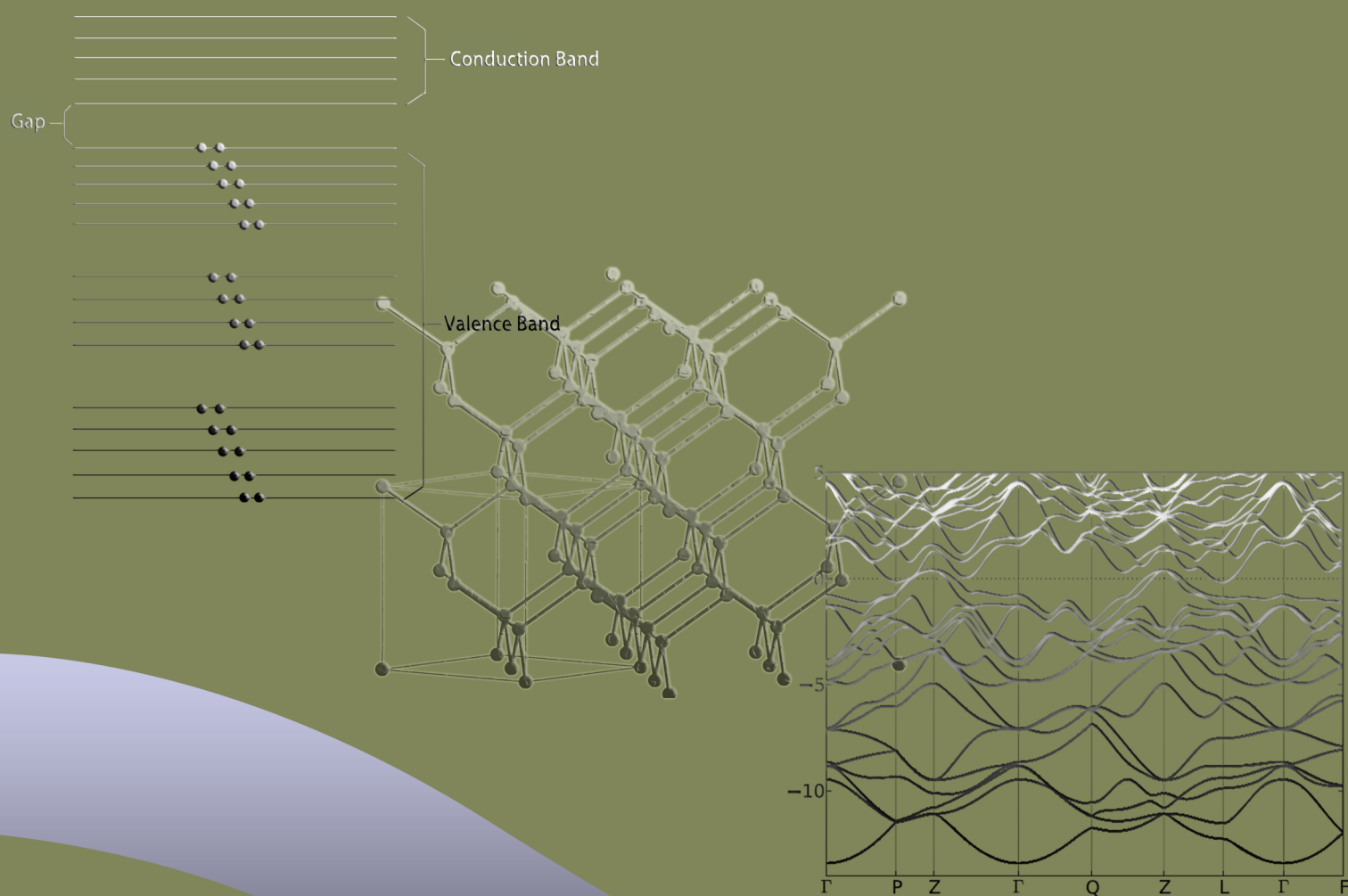


# Queen Mary, University of London

## School of Physics and Astronomy

### 自由电子气模型及能带结构讨论



## 前言

对于半导体材料而言，研究电子的行为对于获取材料光电性能的信息非常重要，在量子力学体系中，电子的行为是用波函数表现的，根据Shrödinger方程：

$$i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \phi(\mathbf{r}, t) \quad (0.0.1)$$

如果势函数部分不含时，那么可以将波函数写成 $\phi(\mathbf{r}, t) = T(t)\psi(\mathbf{r})$ 的分离形式，将上述分离表达式带入0.0.1式，可以得到定态Shrödinger方程的表达形式： $H\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r})$  (其中 $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ 为哈密顿算符)，为求解定态Shrödinger方程以获得电子波函数的表达形式，关键的步骤是找出哈密顿算符中势函数 $V$ 的表达式，定态Shrödinger方程中另外一个重要的求解目标就是 $\epsilon$ （即能量的本征值），而 $\epsilon$ 的求解是与波函数的求解过程相伴的，因此势函数对于环境中电子行为及能量分布是至关重要的！但是在实际材料中多离子实、多电子环境下，获得电子所处离子实环境与周围电子环境综合作用的势函数是非常困难的，而且得到的Shrödinger方程也是不易于求解的，所以在讨论不同实际材料过程中经常会用到不同的近似方法对势函数形式进行简化以便于Shrödinger方程的求解，这其中就包括接下来要讨论的自由电子气模型以及布洛赫电子模型。

## 一、自由电子气模型

自由电子气模型是讨论半导体材料能级结构特征最常用的模型之一，其含义是将结构中的电子近似的认为处于自由势场中，即势函数 $V = 0$ ，从而可以将自由电子看成是一种特殊的“气体”，这一模型的建立基础是材料中存在自由电子，典型的材料便是金属等导体材料，在该模型的近似条件下，定态Shrödinger方程退化为 $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = \epsilon \psi(\mathbf{r})$ 形式，此时Shrödinger方程已经退化为二阶常微分方程，其通解形式为 $\psi(\mathbf{r}) = C e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ ，其中 $C$ 为通解常数，由波函数的通解具有平面波的形式，但是由于平面波的不收敛性，不能用正常的积分方式确定归一化常数 $C$ ，必须通过箱函数等特殊处理获得“准”归一化常数，但是归一化常数 $C$ 对于讨论电子能级等并不重要。在通解中， $|\mathbf{k}| = \sqrt{\frac{2\epsilon m^*}{\hbar^2}}$  (这里 $m^*$ 指的是电子有效质量，满足 $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2}$ ) 是人为引入的量，在求解过程中，这种表示可以使解的形式更为简单，但是此处 $\mathbf{k}$ 还不具有任何物理含义，其唯一的物理对应还只是其与 $\epsilon$ 之间存在上述的对应关系，但是将动量算符 $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$ 作用于上述波函数的通解可以得到 $-i\hbar \nabla (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}) = \hbar \mathbf{k} (e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}})$ ，从中可以看出自由电子气能量的本征波函数同样是动量算符的本征波函数，对应的动量本征值为 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ，由此可以看出，在自由电子气能量本征波函数求解过程中引入的 $\mathbf{k}$ 是直接和动量、能量相关联的，且将该波函数通解与平面波的波函数形式对比不难发现， $\mathbf{k}$ 实际上具有波矢的含义，这里需要指出的是，波矢 $\mathbf{k}$ 与动量 $\mathbf{p}$ 与能量 $\epsilon$ 之间的还只局限于自由电子气模型（在目前的讨论范围内），譬如第二部分将要讨论的布洛赫电子模型框架下，三者之间的关系会发生相应的变化。如图1.1所示，在一维情况下，如果材料的尺寸为 $L$ ，这时需要引入周期性边条件，所谓周期边条件是指材料两端处于同一周期的两端，即材料从头至尾刚好经历 $N$ 个整周期，这种条件当然是基于材料的尺寸远远大于结构的微观周期，在这种条件约束下，一维材料可以看成是首尾相接且具有周期性。周期边条件要求具有尺寸 $L$ 的一维材料首尾两端具有相同的波函数形式，这就要求 $e^{ikL} = 1$ ，由此可得 $kL = 2n\pi$ ，这也就是说，对于一维自由电子气模型而言，波



矢 $k$ 的取值只能是 $k = \frac{2n\pi}{L}$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), 进一步可以得到, 每个波矢 $k$ 的取值在倒空间中占据的空间为 $f$ , 于是 $k$ 空间态密度为 $\frac{L}{2\pi}$  (这里还没有考虑电子自旋量子态以及泡利不相容), 以上便是一维电子气模型态密度的求解过程。

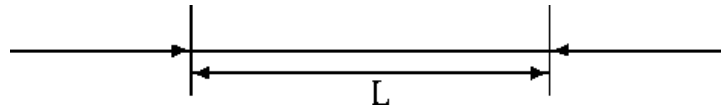


图 1.1 一维自由电子气模型

在将一维情况扩展到三维体系进行讨论之前, 需要特别指出态密度求解的必要性。在物质结构中, 电子按能量由低到高排布占据每一个可能的电子态, 每一个电子态对应着特定的能量本征值, 连续的能量本征值分布组成了物质的能带结构, 但是不同的能带之间存在能量的“禁区”, 称为禁带, 所有电子态都被电子占据的能带称为满带, 未被占据的能带称为空带, 电子排布的最高能级称为费米能级, 按照费米能级在能带结构当中的位置将材料分成导体、半导体以及绝缘体, 对导体而言, 费米能级处于最下面的空带中, 由于空带中的电子未成对出现因而空带中的电子在电场作用下能够形成定向流动从而导电, 因此导体中的空带也称导带, 费米能级所处的能带则成为导带底, 对应的, 满带称为价带, 能量最高的价带称为价带顶。对于半导体以及绝缘体而言, 费米能级通常处于禁带中, 唯一的不同是, 半导体材料禁带宽度较小, 满带中的电子易受外界条件的影响而跃迁至空带从而导电, 所以半导体材料满带与空带均借鉴导体材料的名称分别也称为价带与导带, 也同样有导带底、价带顶的说法, 而绝缘体材料虽然不导电, 依然也借鉴了与前两者相同的名称。需要特别指出的是, 半导体材料价带电子被激发到导带的过程, 必须伴随着能量的吸收, 而激发能的大小则取决于材料的禁带宽度, 但是评价材料对光子的吸收除了特定的吸收能之外, 另外一个重要的指标是吸收的强度, 也即材料吸收光子激发价带电子多少的能力, 但是, 激发电子的多少并不取决于价带而是取决于导带, 与之直接相关的便是导带的态密度, 指的是单位能量范围内电子态的个数, 从态密度的定义可以看出, 其大小直接反应了导带“承接”激发电子的能力, 因此讨论半导体材料导带的态密度对于理解材料的光吸收行为有着重要的意义。

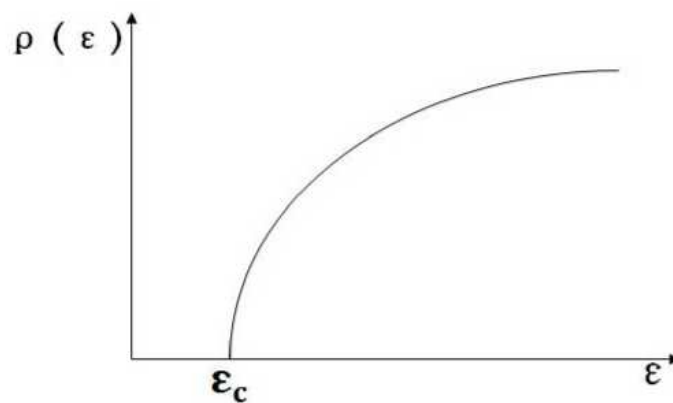


图 1.2 三维自由电子气态密度曲线

理解了态密度的意义之后，可以将上面讨论的一维电子气模型k空间的态密度扩展到三维的情况，对应的应有，三维电子气模型k空间态密度为 $\frac{L^3}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}$ ，那么在k空间 $0 \rightarrow k$ 的范围内允许存在的电子数 $N(k) = 2 \cdot \frac{4}{3}\pi k^3 \cdot \frac{V}{(2\pi)^3}$ （这里考虑到了泡利不相容原理，即单k态只能允许两个自旋反向的电子），又根据k与 $\epsilon$ 之间的关系 $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ 可以得到 $k = \frac{\sqrt{2m^*\epsilon}}{\hbar}$ ，将k的表达式带入电子数表达式中并对能量求导可以得到三维电子气模型导带电子态密度为 $\rho(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} (\epsilon - \epsilon_c)^{\frac{1}{2}}$ ，其中 $\epsilon_c$ 是指导带底能量。对于块体材料而言， $k = \frac{2n\pi}{L} (n = 1, 2, 3, \dots)$ 中，L相比于微观电子波长而言非常大，虽然k的取值并不连续，但是 $\epsilon$ 可以认为是连续变化至费米能级 $\epsilon_F$ 的，所以三维自由电子气电子态密度曲线应是连续的（如图1.2所示）。

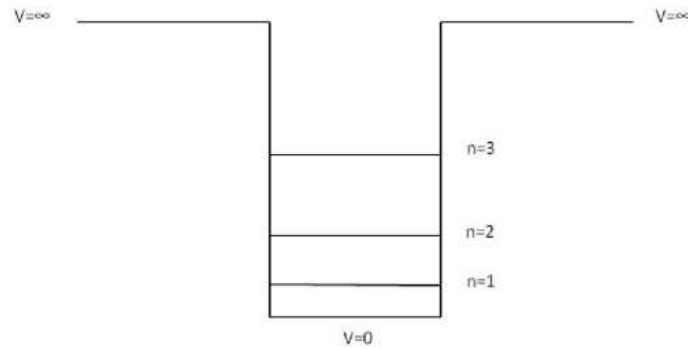


图 1.3 一维无限深势阱

而对于低维材料而言，由于在某一个或几个维度上电子运动受限，能量取值由近连续退化为分立的能级。如图1.3所示的一维无限深量子阱，阱内势能为零，阱外势能无穷大，电子的运动被限制在量子阱内，在此情况下，Schrödinger方程退化为： $\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\phi = 0$ ，令 $k^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$ ，则通解为： $\phi(x) = A\sin(kx + \delta)$ ，其中A与 $\delta$ 均为待定常数。进一步，由一维波函数的连续性可以得到 $\phi(0) = \phi(a) = 0$ （势阱外没有电子），将 $x = 0, a$ 分别带入一维波函数通解可以得到，k的取值为： $k = \frac{n\pi}{a} (n = 1, 2, 3, \dots)$ ，由此可得，即能量的取值离散。

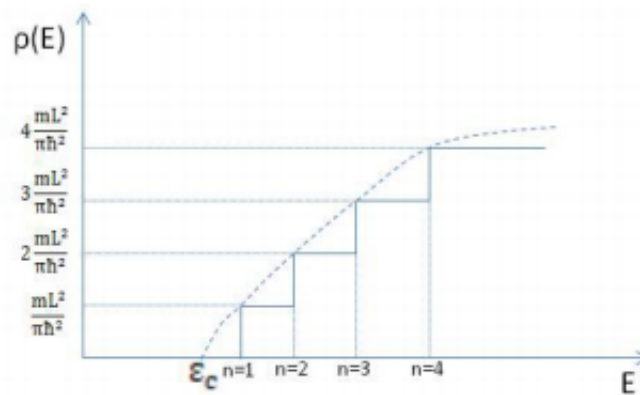


图 1.4 三维自由电子气态密度曲线

在此基础上讨论自由电子气一维受限（量子阱）的情况，对于量子阱导带而言， $E = \epsilon_n + \epsilon + \epsilon_C$ ，其中 $\epsilon_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )为一维无限深势阱的分立能级， $\epsilon$ 是二维自由电子气能量，而 $\epsilon_C$ 指的是二维电子气导带底能量。这时应有，单 $k$ 态占据 $k$ 空间“体积”为 $(\frac{2\pi}{L})^2$ ，则在波矢 $0 \rightarrow k$ 范围内电子数为 $N(k) = 2 \cdot \frac{\pi k^2}{(\frac{2\pi}{L})^2} = \frac{L^2 k^2}{2\pi}$ ，于是可以得到： $N(E) = \frac{mL^2(E - \epsilon_n - \epsilon_C)}{\pi\hbar^2}$ ，因此二维自由电子气导带态密度 $\rho(E) = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$ 为常数。如图1.4所示，这里有一点需要特别指出，虽然求得的二维电子气态密度为常数，但是之所以会在对应的能量值处出现阶跃是因为电子总能量 $E$ 实际上包含了两部分，一部分是一维无限深势阱产生的分立能级，另一部分则是二维自由电子气的能量，当能量 $E$ 取某一值时，对应着不同的组合，以 $\epsilon_3 < E < \epsilon_4$ 为例， $E$ 的可能组合有： $\epsilon_1 + E - \epsilon_1$ ， $\epsilon_2 + E - \epsilon_2$ 以及 $\epsilon_3 + E - \epsilon_3$ ，每一个组合都对对应能态密度 $\rho(E) = \frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$ ，所以总的能态密度为 $3\frac{mL^2}{\pi\hbar^2}$ 。

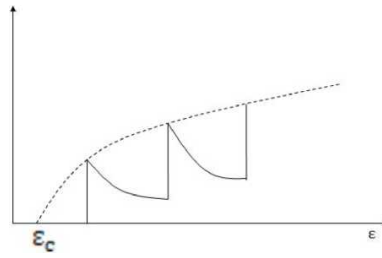


图 1.5 一维自由电子气态密度示意图

对于二维受限的情况，电子在两个方向上的运动都收到量子化的约束，这种特殊的材料称为量子线，对于量子线结构而言，总能量 $E = \epsilon_{m,n} + \epsilon_c + \epsilon$ ，其中 $\epsilon_{m,n}$ 为二维“量子阱”中能量的离散取值， $\epsilon_{m,n} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*}(\frac{m^2}{d_x^2} + \frac{n^2}{d_y^2})$ ，而 $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ 是一维自由电子的能量，在此情况下，单 $k$ 态占据空间为 $\frac{2\pi}{L}$ ，于是有 $k$ 空间 $0 \rightarrow k$ 范围内电子数为 $N(k) = \frac{2k}{2\pi/L}$ ，进一步， $N(\epsilon) = \frac{\sqrt{2m^*\epsilon} \cdot L}{2\pi}$ ，于是 $N(\epsilon) = \frac{L\sqrt{2m^*(E - \epsilon_{m,n} - \epsilon_C)}}{2\pi\hbar}$ ，所以二维受限的情况对应的电子态密度为 $\rho(E) = \frac{L\sqrt{2m^*}}{4\pi\hbar} \cdot \frac{1}{\sqrt{E - \epsilon_{m,n} - \epsilon_C}}$ ，与一维受限情况类似的是，量子线态密度会在 $n=1, 2, 3, \dots$ 以及 $m=1, 2, 3, \dots$ 处发生阶跃，但是两个相邻的阶跃之间的态密度不再是常数，而是按照方根形式递减，如图1.5所示。

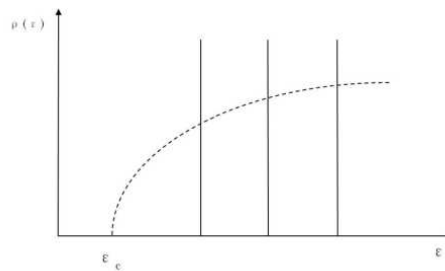


图 1.6 量子点态密度示意图

最后，对于量子点结构而言（三维受限），直接可以得到 $E_{m,n,p} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m^*}(\frac{m^2}{d_x^2} + \frac{n^2}{d_y^2} + \frac{p^2}{d_z^2})$ ， $\rho(E)$ 在非 $E_{m,n,p}$ 值处为0，在 $n = 1, 2, 3, \dots$ ， $m = 1, 2, 3, \dots$ ， $p = 1, 2, 3, \dots$ 处出现阶跃，如图1.6所示。



## 二、 布洛赫模型

以上便是整个自由电子气模型的框架，尤其是针对不同维度电子运动受限而产生的量子效应对于材料特性的影响在多数情况下是值得借鉴的。但是自由电子气模型，只能适用于少数情况，像金属等材料，大多数情况下，自由电子气模型并不能很好的满足讨论的需求，于是需要引入更精确的模型进行讨论，根据定态Shrödinger方程，获得哈密顿算符是求解定态Shrödinger方程的关键，而 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V$ ，前一项代表动能，后一项则为势能，因此获得电子在运动过程中感受到的势能的表达式尤为重要。在一个具有N个离子实的晶格结构中，严格的哈密顿算符的表达式为：

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\sum_{n=1}^{NZ} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_Z^2 + \\ & \frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(2e)^2}{|R_m - R_n|} - \sum_{j=1}^{NZ} \sum_{n=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{2e^2}{|r_j - R_n|}\end{aligned}\quad (2.0.2)$$

$$= \hat{H}_e + V_{ee} + \hat{T}_n + V_m(R_m, R_n) + V_{en}(r_e, R_n) \quad (2.0.3)$$

上述方程实际上包含了NZ个独立的方程，这意味着要求解得到波函数的形式，需要联立求解的方程个数与材料内电子数同数量级，这样的求解过程是无法实现的，因此要对求解过程进行相应的简化。首先引入绝热近似，所谓绝热近似指的是忽略N个离子实的动能以及离子实之间的相互作用，这样哈密顿量表达式中即消除了离子实动能项 $\sum_{n=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_Z^2$ 以及离子实相互作用势能项 $\frac{1}{2} \sum_{m,n} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(2e)^2}{|R_m - R_n|}$ ，其次是引入平均势场的处理方法，将NZ个电子看成是彼此独立的个体，忽略互相之间的静电作用，这些电子同时处于一个平均势场中，这样哈密顿量的表达式就变为：

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{NZ} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r_i) - \sum_{R_n} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_i - R_n|} \right] \quad (2.0.4)$$

于是多体问题就简化成了求解NZ个等价电子波函数以及能量本正值的单体问题。在上述的哈密顿量表达式中， $V_e(r_i) - \sum_{R_n} \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_i - R_n|}$ 是NZ个电子所处平均势场势能的表达式，这里可以看出如果要求解定态Shrödinger方程仍有一个麻烦，就是上述哈密顿量的表达式还包括N个离子实的位置，这样求解起来依然不现实，所以需要进行进一步的假设：对于周期性的晶格结构而言，假定电子所处平均势场的表达式与晶格结构有相同的变化周期，这样的假设对于完美或者近完美的晶格结构是合理的，在此基础上便可以把多体问题完全简化成求解单电子波动的问题，单电子哈密顿量的表达式为： $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$ ，其中势函数项V满足 $V(r + R_n) = V(r)$ ，以上的近似称为周期近似，在以上三步近似处理（绝热近似、单电子近似以及周期近似）之后，单电子定态Shrödinger方程为： $[-\frac{\hbar^2}{2m}] \phi = \epsilon \phi$ （其中有 $V(r + R_n) = V(r)$ ），满足上述Shrödinger方程的波函数解具有 $\phi_k(r) = e^{ikr} u_k(r)$ 的形式，称为Bloch函数，其中 $u_k(r)$ 满足 $u_k(r + R_n) = u_k(r)$ ，这称为Bloch定理，定理的证明详见阎守胜版《固体物理基础》相应章节，此处从略。但是有一点需要指出，在证明Bloch定理过程中，人为引入了表达式中的k，引入时只是作为一个常数不具有任何的物理含义，由于推导结果是k处于的指数位置，这与平面波的波矢所处位置相同，于是就将引入的量称为波矢，并人为的赋予其波矢的符号k。根据 $\phi$ 的周期边条



件 $\phi(r + Na_i) = \phi(r)$  ( $i=1, 2, 3, \dots$ ), 带入Bloch函数, 可以得到 $e^{ikNa_i} = 1$ , 但是这里应该指出,  $\phi$ 的周期边条件与晶体的周期平移性不同, 或者说与 $u_k(r)$ 的周期性不同,  $u_k(r)$ 的变化周期是 $R_n$ , 而 $\phi$ 的周期边条件只是 $R_n$ 沿坐标轴的特殊情况。根据以上的周期边条件可以得到 $k$ 的取值为 $\mathbf{k} = \frac{l_1}{N_1}\vec{\mathbf{b}}_1 + \frac{l_2}{N_2}\vec{\mathbf{b}}_2 + \frac{l_3}{N_3}\vec{\mathbf{b}}_3$  ( $l_1, l_2, l_3 = 1, 2, 3, \dots$ ), 其中 $N_1, N_2, N_3$ 分别是指三个晶向上的晶胞数, 而 $\vec{\mathbf{b}}_1, \vec{\mathbf{b}}_2, \vec{\mathbf{b}}_3$ 是倒格矢的基矢。于是可以得到每一个分立的 $k$ 取值在 $k$ 空间中占据的体积为 $\Delta k = \frac{\Omega'}{N}$ , 而 $\Omega' = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$  ( $\Omega, \Omega'$ 分别是指正空间与倒空间晶胞的体积), 由此可得 $\Delta k = \frac{(2\pi)^3}{N\Omega} = \frac{(2\pi)^3}{V}$  (其中 $V = N\Omega$ 是材料的体积), 这与从自由电子气模型基于边条件推出的 $\Delta k$ 表达式相同。将Bloch函数的形式带入经过近似处理得到的定态Shrödinger方程可得:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)\right]u_k(r) = \epsilon_k u_k(r) \quad (2.0.5)$$

根据Bloch定理,  $u_k(r + R_n) = u_k(r)$ , 所以对于同一 $k$ , 可以得到一系列波函数 $\phi_k(r) = e^{ik(r)}u(r)$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), 同时也就对应一系列能量本正值 $\epsilon_{kn}$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), 这些能量值按照 $n$ 的不同由低到高排列, 于是将 $n$ 称为能级指标, 而对于 $k$ 的取值, 由于晶体的平移对称性要求 $e^{iG_n R_n} = 1$  (这个表达式的成立是晶体具有平移对称性的必然要求, 这也正是倒空间格点的定义式), 于是很自然的应该有 $e^{i(k+G_n)R_n} = e^{ikR_n}$  (这个表达式的意义在于, 在没有这个表达式的时候, 处于Bloch函数中的 $k$ 似乎与倒空间没有直接的联系, 而这个表达式告诉我们, 关于 $k$ 的函数实际上是倒空间中的周期函数, 周期便是倒空间的格矢 $G_n$ ), 由此, Bloch 电子便有了如下特性: 具有以 $n$ 标记的能级结构, 当 $n$  确定时,  $\epsilon$  的取值随 $k$  周期性变化, 于是分立 $p$ 的能级结构展宽成能带, 这就是能带理论的基础。但是上面在讨论自由电子气模型时提到的与材料的光吸收特性密切相关的导带电子态密度的计算, 应用Bloch 函数的形式则较为复杂, 因为能量本正值 $\epsilon$  与波矢 $k$  之间的关系已不再像 $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  那样简单, 因此讨论起来也就比较复杂, 但是对于Bloch 电子而言, 讨论态密度时完全可以应用自由电子气的模型进行讨论, 因为对于导带而言, 由于其电子的排布并不像价带电子那样都成对排布, 因此其自由性相对较大 (这也是导带名称的由来), 可以近似将导带电子视为“自由电子气”。

## 尾语

本文给出了两种模型下讨论材料中电子能级以及展宽的能带结构特性, 其中, 第一部分讨论的自由电子气模型适用于金属等导体材料, 讨论的重点是导带的能态密度在块体材料、量子阱、量子线以及量子点结构中的异同, 给出了量子限制作用 (quantum confinement effect) 在一维至三维受限情况的具体体现, 对于理解材料的光吸收行为提供了重要的参考。而第二部分讨论的Bloch电子模型是在自由电子气模型的基础上提出的更为精细的讨论模型, 讨论过程中应用了绝热近似、单电子近似以及周期势场近似, 最后得到了Bloch函数的一般形式, 在此基础上结合单电子定态Shrödinger方程得到了以 $n$ 为指标的能级结构展宽成对于每一个 $n$ 的取值 $\epsilon$ 随 $k$ 周期变化的能带结构, 给出了能带理论最基础的理解, 其中还指出, Bloch电子的导带能态密度问题可以应用自由电子气模型进行讨论。

