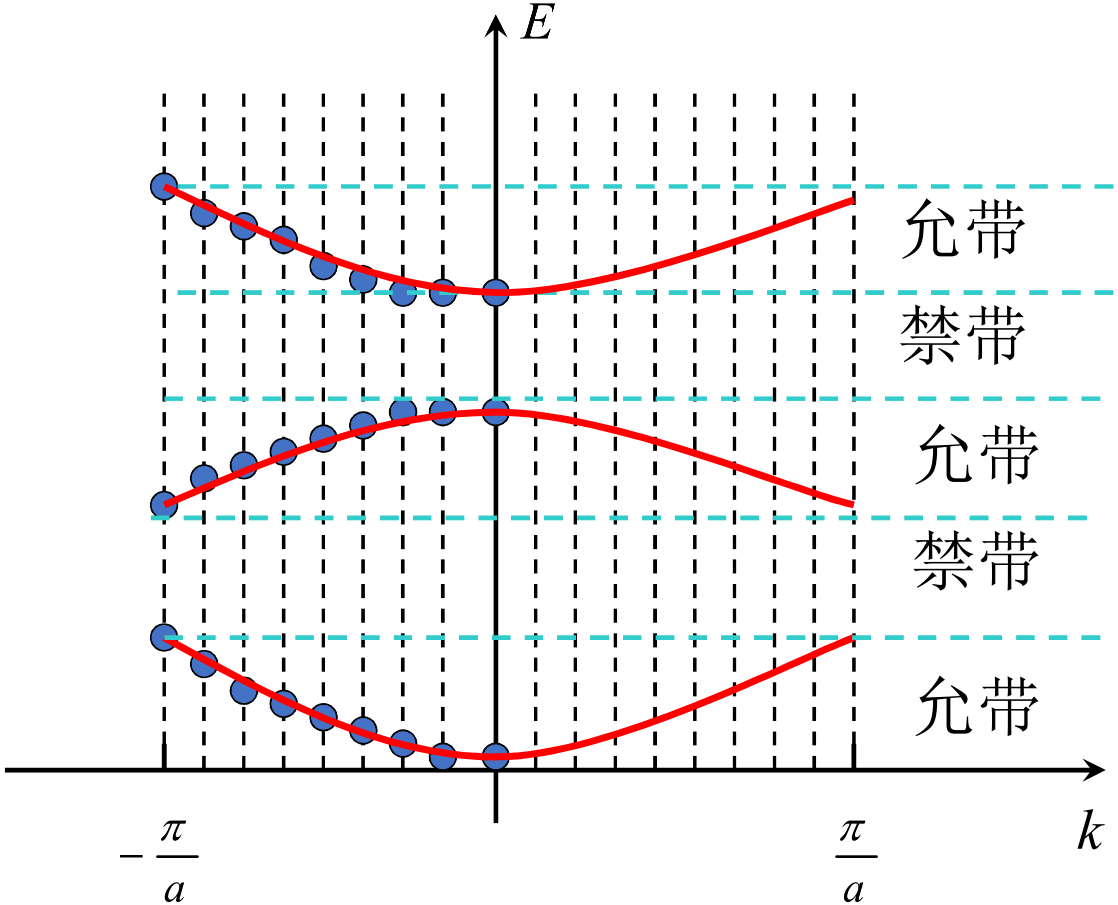
$$=u_{jk}(x)e^{ik(x+L)}=\psi_{jk}(x)\exp(ikL)$$

$$\boxed{k=\frac{2n\pi}{L}}$$

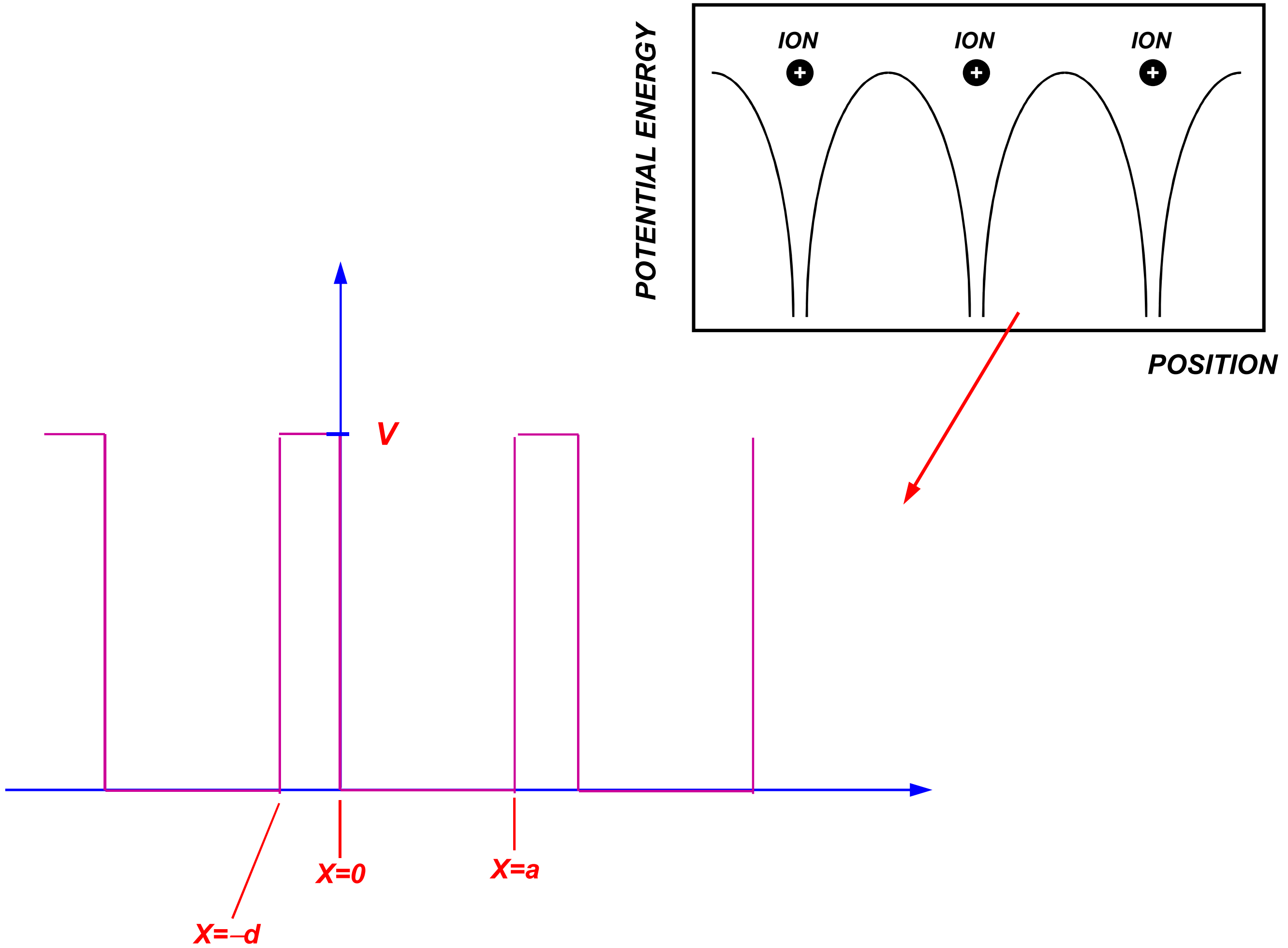
三维晶格$\vec{k}$的取值： $\boxed{k_x=\dfrac{2n_x\pi}{L_x},k_y=\dfrac{2n_y\pi}{L_y},k_z=\dfrac{2n_z\pi}{L_z}}$

三. 能带的形成：kronig-Penney模型

$$\left(\frac{2mE}{\hbar^2} - k^2\right)C(k) - \frac{2m}{\hbar^2}\sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n C\left(k - \frac{2n\pi}{a}\right) = 0$$



kronig-Penney模型



$0 < x < a$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_1}{dx^2} = E\psi_1$$

$$\frac{d^2\psi_1}{dx^2} + \alpha^2\psi_1 = 0$$

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

$-d < x < 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi_2}{dx^2} + V\psi_2 = E\psi_2$$

$$\frac{d^2\psi_2}{dx^2} - \gamma^2\psi_2 = 0$$

$$\gamma^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2}$$

假设解具有如下形式

$$\psi_i(x) = e^{ikx}u_i(x) \qquad u_i(x+a+d) = u_i(x)$$

$$\psi_i(x) = e^{ikx} u_i(x) \qquad u_i(x+a+d) = u_i(x)$$

$$\frac{d^2 u_1}{dx^2} + 2ik \frac{du_1}{dx} + (\alpha^2 - k^2)\psi_1 = 0 \qquad \frac{d^2 u_2}{dx^2} + 2ik \frac{du_2}{dx} - (\gamma^2 + k^2) u_2 = 0$$

$$u_i = e^{\delta x}$$

$$\delta_1^2 + 2ik\delta_1 + (\alpha^2 - k^2) = 0 \qquad \delta_2^2 + 2ik\delta_2 - (\gamma^2 - k^2) = 0$$

$$\delta_1 = -ik \pm i\alpha \qquad \delta_2 = -ik \pm \gamma$$

$$u_1 = Ae^{-ikx + i\alpha x} + Be^{-ikx - i\alpha x}$$

$$u_2 = Ce^{-ikx + \gamma x} + De^{-ikx - \gamma x}$$

$$u_1(0) = u_2(0) \longrightarrow A + B = C + D$$

$$\left.\frac{du_1}{dx}\right|_{x=0} = \left.\frac{du_2}{dx}\right|_{x=0} \longrightarrow -i(k-\alpha)A - i(k+\alpha)A =$$

$$= -(ik-\gamma)C - (ik+\gamma)D$$

$$\boxed{u_1(a) = u_2(a) = u_2(-d)} \longrightarrow Ae^{-i(k-\alpha)a} + Be^{-i(k+\alpha)a} =$$

$$= Ce^{(ik-\gamma)d} + De^{(ik+\gamma)d}$$

$$\left.\frac{du_1}{dx}\right|_{x=a} = \left.\frac{du_2}{dx}\right|_{x=-d} \longrightarrow -i(k-\alpha)Ae^{-i(k-\alpha)a} - i(k+\alpha)Be^{-i(k+\alpha)a} =$$

$$= -(ik-\gamma)Ce^{(ik-\gamma)d} - (ik+\gamma)De^{(ik+\gamma)d}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ -i(k-\alpha) & -i(k+\alpha) & (ik-\gamma) & (ik+\gamma) \\ e^{-i(k-\alpha)a} & e^{-i(k+\alpha)a} & -e^{(ik-\gamma)d} & -e^{(ik+\gamma)d} \\ -i(k-\alpha)e^{-i(k-\alpha)a} & -i(k+\alpha)e^{-i(k+\alpha)a} & -(ik-\gamma)e^{(ik-\gamma)d} & -(ik+\gamma)e^{(ik+\gamma)d} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0$$

方程有非零解的条件是

$$\det[coeff.] = 0$$

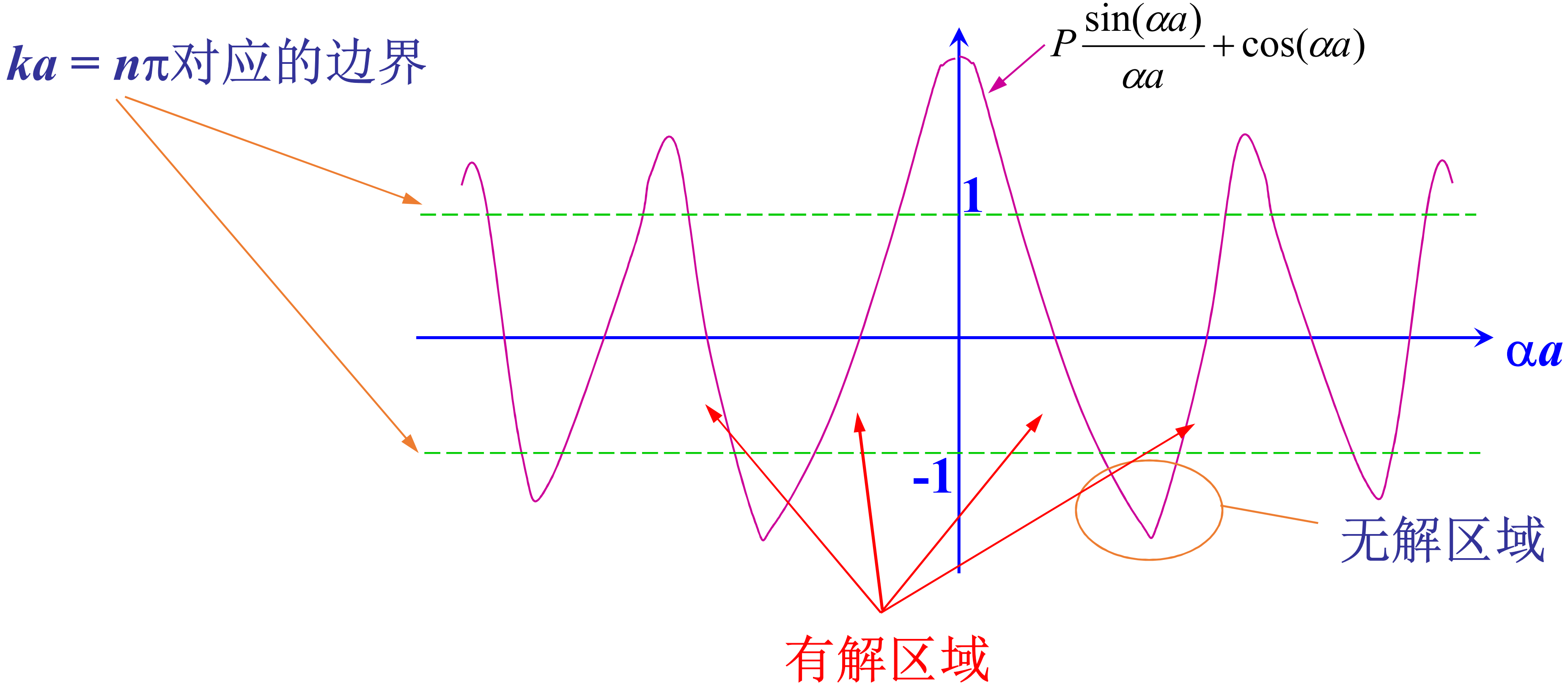
$$\frac{\gamma^2-\alpha^2}{2\alpha\gamma}\sinh(\gamma d)\sin(\alpha a)+\cosh(\gamma d)\cos(\alpha a)=\cos[k(a+d)]$$

简单起见，考虑$\boldsymbol{V\to\infty}$**,** $\boldsymbol{d\to 0}$**,** 同时 $\boldsymbol{Vd=Q}$的极限情况**---**狄拉克梳

$$\cosh(\gamma d)\to 1\quad,\quad \frac{\sinh(\gamma d)}{\gamma d}\to 1$$

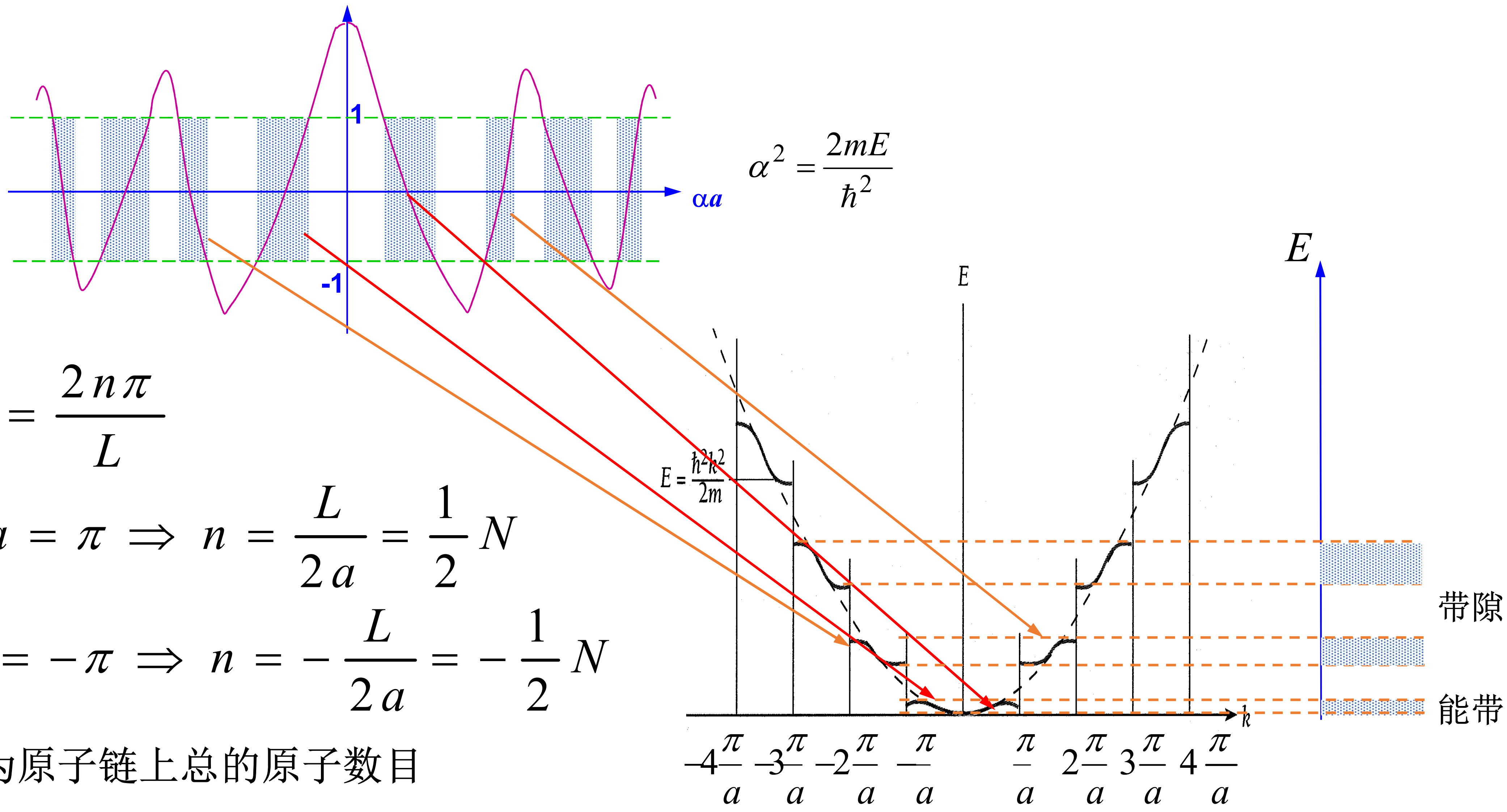
$$\frac{\gamma^2 d}{2\alpha}\sin(\alpha a)+\cos(\alpha a)=\cos(ka)$$

给定$\boldsymbol{k}$，这是一个确定能量的方程



$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

通常，随能量的增加，允带区域增加，禁带区域变窄



$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

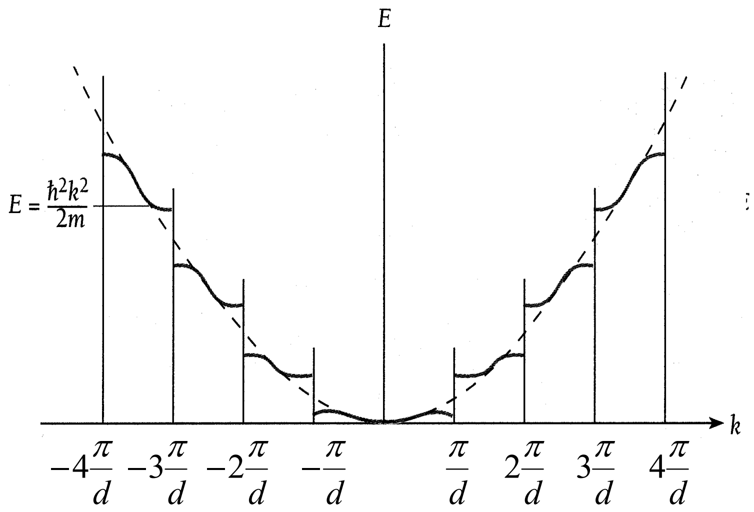
$$k = \frac{2n\pi}{L}$$

$$ka = \pi \Rightarrow n = \frac{L}{2a} = \frac{1}{2}N$$

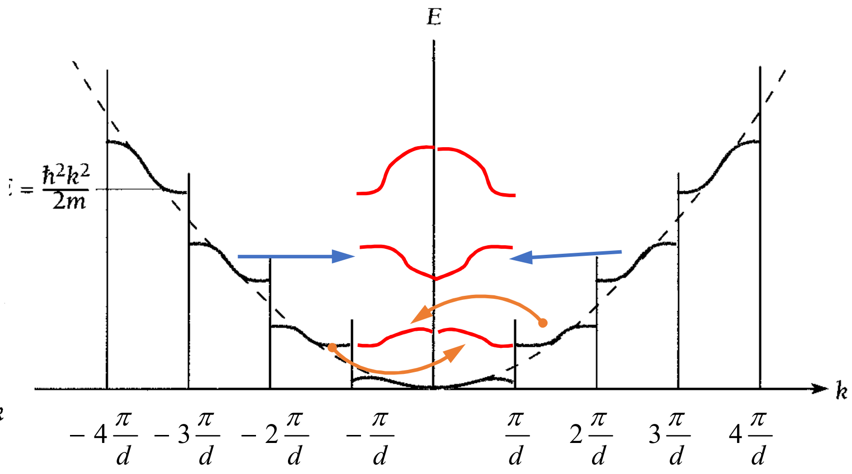
$$ka = -\pi \Rightarrow n = -\frac{L}{2a} = -\frac{1}{2}N$$

N为原子链上总的原子数目

每个能带中***n***的取值个数就是原子链上的原子数目***N***



Extended zone scheme

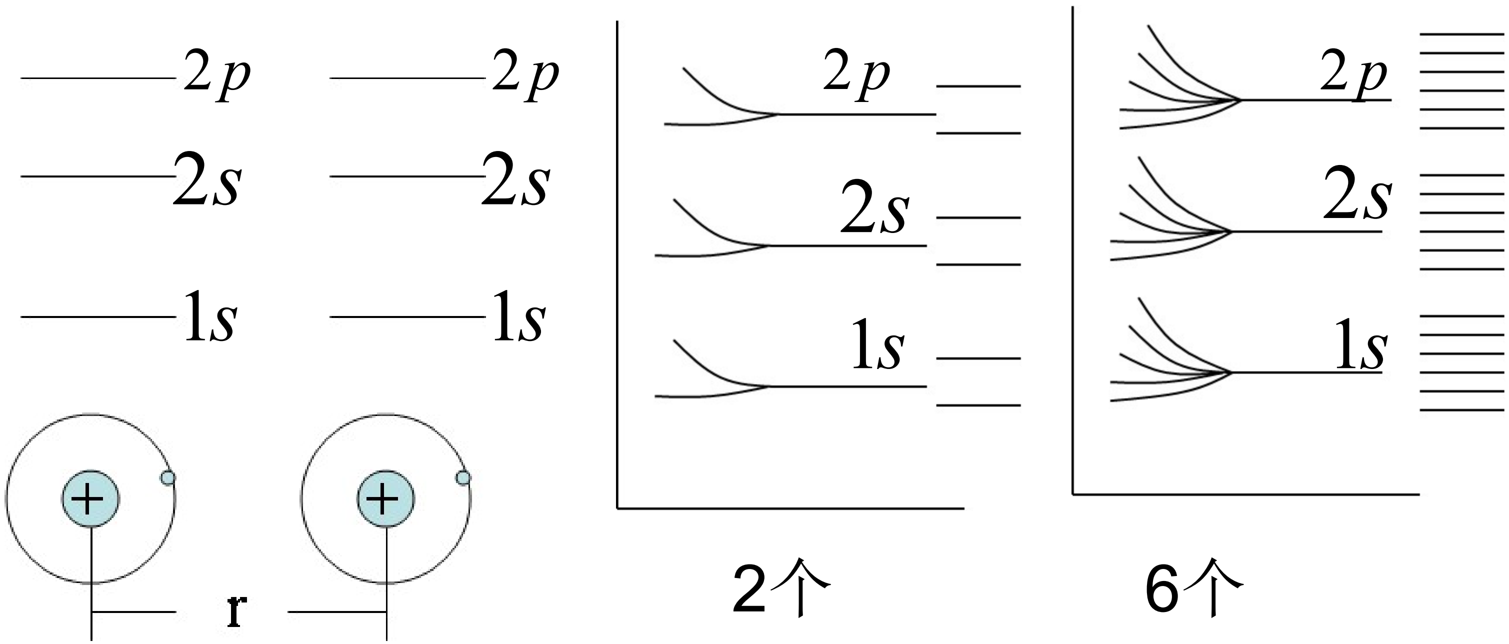


Reduced zone scheme

四. 能带的形成：紧束缚模型

晶体中原子排列规则，原子间有相互作用，使得孤立原子各能级分裂成能带。

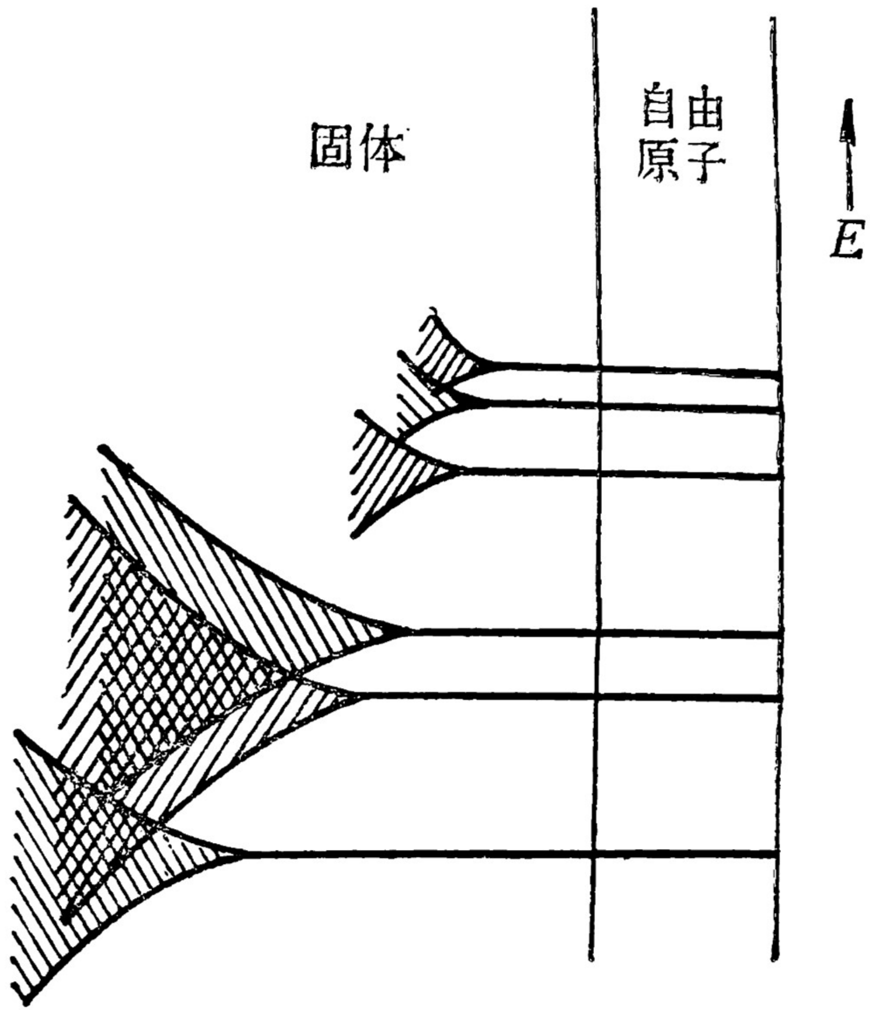
例如，两个远离的氢原子，有相同能级。靠近时，每个原子的电子受彼此的原子核作用（原子间影响），单一能级分裂成两个靠近的能级。越靠近，分裂越显著。**6**个氢原子靠近，一个能级分裂成六个能级。



晶体中有N个原子。原子中电子受其它电子和核的作用，每个原子能级分裂成N个间隔很小的能级，即为能带。

符号仍表示为：　$1s$　$2s$　$2p$　$3s$　$3p$　$3d$

通常内层电子波函数
交叠小，能带分裂小，
形成的能带较窄。



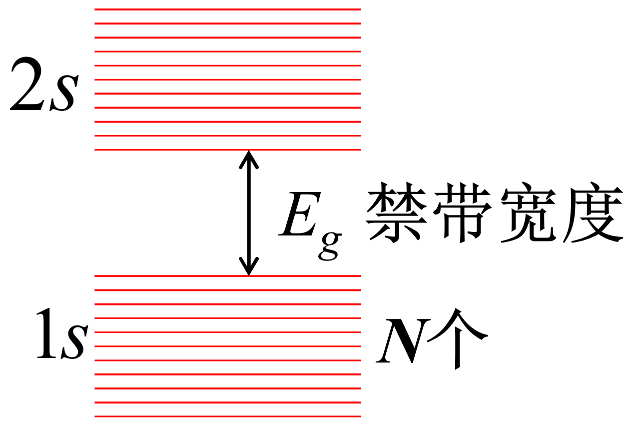
某l能级，有$2(2l+1)$个态，可以容纳$2(2l+1)$个电子。

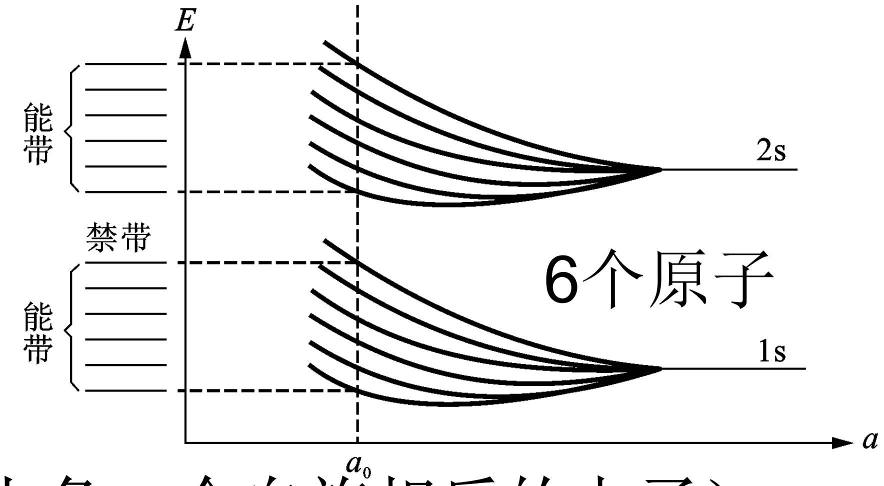
所以，每个能带能容纳$2N(2l+1)$个电子。

如：**1s**、**2s**、**3s**，$l=0$, 可以容纳**2*N***个电子

2p、**3p**，$l=1$, $2(2l+1)=6$ 可以容纳**6*N***个电子

相邻能带之间不存在能级的区域——禁带（宽度$\boldsymbol{E_g}$）





容纳**2*N***个电子（每个能级上各一个自旋相反的电子）

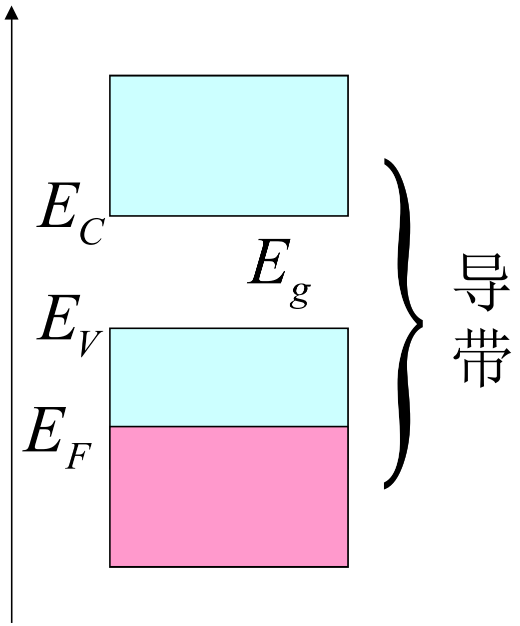
满带——能带上各能级被电子填满

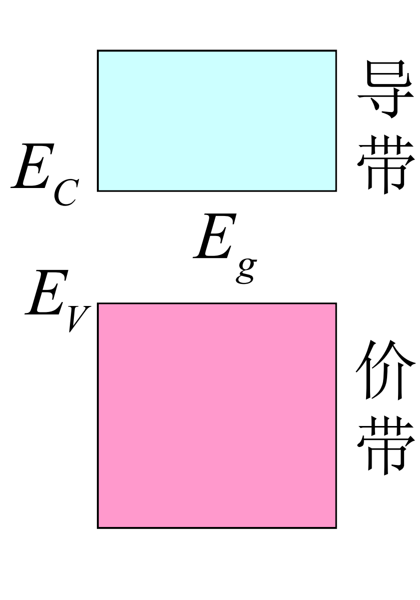
空带——能带上各能级无电子填充

价带——原子外层价电子分裂而成的能带（可能满带，可能不满带）

导带——空带和未填满的能带（未填满的价带）

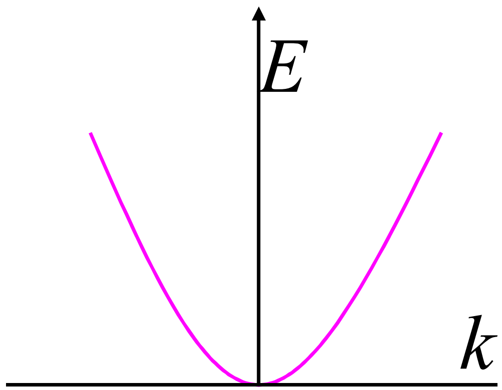
E_F ——费米能级。是基态电子填充的最高能级，电子占有和未占有的边界。





五、导体　半导体　绝缘体

1、满带电子不导电

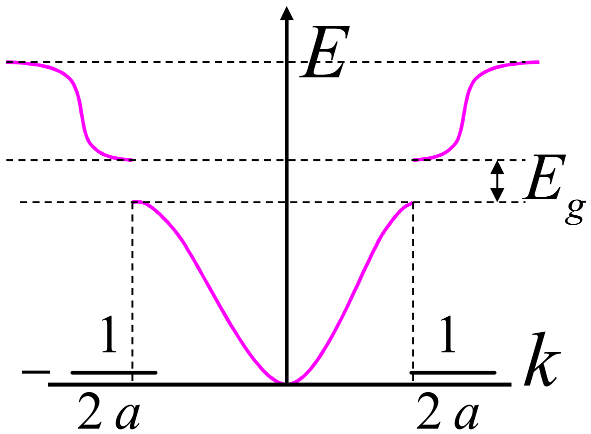


自由电子：$E=\dfrac{p^2}{2m}=\dfrac{\hbar^2k^2}{2m}$

自由电子$E-k$曲线是抛物线

准自由电子$E-k$曲线近似抛物线

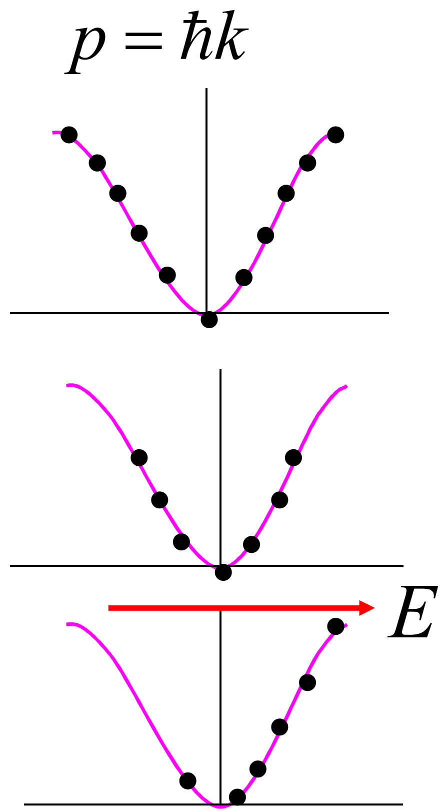
有能隙



在***k***空间，$E(\vec{k}) = E(-\vec{k}), v(\vec{k}) = -v(-\vec{k})$

在电场作用下，满带中每个电子都有电流，但 $\vec{k}$ 和 $-\vec{k}$ 态电子动量相反，有一个***k***,便有一个***-k***，对称。电子仅在**k**空间更换位置，正负电流抵消，总电流为**0.** 所以满带电子不导电。

非满带电子在外场作用下，能形成电流。***-k***电子和***+k***电子数不对称。电流只部分抵消。

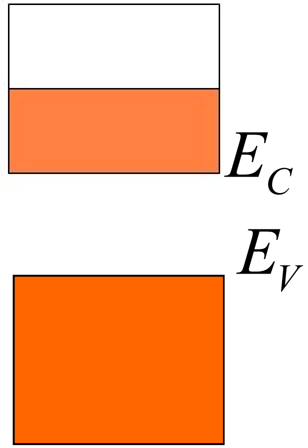


相反速度的电子数不相等，
沿电场方向运动电子数较多

2、导体

例1： $Na:11个电子,1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

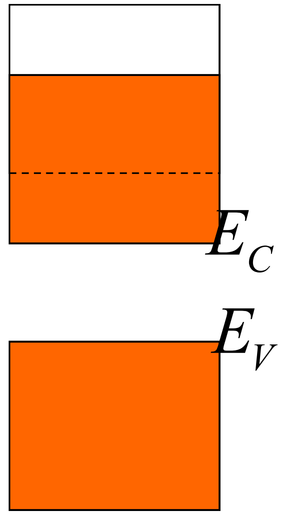
N个原子组成晶体时，**3s**能级变成**3s**能带，有**2*N***个状态，可以容纳**2*N***个电子。但只有***N***个**3s**电子。该能带半满。



所以，第一族元素价电子能带未满，故为导体。

例**2**： $Ca:1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

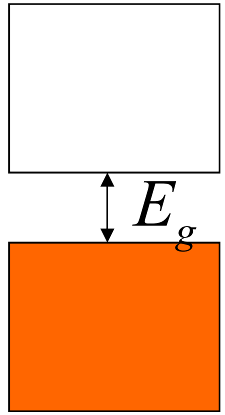
碱土金属元素，最外层**2**个价电子。***N***个原子的**2*N***个价电子正好填满能带，应该是非导体。实际上是导体？



原因：***s***能带和上面的能带发生重叠。**2*N***个电子还未填满相应能带，就填入更高能带而出现未满带。故也为导体。

3、半导体　绝缘体

如果价电子正好填满价带，上面是空带。在空带和价带（满带）之间存在禁带（能隙$\boldsymbol{E_g}$），则为半导体或绝缘体。



$0 \le E_g \le 2eV$　　半导体

E_g较小，通过激发（热、光等），电子 $\longrightarrow$导带。导电

$E_g \ge 2eV$　　绝缘体

E_g较大，在不太强的电场下，不导电

金刚石—绝缘体（有时也认为是半导体）

Si、*Ge*半导体

无严格界限