

第一章 半导体器件物理基础

- 晶体管、集成电路的发明历史
- 半导体器件发展的最新进展
- 晶体的能带结构
- 半导体中的能带结构
- 半导体的导电类型
- 热平衡统计
- 半导体中的自由载流子输运

1926年，薛定谔提出波动力学理论

一维非相对论薛定谔波动方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) = j\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

其中， $\Psi(x, t)$ 为波函数，

$V(x)$ 为与时间无关的势函数，

m 为粒子的质量，

j 为虚常数(也常用 i)。

将 $\Psi(x, t)$ 分离变量： $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$

代入得：

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = j\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t}$$

方程左边=右边=常数= η

$$\text{令: } j\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = \eta$$

$$\text{解得: } \phi(t) = e^{-j(\eta/\hbar)t}$$

该解是正弦波的经典指数形式

$$E = h\nu = h\omega / 2\pi$$

$$\omega = \eta / \hbar = E / \hbar$$

$$\text{薛定谔波动方程可写为: } -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E$$

即, 一维定态薛定谔方程

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0$$

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \quad \hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

波函数 (Wave Function) 的物理意义

微观粒子总的时间相关的波函数可表示为：

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \phi(t) = \psi(x) e^{-j(E/\hbar)t}$$

其中 $\phi(t) = e^{-j(E/\hbar)t}$

玻恩在1926年指出， $|\Psi(x, t)|^2 dx$ 反映的是在给定的时刻，在 x 到 $x+dx$ 空间范围内找到该微观粒子的几率 (probability)，也就是说， $|\Psi(x, t)|^2$ 是一个几率密度函数 (probability density function)。

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) = \left[\psi(x) e^{-j(E/\hbar)t} \right] \left[\psi^*(x) e^{+j(E/\hbar)t} \right] \\ &= \psi(x) \psi^*(x) = |\psi(x)|^2 \end{aligned}$$

$|\psi(x)|^2$ 是几率密度函数，并且与时间无关。

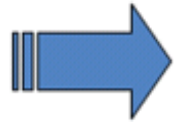
量子力学处理问题的基本步骤：

1. 写出哈密顿量及哈密顿算符。
2. 建立薛定谔方程。
3. 解出通解，其中包括待定常数，
4. 由初始条件和边界条件，并依据波函数的标准化条件的要求，求出能量本征值。
5. 求出与本征值相应的本征波函数。
6. 进行必要的讨论。

晶体的能带结构

严格说，要求解晶体中的电子状态，必须写出晶体中存在着相互作用的所有离子和电子的薛定谔方程。复杂的多体问题，进行三个近似

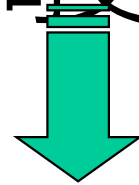
绝热近似



多体问题转化为多电子问题

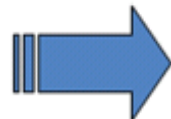
平均场近似

电子间的库仑相互作用 哈特里平均场（自洽场）
计及自旋和电子间交换相互作用 哈特里-福克平均场



多电子转化为单电子问题

周期场近似



周期为晶格所具有的周期

晶体的能带结构

1) 绝热近似 (*Born-Oppenheimer*近似)

内层电子和原子核组成离子实(*ion core*), 质量比电子质量大的多, 其运动速度远比电子小, 可以假定固体中的原子核对电子而言固定不动, 离子实给电子提供了一个固定的势场, 这样就把电子运动和晶格振动分开。

2) 单电子近似 (哈特里—福克自洽场方法)

假定每个电子的运动看成是独立的在离子实形成的势场中运动, 把多电子问题简化为单电子问题。

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^N \frac{e^2}{4\pi |r_i - R_a|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

如果忽略交叉项的影响, 则变成单电子问题:

晶体的能带结构

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \Rightarrow \sum_i \bar{V}_i(r_i)$$

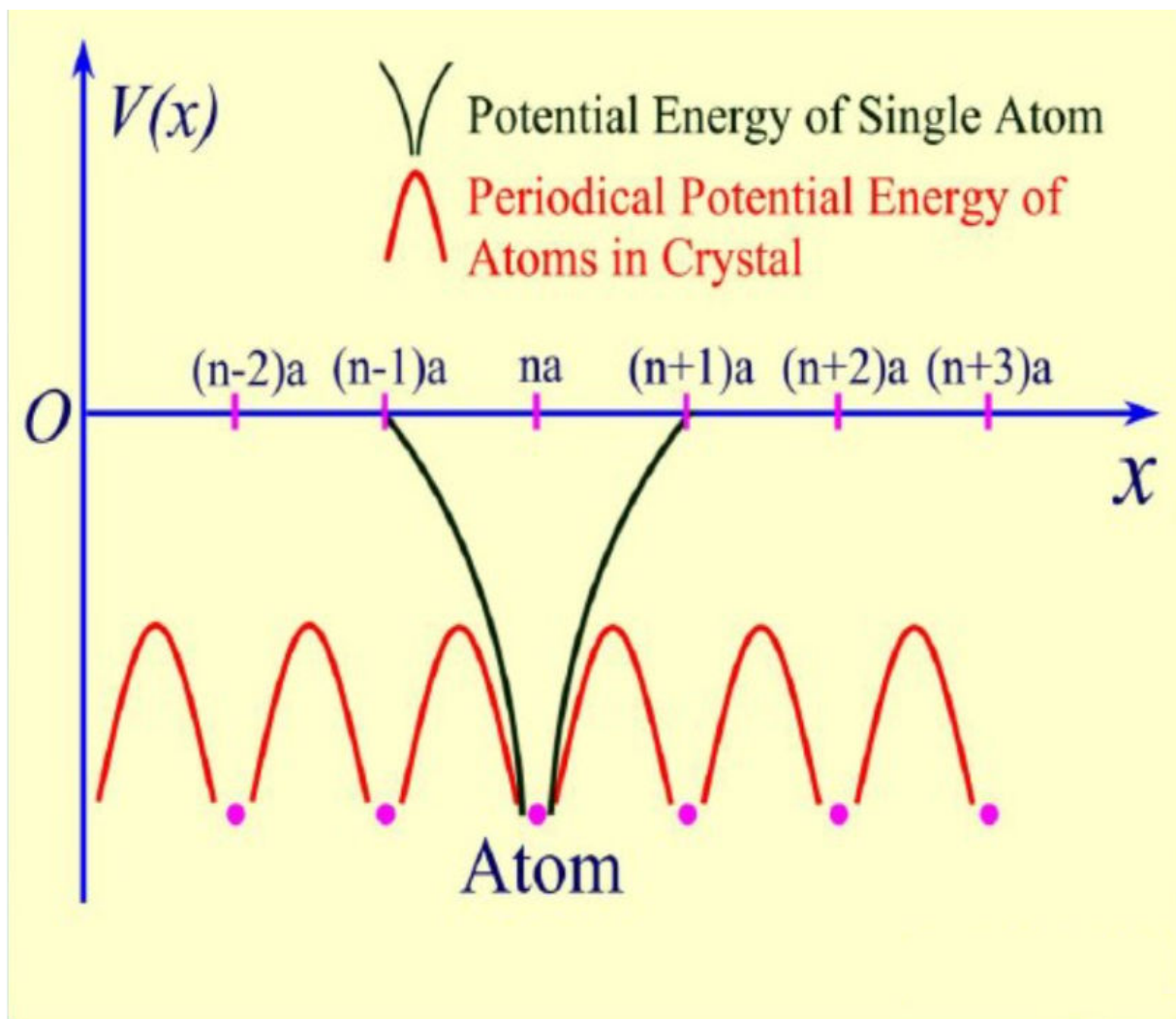
假定每个电子的运动看成是独立的在离子实和其它电子形成的平均势场中运动，每个电子所处的势能均相等，每个电子与其它电子之间的相互作用势能仅与该电子所处的位置相关，与其它电子的位置无关，就把多电子问题简化为单电子问题。

$$H = \sum_i H_i$$

3) 周期场近似

把所有的离子势场和其它电子的平均势场简化为周期势场(periodic potential)，这样就成为周期势场中的单电子问题。

晶体的能带结构



$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

周期性势场示意图

作一个简单假设，认为其它电子的电荷均匀分布于各原子实周围，这些负电荷大大削弱了原子实势场的起伏。

晶体的能带结构

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。在二十世纪二十年代末和三十年代初期，在量子力学运动规律确立以后，它是在用量子力学研究金属电导理论的过程中开始发展起来的。最初的成就在于定性地阐明了晶体中电子运动的普遍性的特点。主要的能带论的计算方法包括：

- 准自由电子近似
- 紧束缚近似
- 正交化平面波法
- $K \cdot P$ 微扰法
- 赝势法
-

晶体的能带结构

一维准自由电子近似

1. 周期性势场

为了了解周期性势场对电子状态的影响，先讨论一维晶体，假设 a 为晶格常数， L 为晶体长度， N 为晶体中总的原子数，则 $V(x+na)=V(x)$

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} = V_0 + \sum_n 'V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} = V_0 + \sum_n 'V_n e^{iK_n x}$$

求和号带撇表示累加时不包括项 $n=0$ 。由于 $V(x)$ 为实数值，而其付氏级数展开式采用复数形式，因此系数为一对对的共轭复数，即

$$V_n = V_{-n}^*, \quad V_n^* = V_{-n} \quad V_0 = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) dx = \bar{V} \quad V_n = \frac{1}{a} \int_0^a V(x) e^{-i2\pi \frac{n}{a}x} dx$$

如果 ΔV 与 V 比较起来很小，则 ΔV 就可以做为微扰 (perturbation) 来处理。

晶体的能带结构

为了得到这种模型的电子波函数与本征值，我们采用量子力学的微扰理论，以自由电子的波函数为零级近似波函数，而把周期性势场当做微扰，按照微扰理论，哈密顿量写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad \hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V} \quad \hat{H}' = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{i \frac{2\pi}{a} nx}$$

$$\text{波函数为: } \varphi_k = \varphi_k^0 + \varphi_k^{(1)} + \varphi_k^{(2)} + \dots$$

$$\text{本征值为: } E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} + \dots$$

2. 零级近似波函数及本征值

$$\hat{H}_0 = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V} \right] \varphi_k^0 = E_k^0 \varphi_k^0$$

晶体的能带结构

我们需要对上面的方程加上一定的边界条件以反映出电子是在一维晶体中运动，这个边界条件应该不影响我们计算得到体特性，通常有两种方法提供边界条件：

$$(1) \varphi_k^0(0) = \varphi_k^0(L) = 0$$

把盒外的势能当作无穷大，电子的波函数在边界上为零。这样上式解为驻波(standing wave)形式，这种边界条件亦称为**驻波条件**，电子的平均动量或平均速度等于零，这样得到的解当 $L \rightarrow \infty$ 时，得不到平面波。

(2) 周期性边界条件

晶体的能带结构

这是固体物理中经常遇到的边界条件，考虑到晶体中绝大部分电子的波长远小于一般晶体的尺寸，运动状态受边界影响较小，因此，周期性边界条件只影响到边界处电子运动状态。而且力学量的测量值必须是实数，厄米算符的本征值都是实数，因此表示力学量的算符都是厄米算符。为保证动量算符的厄米性，必须取周期性边界条件。

$$\varphi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V}$$

$$\varphi_k^0(x + L) = \varphi_k^0(x) = \varphi_k^0(x + Na)$$

$$e^{ikNa} = 1, \quad kNa = 2\pi s \quad k = \frac{2\pi s}{Na} = \frac{2\pi s}{L}$$

考虑周期性边界条件后， k 变为分立的值。

3. 能量的一级修正值，波函数一级修正及能量二级修正值¹⁴

晶体的能带结构

$$(1) E_k^{(1)}$$

根据量子力学微扰理论得：

$$E_k^{(1)} = H'_{kk} = \int_0^L \varphi_k^{0*} H' \varphi_k^0 dx = \int_0^L [\varphi_k^{0*} V(x) \varphi_k^0] dx - \bar{V}$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L V(x) dx - \bar{V} = 0$$

$$(2) \varphi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{H'_{k'k}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \varphi_{k'}^0$$

$$H'_{k'k} = \int_0^L \varphi_{k'}^{0*} H' \varphi_k^0 dx = \int_0^L \sum_n V_n e^{i(k-k'+2\pi\frac{n}{a})x} dx = \begin{cases} V_n & k - k' + \frac{\pi}{a} = 0 \\ 0 & \text{其它} \end{cases}$$

V_n 为周期场第 n 项付立叶级数的系数，所以波函数的一级修正为：

$$\varphi_k^{(1)} = \sum_{k'} \frac{V_n}{E_k^0 - E_{k'}^0} \varphi_{k'}^0, \quad k' = k + 2\pi \frac{n}{a}$$

晶体的能带结构

(3) $E_k^{(2)}$

$$E_k^{(2)} = \sum_{k'} \frac{|H'_{kk'}|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} = \sum_{k'} \frac{|V_n|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \quad k' = k + 2\pi \frac{n}{a}$$

4. 一维准自由电子的波函数及本征值

(1) 波函数

取一级修正, 有

$$\begin{aligned} \varphi_k &= \varphi_k^0 + \varphi_k^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{k'} \frac{V_n}{E_k^0 - E_{k'}^0} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik'x} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \left\{ 1 + \sum_n \frac{V_n}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + 2\pi \frac{n}{a})^2]} e^{i2\pi \frac{n}{a} x} \right\} \end{aligned}$$

$$\equiv u_k(x) e^{ikx}$$

晶体的能带结构

讨论：

a 布洛赫定理(Bloch theorem)

$u_k(x)$ 是考虑了周期性势场引入的前因子，我们先考虑它是否具有周期性。连加式内的指数函数，在 x 改变 a 的整数倍时，是不变的，这说明括号内为一与周期性势场具有相同周期的周期函数。

在周期性势场中运动的电子波函数的基本特征是自由电子的波函数乘上具有晶格周期性的函数，即布洛赫定理，用数学表达式来描述是：

$$\begin{cases} \varphi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \\ u_k(x) = u_k(x + na) \end{cases}$$

晶体的能带结构

波函数的振幅为一周期性函数，说明在晶体中各点找到电子的几率**具有周期性变化的性质**，即描述了晶体电子围绕原子核的运动。

指数部分是平面波，描述了晶体电子的**共有化运动**。因此，电子不完全局限在某一个原子上，而是可以从晶胞中的某一点自由的运动到其它晶胞内的对应点。这种运动就是电子在晶体内的共有化运动。

外层电子共有化运动较强，其行为与自由电子相同——准自由电子。内层电子的行为与孤立原子中的电子相似。

晶体的能带结构

b 波函数由两部分叠加而成，第一部分是波矢为 k 的前进的平面波，第二部分是该平面波受周期场作用而产生的波矢为 k' 的散射波。根据微扰理论，在原来的零级近似波函数中将掺入与它有微扰矩阵元的其它零级波函数，与 k 有矩阵元的只是态 $k'=k+2n\pi/a$ ，而且它们的能量差越小，掺入的部分就越大。

在一般情况下，各原子所产生的散射波的位相之间没有什么关系，彼此互相抵消，周期场对前进的平面波影响不大，散射波中各成分的振幅较小，这正是微扰理论适用的情况。

晶体的能带结构

如果 k 与 k' 态能量差越小，微扰的影响越大，考虑极端的情况： $k^2=(k+2\pi n/a)^2$ ，即 $k=-n\pi/a$ $k'=n\pi/a$ ，则相邻原子对前进的平面波的散射波的光程差 $2a=2n\pi/k=n\lambda$ ，即相邻原子反射波的光程差相差 λ 整数倍，因此它们相互叠加增强，从而使前进的平面波受到很大的干涉，这时周期场不能作为微扰来考虑，这时对应的是布拉格反射的条件： $2a\sin\theta=n\lambda$ 在正入射时情况。

c布里渊区

布里渊区定义有许多种方法，这里我们采用其中一种，引入平移算符 T ， $Tf(x)=f(x+a)$

晶体的能带结构

容易证明 T 与 H 可对易(H 是对空间坐标的两次微分), 因而具有相同的本征函数, 故 $\varphi_k(x)$ 也为 T 的本征函数。

$$\hat{T} \varphi_k(x) = \varphi_k(x+a) = e^{ikx} \varphi_k(x)$$

e^{ika} 是平移算符的本征值, 且 k 改变倒格矢值不变。

$$\hat{T} \varphi_{k+2\pi\frac{n}{a}}(x) = \varphi_{k+2\pi\frac{n}{a}}(x+a) = e^{ikx} \varphi_{k+2\pi\frac{n}{a}}(x)$$

上式表明对于 k 与 $k+2\pi n/a$ 态两者对平移算符 T 具有相同的本征值。 那么为保证本征值与 k 一一对应, 我们把 k 的范围限制在一定的范围内, 通常我们取: $-\pi/a < k \leq \pi/a$, 在这个范围以外的任何值可以通过加减 $2\pi n/a$ 平移到这个区域中来, 这个区域称为布里渊区。

晶体的能带结构

其中 $2\pi/a$ 是周期为 a 的一维晶格的倒格子周期，倒格点的坐标为 $K_n = 2\pi n/a$ ，这样我们就把布里渊区与倒格子空间联与起来。

布洛赫定理另一种表述是：

$$\varphi_k(r + R_n) = e^{ik \cdot R_n} \varphi_k(x)$$

(2) 本征值

能量取到二级修正：

$$E_k = E_k^0 + E_k^{(1)} + E_k^{(2)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} + \sum_n \frac{|V_n|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (k + 2\pi \frac{n}{a})^2]}$$

$$k' = k + 2\pi \frac{n}{a}$$

晶体的能带结构

与波函数的情况相同，当 $k=\pm n\pi/a$ 时，微扰理论不适用， $E_k \rightarrow \infty$ ，很显然，该结果是没有意义的。

简并微扰法

根据微扰理论，在原来的零级波函数中，将掺入与它有微扰矩阵元的其它零级波函数，而且它们的能量差愈小，掺入部分就愈大，与 k 态有矩阵元的只是各 $k'=k+2\pi s/a$ 态，其余矩阵元全为0。

考虑极端的情况， $E_k^0 = E_{k'}^0$

$$k = -\frac{n\pi}{a}, k' = \frac{n\pi}{a}, k' - k = 2\pi \frac{n}{a}$$

晶体的能带结构

因此有微扰矩阵元，而且能量差为0，此时 $\varphi_k(x)$ 与 E_k 发散，由于 k 和 k' 的状态有相同的能量，属于简并化的情况，必须用简并微扰处理。

设 Δ 为一小量，那么当波矢接近布拉格反射条件：

$$k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta), \Delta \ll 1$$

在周期场的微扰作用下，最主要的影响将是掺入了和它能量接近的状态。

$$k' = k + 2\pi \frac{n}{a} = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta)$$

针对这种情况，适当的近似处理方法是，忽略所有其它掺入的状态，这时它的零级波函数应为其线性迭加：

晶体的能带结构

$$\phi^0 = A\phi_k^0 + B\phi_{k'}^0,$$

这里比微扰方法更精确地考虑了影响最大的态，不再把它看成微扰项，而忽略其它态的影响。这种处理接近状态的方法，实际上就是一般简并微扰的方法。

在简并微扰的问题中，原来有若干状态能量相同，在零级微扰计算中，根据波动方程求得这些简并态之间的适当线性组合，其它能量不同状态的影响，只在进一步近似中考虑。与此相似，我们取了两态的线性组合，虽然它们能量只是接近，而不是完全相同，但是，这样做的精神是和简并微扰方法完全一致的。将该波函数代入薛定谔方程得：

晶体的能带结构

$$[\hat{H}^0 + \Delta V(x)]\phi^0 = E\phi^0 \quad V(x) = \bar{V} + \Delta V \quad \hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}$$

$$[\hat{H}^0 + \Delta V(x)][A\phi_k^0 + B\phi_{k'}^0] = E[A\phi_k^0 + B\phi_{k'}^0]$$

$$\begin{aligned} & A \left\{ \int_0^L \phi_k^{(0)*} \hat{H}^0 \phi_k^0 dx + \int_0^L \phi_k^{(0)*} \Delta V \phi_k^0 dx \right\} \\ & + B \left\{ \int_0^L \phi_k^{(0)*} \hat{H}^0 \phi_{k'}^0 dx + \int_0^L \phi_k^{(0)*} \Delta V \phi_{k'}^0 dx \right\} \\ & = E \left\{ \int_0^L A \phi_k^{(0)*} \phi_k^0 dx + \int_0^L B \phi_k^{(0)*} \phi_{k'}^0 dx \right\} \end{aligned}$$

$$\text{左式第一项: } \int_0^L \phi_k^{(0)*} \hat{H}^0 \phi_k^0 dx = \int_0^L \phi_k^{(0)*} E_k^{(0)} \phi_k^0 dx = E_k^{(0)} \quad 26$$

晶体的能带结构

第二项=0 一级微扰能量

第三项=0 平面波的正交性

第四项：
$$\int_0^L \phi_k^{(0)*} \Delta V(x) \phi_{k'}^0 dx = H'_{kk'} = V_n^*$$

右式：第一项=A, 第二项=0

则：
$$(E_k^0 - E)A + V_n^* B = 0$$

同理：
$$V_n A + (E_{k'}^0 - E)B = 0$$

$$\begin{vmatrix} E_k^0 - E & V_n^* B \\ V_n & E_{k'}^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

晶体的能带结构

$$E^2 - (E_k^0 + E_{k'}^0)E + E_k^0 E_{k'}^0 - |V_n|^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right\}$$

以下分别讨论两种情况：

$$1. |E_k^0 - E_{k'}^0| \gg |V_n|$$

由量子力学得知微扰论适用的条件是：

$$\left| \frac{H'_{kk'}}{E_k^0 - E_{k'}^0} \right| \ll 1, k' \neq k$$

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm |E_k^0 - E_{k'}^0| \left[1 + \frac{4|V_n|^2}{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

晶体的能带结构

$$= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm |E_k^0 - E_{k'}^0| \left[1 + \frac{2|V_n|^2}{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2} \right] \right\}$$
$$= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \left[|E_k^0 - E_{k'}^0| + \frac{2|V_n|^2}{|E_k^0 - E_{k'}^0|} \right] \right\}$$

如果 $\Delta > 0$, $k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta)$, $k' = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta)$, 那么 $E_{k'}^0 > E_k^0$

$$E_+ = E_{k'}^0 + \frac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \quad \text{原来较高能量提高}$$

$$E_- = E_k^0 - \frac{|V_n|^2}{E_{k'}^0 - E_k^0} \quad \text{原来较低能量降低}$$

晶体的能带结构

我们注意到，上式和前面对 k 和 k' 的一般微扰计算结果相似，只不过在 k 的情形只保留了 k' 项的影响，换句话说，只考虑了 k 和 k' 在微扰中的相互影响。

相互影响的结果使原来能量较高的态提高，原来能量较低的态下压，这是量子力学中普遍的结果，在微扰作用下，相互影响的两个能级，总是原来较高的能量升高了，原来较低的能量下降，有人形象地比喻为能级间的排斥作用。

两个相互影响的状态 φ_k^0 和 $\varphi_{k'}^0$ 微扰后的能量为 E^+ 和 E^- ， φ_k^0 态原来能量较低，微扰使它下降， $\varphi_{k'}^0$ 态原来能量较高，微扰使它上升。

$\Delta < 0$ 的情况与上面的讨论相同。

晶体的能带结构

$$2. |E_k^0 - E_{k'}^0| \ll |V_n|$$

这显然表示 k 很接近 $-n\pi/a$ 的情形，这正是简并微扰适用的情况

$$\begin{aligned} E_{\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm \sqrt{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2 + 4|V_n|^2} \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm [2|V_n| (1 + \frac{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2}{4|V_n|^2})^{\frac{1}{2}}] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm [2|V_n| [1 + \frac{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2}{8|V_n|^2}]] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (E_k^0 + E_{k'}^0) \pm [2|V_n| + \frac{(E_k^0 - E_{k'}^0)^2}{4|V_n|}] \right\} \end{aligned}$$

晶体的能带结构

根据 $k = -\frac{n\pi}{a}(1 - \Delta)$, $k' = \frac{n\pi}{a}(1 + \Delta)$

$$E_{k'}^0 = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} = \bar{V} + T_n(1 + \Delta)^2 \quad E_k^0 = \bar{V} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \bar{V} + T_n(1 - \Delta)^2$$

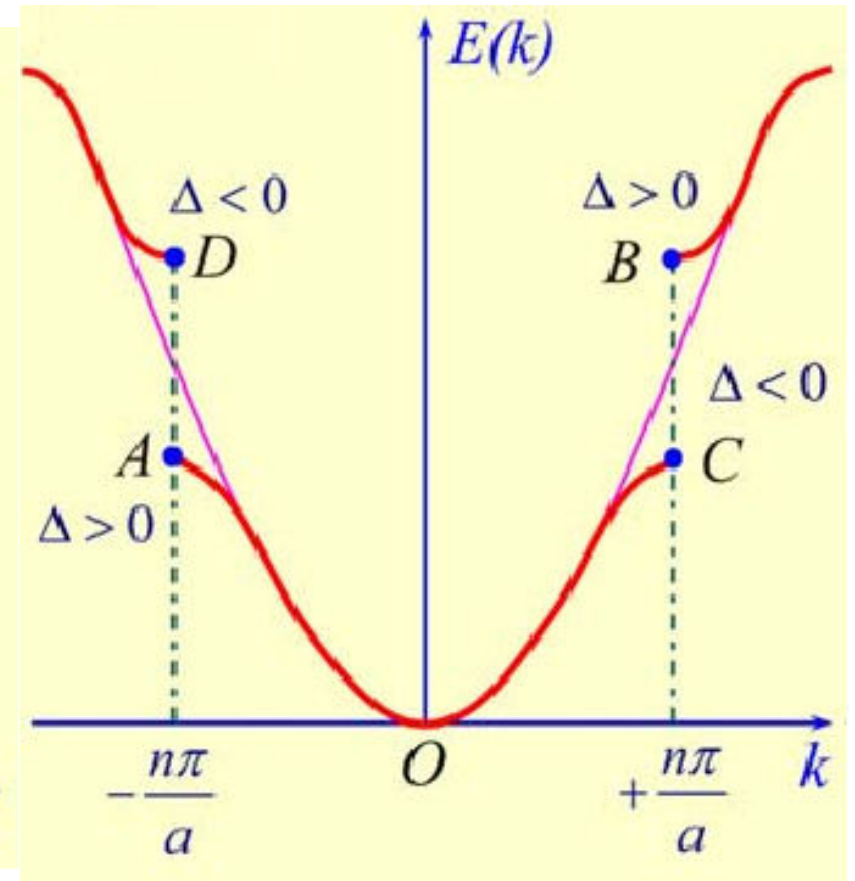
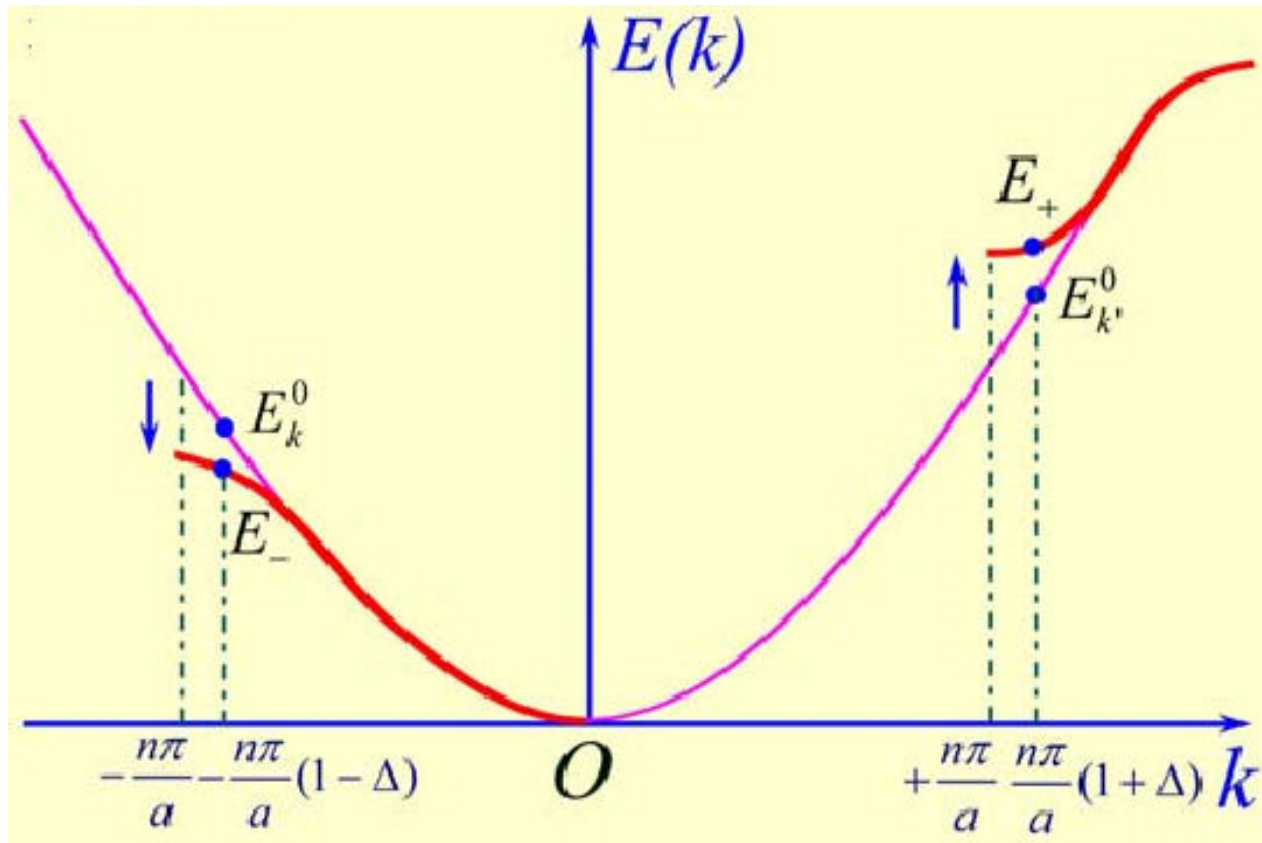
$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$$

$$E_- = \bar{V} + T_n - |V_n| - \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right)$$

$$E_+ = \bar{V} + T_n + |V_n| + \Delta^2 T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} + 1 \right)$$

这个结果可以用图像的方式与零级能量加以比较，如图。

晶体的能带结构



晶体的能带结构

$$(1) \Delta = 0 \quad E_{\pm} = \bar{V} + T_n \pm |V_n| = E_k^0 \pm |V_n| = E_{k'}^0 \pm |V_n|$$

在零级近似中，电子被看做是自由粒子，能量本征值作为 k 的函数，具有抛物线的形式。

在近自由电子近似模型中，若 k 不在 $n\pi/a$ 附近，与之有相互作用的所有状态零级能量差大，可以用非简并微扰的结果，这时能量的修正很小，可忽略不计。

当 k 值在 $-n\pi/a$ 附近时相类似，在 $n\pi/a$ 附近有一个状态，它们之间取值相差 $2n\pi/a$ ，有相互作用，而且零级近似能量相近。

当 $k=-n\pi/a$ ，与之有相互作用的状态中，存在一个 $k'=n\pi/a$ （且仅有一个）态，二者零级能量相等，而其它状态处与其零级能量差很大。

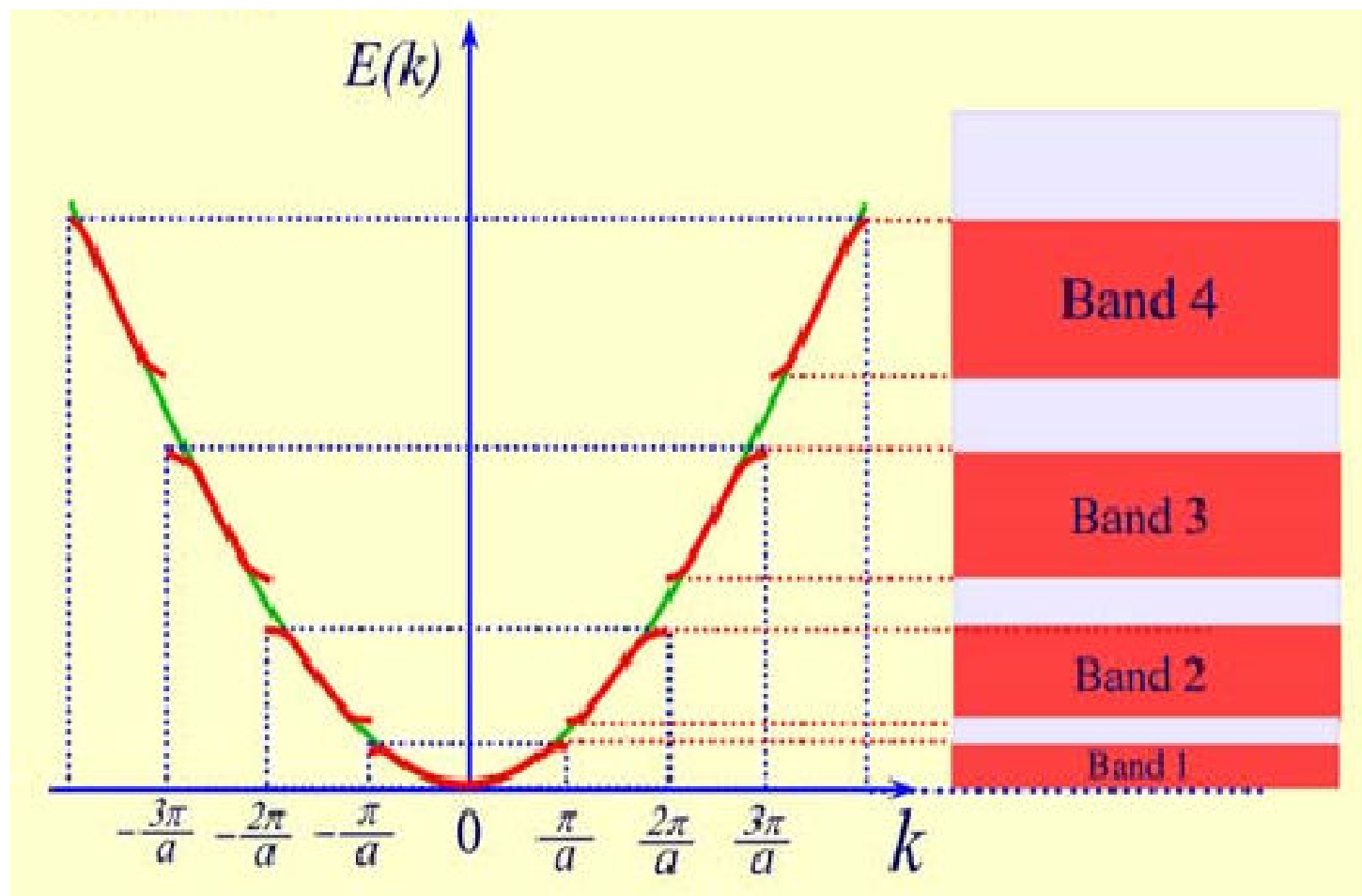
晶体的能带结构

对于后两种情况，微扰计算时只需要计入能量相等或相近的两个状态之间的相互影响，这就是简并微扰的情况。

微扰的结果是原来能级较高的更高了，原来能级较低的向下降。

原来能量都等于 $E=V+T_n$ 的两个状态 $k=-n\pi/a$ 及 $k'=n\pi/a$ ，由于波的相互作用很强， $E(k)$ 函数在 $n\pi/a$ 处断开，分裂成两个能级 E_+ 和 E_- ，其间的能量是不允许的，两者之差为禁带宽度， $E_g=2|V_n|$ 。禁带宽度由周期场展开式中的付应叶级数系数 V_n 决定，周期场的变化越激烈，各付立叶系数也越大，能量间隔也将更宽。

晶体的能带结构



$$k : -\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$$

$$-\frac{2\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \sim \frac{2\pi}{a}$$

布洛赫电子的状态应由两个量子数 n 和 k 来标记, $E_n(k)$, $\varphi_{nk}(x)$

周期场中运动的电子的能级形成能带是能带论中最基本的结果之一。

对于一维布喇菲格子：能带序号、能带所涉及波矢 k 的范围和布里渊区的对应关系如下列表格。

能带序号	k 的范围	k 的坐标轴长度	布里渊区
$E_1(k)$	$-\frac{\pi}{a} \sim \frac{\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第一布里渊区
$E_2(k)$	$-\frac{2\pi}{a} \sim -\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \sim \frac{2\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第二布里渊区
$E_3(k)$	$-\frac{3\pi}{a} \sim -\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \sim \frac{3\pi}{a}$	$\frac{2\pi}{a}$	第三布里渊区
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

结果讨论：

1) 禁带之上的一个能带底部，能量 E_+ 随相对波矢 Δ 的变化是向上弯曲的抛物线；禁带之下的一个能带上部，能量 E_- 随相对波矢 Δ 的变化是向下弯曲的抛物线；

晶体的能带结构

2)禁带出现在波矢空间倒格矢的中点处（布里渊区边界）： $k = \pm \frac{1}{2} \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{4\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{6\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{8\pi}{a}$

3)禁带的宽度:

$E_g = 2|V_1|, \dots, 2|V_2|, 2|V_3|, \dots, 2|V_n|$ 取决于势场的形式。

根据 $k = s \frac{2\pi}{Na} \rightarrow \Delta k = \Delta s \frac{2\pi}{Na}$

每个能带对应的k的取值范围: $\Delta k = \frac{2\pi}{a}$

各个能带k的取值数目等于晶体中原胞的数目

$$\frac{Na}{2\pi} \times \frac{2\pi}{a} = N$$

如果计入自旋，每个能带中包含2N个量子态。

晶体的能带结构

$$E_{\pm} = E_k^0, \pm |V_n| \text{ 代入 } V_n A + (E_k^0 - E) B = 0$$

$$\frac{A}{B} = \pm \frac{|V_n|}{V_{nn}} \quad V_n = |V_n| e^{i2\alpha} \quad A = \pm B e^{-i2\alpha}$$

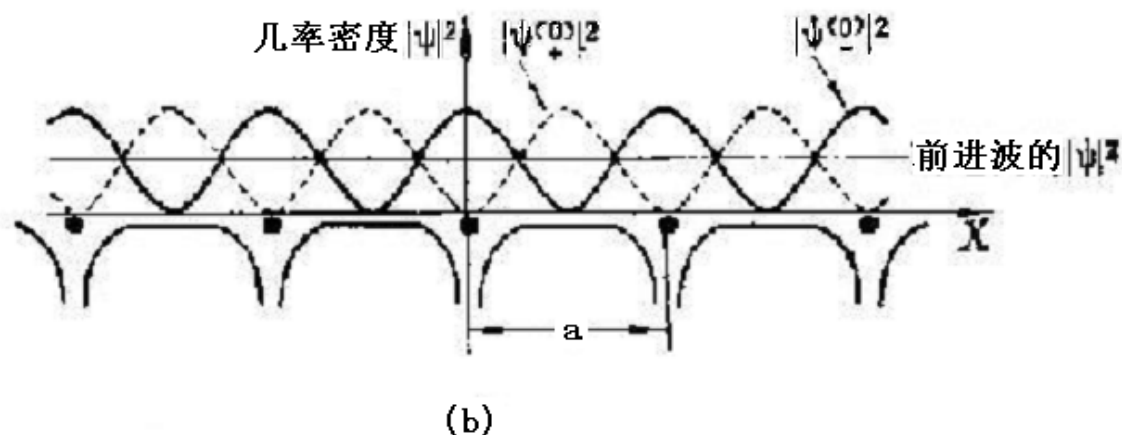
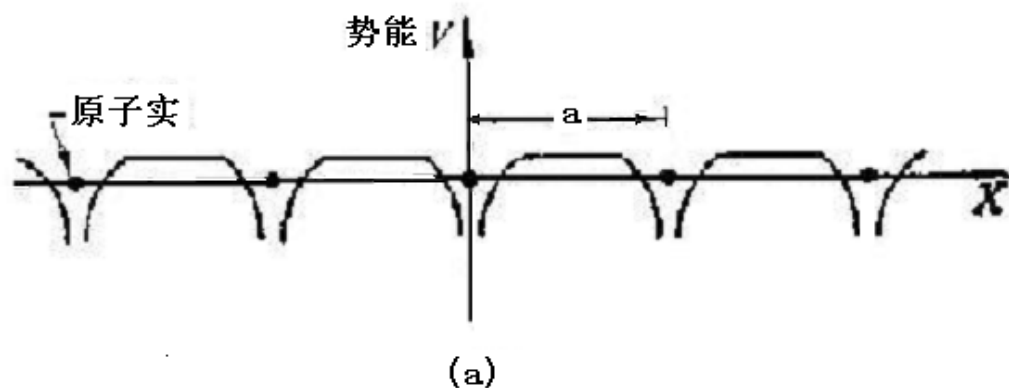
$$\phi^0 = A \phi_k^0 + B \phi_{k'}^0 = \frac{A}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \frac{B}{\sqrt{L}} e^{ik'x}$$

$$= \frac{B e^{-i\alpha}}{\sqrt{L}} \left[e^{i(\frac{n\pi}{a}x + \alpha)} \pm e^{-i(\frac{n\pi}{a}x + \alpha)} \right]$$

$$\phi_+^0 = \frac{2B}{\sqrt{L}} e^{-i\alpha} \cos\left(\frac{n\pi}{a} + \alpha\right) \quad \phi_-^0 = \frac{i2B}{\sqrt{L}} e^{-i\alpha} \sin\left(\frac{n\pi}{a} + \alpha\right)$$

ϕ^0 由两部分组成： ϕ_k^0 是前进的平面波， $\phi_{k'}^0$ 就是布喇格反射波，或者地位对调，零级近似波函数是驻波，以致波沿任何一个方向前进都不可能了。

晶体的能带结构



原子势场下平面波与两种驻波的几率密度，对应于 ϕ_- 是能量较低状态，对应于 ϕ_+ 是能量较高状态，因为前者靠近正离子区域，出现几率较大，受到强的吸引，势能是较大的负值，后者在正离子附近出现的几率密度较小，相应的势能较高。

晶体的能带结构

(2) $\Delta \neq 0$

由前面讨论知，在禁带之上的一个能带底部能量 E_+ 随 Δ 的变化关系是向上弯曲的抛物线，能量 E_- 随 Δ 的变化关系是一个向下弯曲的抛物线，禁带宽度的大小，取决于周期性势能的有关付立叶分量，总之，禁带发生在什么位置以及禁带究竟取多宽，决于晶体结构和势场的函数形式，周期场的变化愈剧烈，各项付应叶级数的系数愈大，则禁带愈宽。

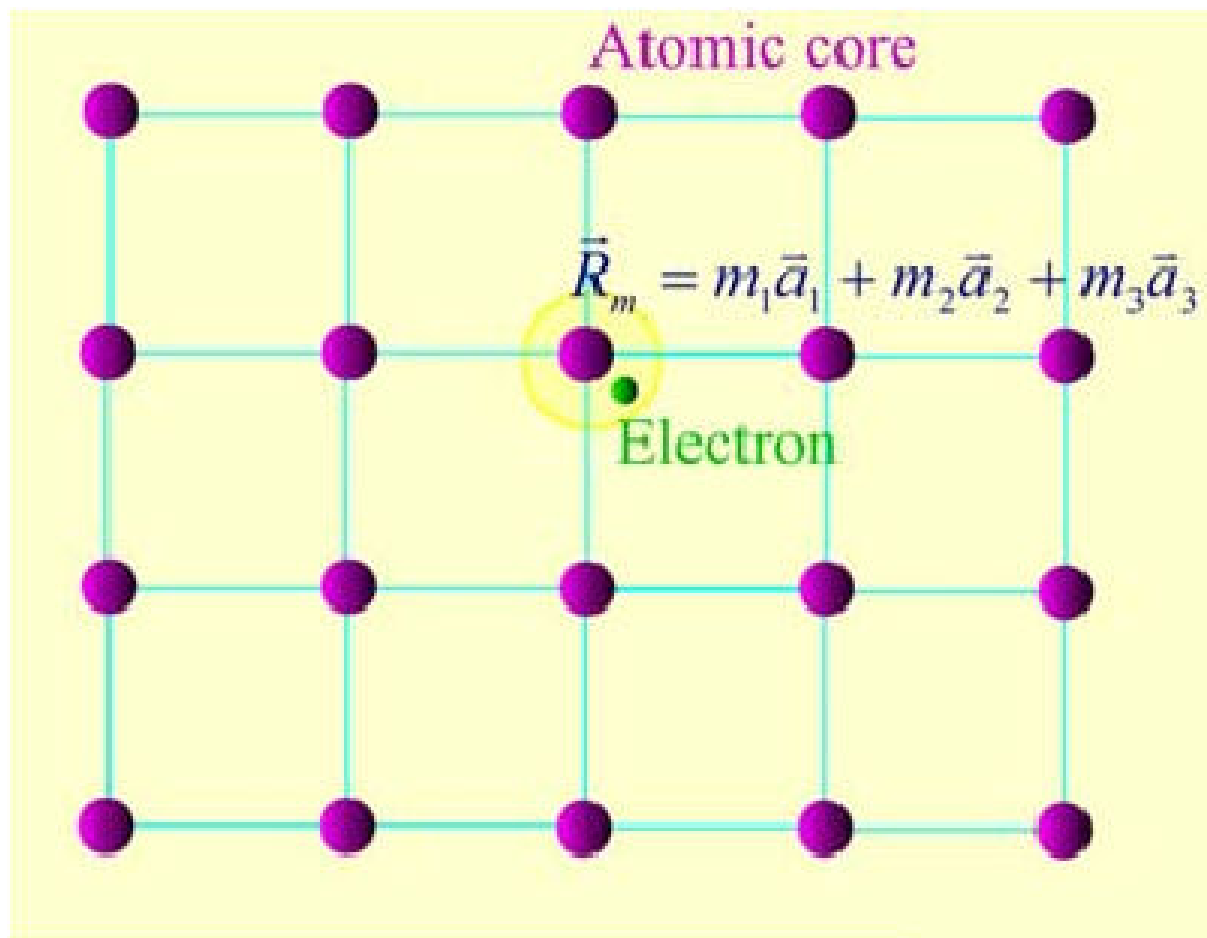
晶体的能带结构

紧束缚近似(tight-binding approximation)

在准自由电子近似中，电子行为同自由电子相似，周期场当做微扰，下面讨论另一个极端情况，即设晶体中的原子之间的距离较远，每个原子势场对电子有较强的束缚作用。因此紧束缚近似的出发点是，当电子距离某一个原子较近的时候，将主要受到该原子场的作用，**电子的行为同孤立原子的电子行为相似，其它原子势场只有次要的影响，可看做是微扰作用。**电子在零级近似的状态是束缚在每个原子上，由此可得到电子的原子能级与晶体中能带之间的相互联系。

1.紧束缚近似法的晶体中电子波函数及本征值

晶体的能带结构



紧束缚近似方法的思想——电子在一个原子(格点)附近时，主要受到该原子势场的作用，将其它原子(格点)势场的作用看作是微扰。

晶体的能带结构

$$R_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$$

如果把这第 m 个原子看成一个孤立原子，则在其附近运动的电子将以原子束缚态的形式环绕 R_m 点运动，这里假定**简单晶格**，每个原胞中只含有一个原子，

$$\varphi_i = (\vec{x} - R_m)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x} - R_m) \right] \varphi(\vec{x} - R_m) = E_i \varphi_i(\vec{x} - R_m) \cdots \cdots (1)$$

若晶体有 N 个相同的原子，将有 N 个这样类似的波函数，它具有相同的能量 E_i ，是 N 重简并的。这实际上是把原子间相互影响看做微扰的简并微扰方法，微扰以后的状态是 N 个简并态的线性组合，即用原子轨道的线性组合来构成晶体中电子共有化运动的轨道，因而也称为**原子轨道线性组合法**，简写为LCAO。

晶体的能带结构

$$\varphi(\vec{x}) = \sum_{m=1}^N a_m \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) \cdots \cdots (2)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{n=1}^N V(\vec{x} - \vec{R}_n) \right] \varphi(\vec{x}) = E \varphi(\vec{x}) \quad U(\vec{x}) = \sum_{n=1}^N V(\vec{x} - \vec{R}_n)$$

$$H_m^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x} - \vec{R}_m)$$

$$H_m' = U(\vec{x}) - V(\vec{x} - \vec{R}_m) \quad H = H_m^0 + H_m'$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{n=1}^N a_m (H_m^0 + H_m') \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) \right] = \sum_m a_m (E_i + H_m') \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m)$$

$$= \sum_m a_m E \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m)$$

$$\sum_m a_m (E_i - E + H_m') \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) = 0 \cdots \cdots (3)$$

$$\text{假设} \int \varphi_i^*(\vec{x} - \vec{R}_m) \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_n) dx = \delta_{mn} \cdots \cdots (4)$$

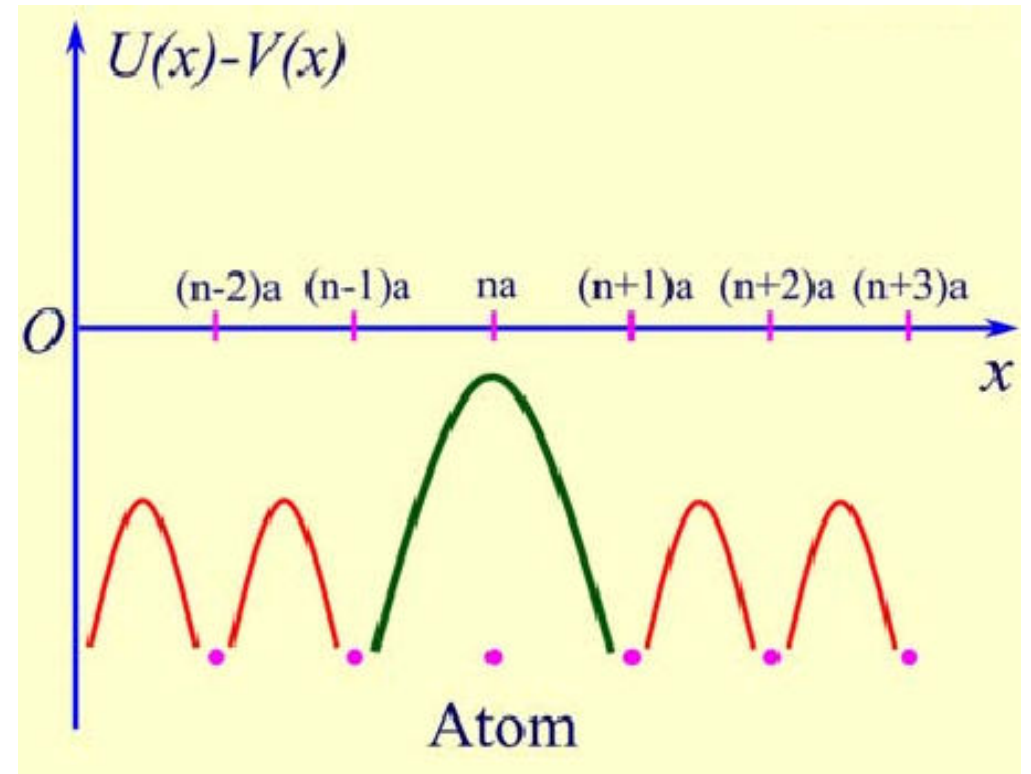
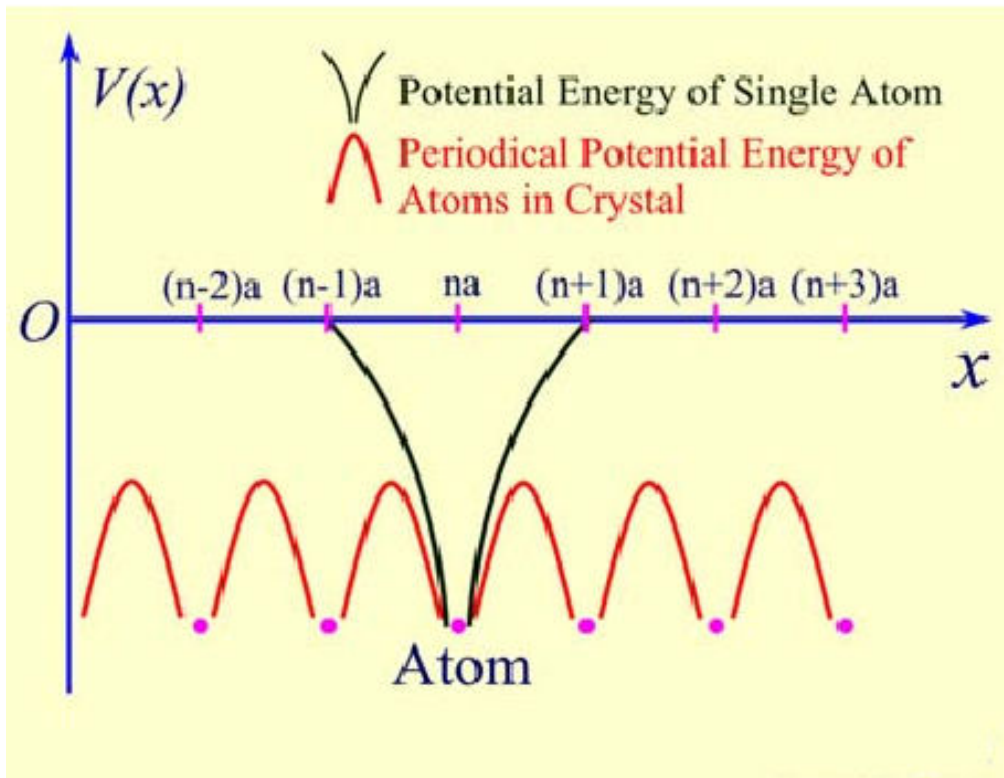
晶体的能带结构

$$a_n(E_i - E) + \sum_m a_m \int \varphi_i^*(\vec{x} - R_n)[U(\vec{x}) - V(\vec{x} - \vec{R}_m)]\varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m)dx = 0 \dots\dots (5)$$

$$\xi = x - R_m$$

$$\int \varphi_i^*(\xi - (R_n - R_m))[U(\xi) - V(\xi)]\varphi_i(\xi)d\xi = J(R_n - R_m) \dots\dots (6)$$

$$(E_i - E)a_n - \sum_m J(R_n - R_m) = 0 \dots\dots (7)$$



晶体的能带结构

$$a_m = C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$$

$$(E - E_i) = - \sum_n J(\vec{R}_n - \vec{R}_m) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_m - \vec{R}_n)} = - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

根据上式可得紧束缚近似的电子波函数与能量本征值。

(1) 波函数

$$\varphi(\vec{x}) = \sum_m a_m \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) = \sum_m C e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_m e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m} \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m)$$

$$\varphi_k(\vec{x}) = \frac{1}{N} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \left[\sum_m e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) \right]$$

晶体的能带结构

$$u_k(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_m e^{ik \cdot (\vec{x} - \vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{x} - \vec{R}_m) \right]$$

$$u_k(\vec{x} + \vec{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_m e^{ik \cdot (\vec{x} + \vec{R}_n - \vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{x} + \vec{R}_n - \vec{R}_m) \right]$$

$$\vec{R}_s = \vec{R}_m - \vec{R}_n \quad u_k(\vec{x} + \vec{R}_n) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\sum_m e^{ik \cdot (\vec{x} + \vec{R}_n - \vec{R}_m)} \varphi_i(\vec{x} + \vec{R}_n - \vec{R}_m) \right]$$

$$u_k(\vec{x} + \vec{R}_n) = u_k(\vec{x})$$

因此 (8) 式为布洛赫函数

下面由周期性边界条件求 k 的可能值, 设晶体由 $N=N_1N_2N_3$ 个原子组成的平行六面体, 利用玻恩卡门条件,

晶体的能带结构

$$\varphi(\vec{x} + N_1 \vec{a}_1) = e^{ik \cdot (\vec{x} + N_1 \vec{a}_1)} u_k(\vec{x} + N_1 \vec{a}_1)$$

$$= e^{ik \cdot \vec{x}} e^{ik \cdot N_1 \vec{a}_1} u_k(\vec{x}) = \varphi(x)$$

$$\vec{k} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3$$

$$N_1 \vec{k} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi l_1 \quad N_2 \vec{k} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi l_2 \quad N_3 \vec{k} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l_3$$

$$0 < l_1 \leq N_1 \quad 0 < l_2 \leq N_2 \quad 0 < l_3 \leq N_3$$

(2) 本征值

$$E(\vec{k}) = E_i - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$

$$J(\vec{R}_s) = - \int \varphi_i^*(\xi - R_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_i(\xi) d\xi$$

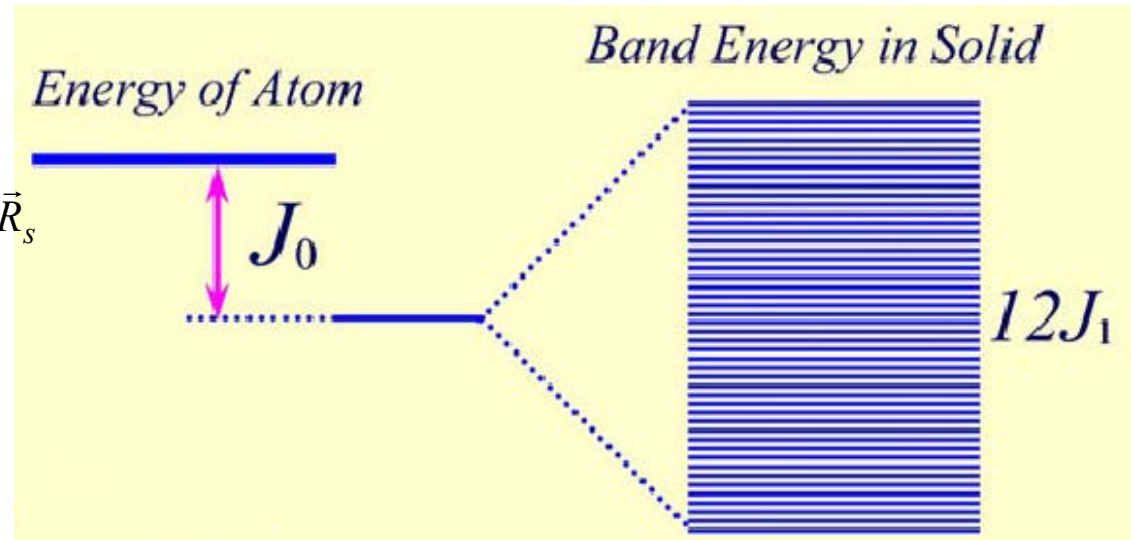
考虑s态波函数, $J(\vec{R}_s) = - \int \varphi_s^*(\xi - R_s) [U(\xi) - V(\xi)] \varphi_s(\xi) d\xi$

晶体的能带结构

注: $\varphi_s(\mathbf{x})$ 中的 s 与 R_s 中的 s 不是一个量。

$$J_0 = - \int |\varphi_s(\xi)|^2 [U(\xi) - V(\xi)] d\xi$$

$$E(\vec{k}) = E_i - J_0 - \sum_s J(\vec{R}_s) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_s}$$



对于 $J(R_s)$ 的贡献, 除 J_0 外, 其他必然与它取近邻点间波函数的重叠了, 对球对称的 s 态波函数, $J(R_s)$ 只决定于格点间的距离 $|R_s|$ 。

讨论:

(1) $E_s(k)$ 是波矢的周期函数

晶体的能带结构

$$e^{iR_s \cdot (k + \vec{K}_n)} = e^{ik \cdot R_s} e^{iR_s \cdot \vec{K}_n} = e^{ik \cdot R_s}$$

(2) k 只能取 N 个, N 为晶体中原胞数, 相应的能级有 N 个, 一个原子所在的孤立能级形成晶体后, 形成 N 个能级, 构成一个能带。

(3) 可求出能带宽度=能带顶能量-能带底能量

2. 简立方晶体形成 s 态波函数的能带

(1) 能带宽度

s 态波函数是球对称的, 在各个方向重叠积分相同, 因此 $J(R_s)$ 有相同的值, 简单表示为 $J_1 = J(R_s)$, 对简立方晶体最近邻有六个 $(a, 0, 0)$, $(-a, 0, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, -a, 0)$, $(0, 0, a)$, $(0, 0, -a)$, 对应的位矢 R_s 分别为: $\pm ai$, $\pm aj$, $\pm ak$

晶体的能带结构

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k}$$

$$\begin{aligned} E_s &= E_i - J_0 - J_1 [e^{i\vec{k}_x a} + e^{-i\vec{k}_x a} + e^{i\vec{k}_y a} + e^{-i\vec{k}_y a} + e^{i\vec{k}_z a} + e^{-i\vec{k}_z a}] \\ &= E_i - J_0 - 2J_1 [\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a] \end{aligned}$$

当 $k_x = k_y = k_z = 0$ 时, E_s 最小, $E_s(0) = E_i - J_0 - 6J_1$

当 $k_x = k_y = k_z = \pm \frac{\pi}{a}$ 时, E_s 最大, $E_s(\pm \frac{\pi}{a}) = E_i - J_0 + 6J_1$

带宽 $= 12J_1$

带宽决定于 J_1 , 而 J_1 的大小又主要决定于近邻原子波函数之间的相互重叠, 重叠越多, 形成的能带也就越宽。

(2) 能带底附近表达式

将表达式在 $k=0$ 处展开 (台劳级数二级)

晶体的能带结构

$$E_s = E_i - J_0 - 2J_1 \left[3 - \frac{1}{2}(a)^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \right]$$

$$= E_i - J_0 - 6J_1 + a^2 J_1 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$= E_{\min} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{底}}^*}$$

$$m_{\text{底}}^* = \frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

称为能带底电子的有效质量(effective mass), 由上式可知, 电子的波函数重叠愈大, J_1 则愈大, 有效质量愈小。

(2) 能带顶附近 $E(k)$ 表达式

晶体的能带结构

将 $E_s(k)$ 表达式在 $k_x=k_y=k_z=\pm\pi/a$ 处按台劳级数展开到二级, 令:

$$k_x = \Delta k_x \pm \frac{\pi}{a}, k_y = \Delta k_y \pm \frac{\pi}{a}, k_z = \Delta k_z \pm \frac{\pi}{a}$$

$$E_s(k) = E_i - J_0 + 2J_1[\cos a\Delta k_x + \cos a\Delta k_y + \cos a\Delta k_z]$$

$$= E_i - J_0 + 6J_1 - a^2 J_1(\Delta k_x^2 + \Delta k_y^2 + \Delta k_z^2)$$

$$= E_{\max} + \frac{\hbar^2 \Delta k^2}{2m_{\text{顶}}^*}$$

$$m_{\text{顶}}^* = -\frac{\hbar^2}{2a^2 J_1}$$

晶体的能带结构

前面主要介绍了准自由电子近似和紧束缚近似，由此得到许多关于在周期场中运动的电子的波函数和能量的特征、能带和能级的关系，布里渊区的性质等。这两种方法对真实的晶体并不适用，对于晶体的许多性质起主要作用的价电子即不象自由电子那么自由，也不象紧束缚法适用的内层电子束缚的那样紧密，因此要计算真正晶体中电子的能量状态，必须用更为精确的近似方法。

准经典运动

前面主要讨论了电子在晶体周期场中运动的本征态和本征值。对本征态和本征值的了解是研究各种有关电子运动问题的基础。

晶体的能带结构

与自由电子模型相比，准连续的 $\varepsilon(k)$ 分裂成能带，描述电子的波函数从平面波过渡到布洛赫波，相应的量子数，除自旋外，从单一的波矢 k 改为除波矢 k 外还需要附加带指标 n ，且 hk 的含义从电子的动量转变为电子的晶体动量。

讨论晶体中电子在一个外加场的作用下的运动，这个外场总是比晶体周期场弱的多，很自然想到应该以晶体中周期场的本征态为基础来进行讨论，一种是解含有外加势场的波动方程，通常是近似求解，另一种方法是把电子运动近似当作经典粒子来处理，一般的输运过程问题，如均匀电磁场中各种电导效应都属于这一类型。

晶体的能带结构

在讨论量子力学与经典力学的联系时，对任意有经典类比的力学系统，如果一个态的经典描述近似成立，则在量子力学中这个态就由一个**波包**(wave packet)代表，可以把德布罗意波组成波包，用粒子的观点讨论波包的运动，这个方法可用于讨论晶体电子在外场作用下的运动规律。

按照量子力学与经典力学对应的Ehrenfest定理，仅在粒子动能较大，外场变化缓慢时过渡到经典情形。这相当于含时薛定谔方程取波包解，波包中心坐标和动量期待值的变化满足经典的运动方程，可在不违背不确定原理的前提下，足够精确地给出电子的坐标和动量。

晶体的能带结构

不能把电子的速度看成和经典粒子的速度一样，经典粒子同时具有确定的位置和动量，电子完全没有确定的位置，和经典粒子毫无共同之处，只有在一定的条件下，电子可以近似当作一个经典力学中所描述的具有一定的位置与速度的粒子看待。

以 k_0 为中心，将波矢在 Δk 范围内变化的布洛赫波组成的波包 Δk 在比布里渊区限度 π/a 小得多的条件下，布洛赫电子的运动可以看做以 k_0 为中心的波包的运动，在这个前提下，晶体电子可用类经典粒子所具有的速度，准动量和能量等经典量描述，并可用有效质量来概括与晶体有相互作用的电子对外力 F 的影响。

晶体的能带结构

设波包由 k_0 为中心的在 Δk 范围内的变化的布洛赫波波函数组成， Δk 的线度比布里渊区的线度 π/a 小的多，在这样的范围内可认为，描述波包函数可写成：

$$\varphi(x, t) = \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} u_k(x) e^{i(kx - \omega t)} dk \approx u_{k_0}(x) \int_{k_0 - \frac{\Delta k}{2}}^{k_0 + \frac{\Delta k}{2}} e^{i(kx - \omega t)} dk$$

$$k = k_0 + \xi, \quad \omega = \omega_0 + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 \xi$$

$$\varphi(x, t) = u_{k_0}(x) e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \cdot \frac{\sin \frac{\Delta k}{2} [x - (\frac{d\omega}{dk})_0 t]}{\frac{1}{2} [x - (\frac{d\omega}{dk})_0 t]}$$

晶体的能带结构

相应的几率分布为: $|\varphi(x, t)|^2 = |u_{k_0}(x)|^2 \left\{ \frac{\sin \frac{\Delta k}{2} [x - (\frac{d\omega}{dk})_0 t]}{\frac{\Delta k}{2} [x - (\frac{d\omega}{dk})_0 t]} \right\}^2 \Delta k^2$

波包中心的位置是

$$u = x - \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t, \quad x = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 t$$

波包中心移动的速度为:

$$v(k_0) = \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_0 = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dE}{dk}\right)_0 \quad v(k_0) = \frac{1}{\hbar} (\nabla_k E)_{k_0}$$

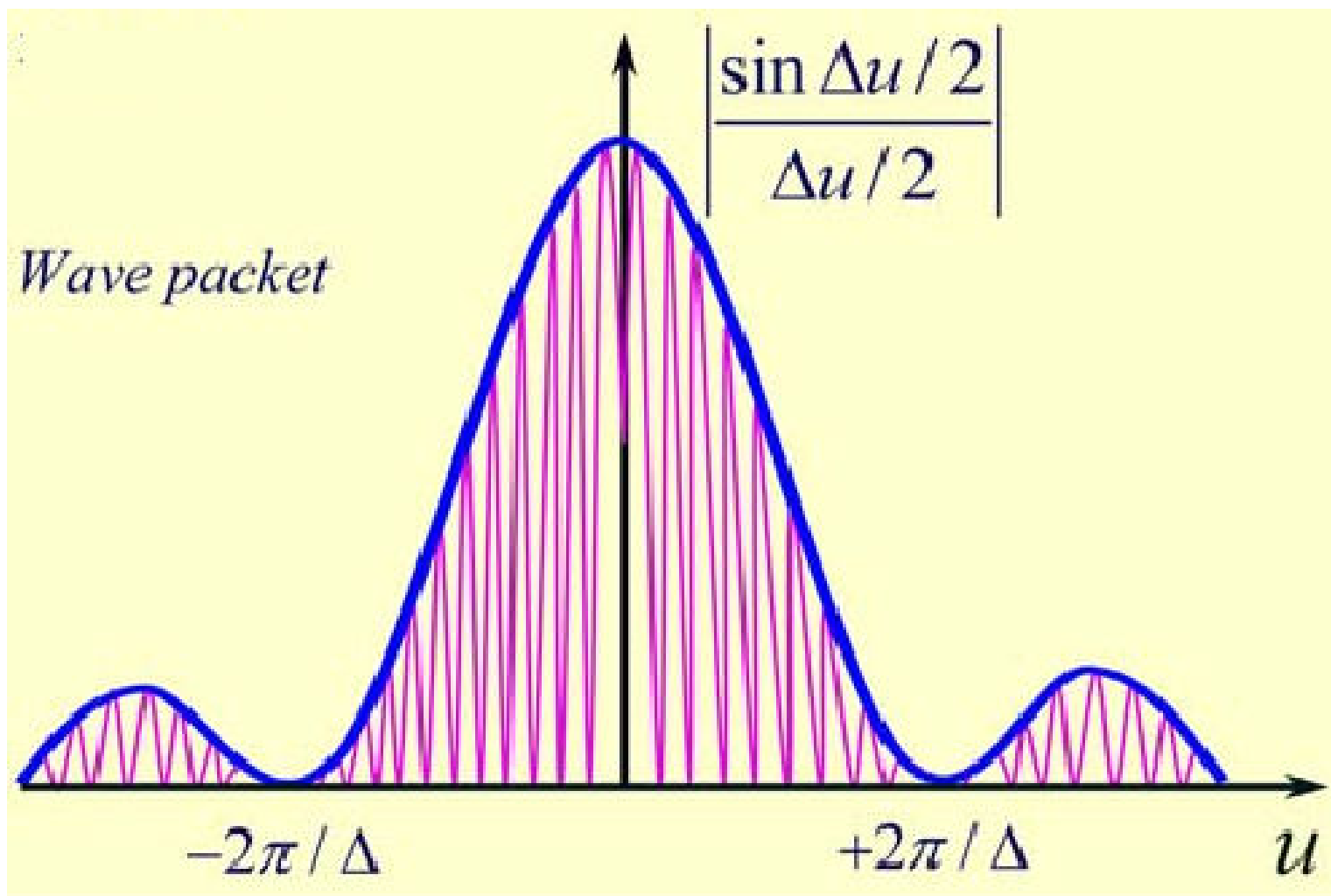
不难证明, 处在布洛赫态的电子的平均速度或速度的期待值就是

$$v_n(k) = \frac{1}{m} \langle \varphi_{nk}(r) | \hat{p} | \varphi_{nk}(r) \rangle \quad v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_n(k)$$

一般要求波包范围必须远大于原胞, 才可以用上述波包来描述电子的位置, 才可能把电子看做准经典粒子。

晶体的能带结构

从图中可知，波包主要集中在 $\pm 2\pi/\Delta k$ 的范围内。 Δk 应远小于布里渊区线度 π/a 。

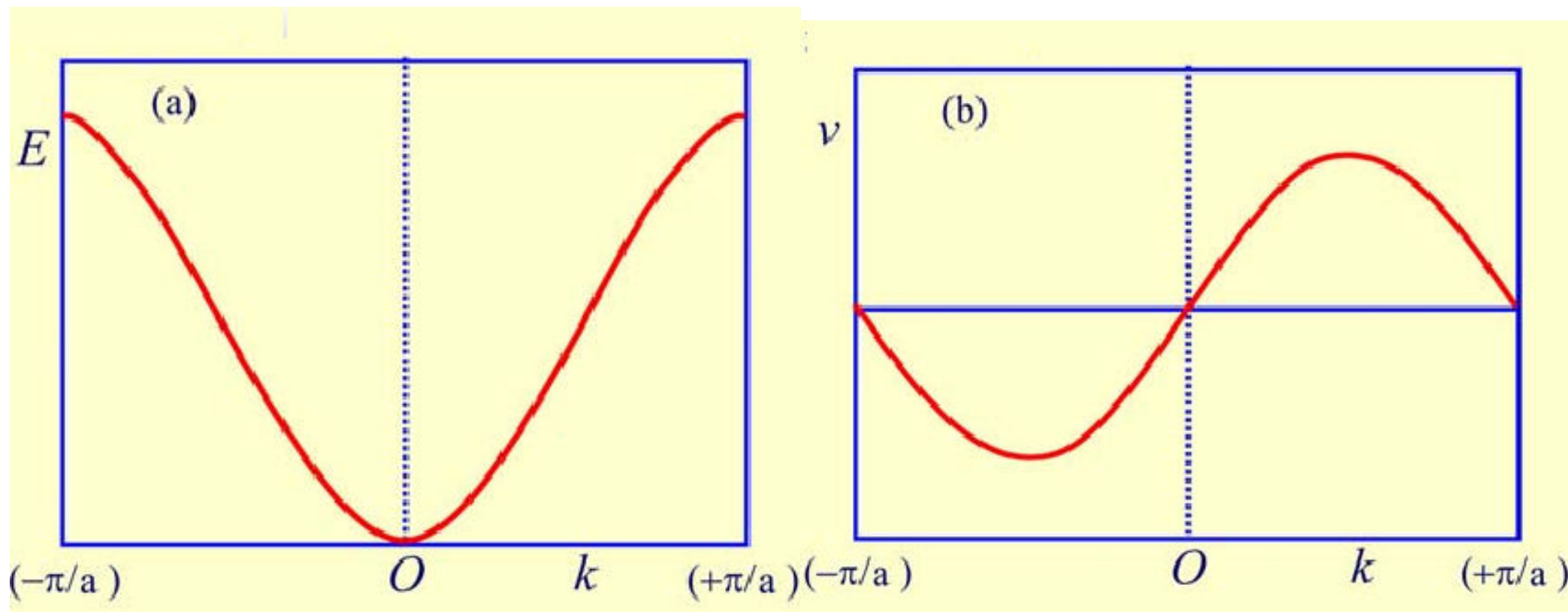


$$\Delta p \cdot \Delta x \sim \hbar$$

$$\Delta k \cdot \Delta x \sim 1$$

$$\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \gg a$$

晶体的能带结构



思考题：试计算一维单原子链布里渊区边界上电子的速度 (紧束缚近似)

晶体的能带结构

2. 晶体中电子在外力作用下的状态的变化和准动量
在外力 F 的作用下, 经过时间 dt , **外力**对电子将做功,
其值为:

$$dE = \vec{F} \cdot \mathbf{v}(\vec{k}) dt = \vec{F} \cdot \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \right) dt$$

$$dE = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \frac{d\vec{k}}{dt} dt = \left(\frac{\hbar d\mathbf{k}}{dt} \right) \cdot \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E \right) dt$$

$$\vec{F} = \frac{d}{dt} (\hbar \vec{k}) \quad \text{与经典力学中的牛顿第二定律类似}$$

$$\text{恒定电场下 } \frac{d\vec{k}}{dt} = -\frac{e\mathcal{E}}{\hbar} \quad \frac{d\vec{k}}{dt} = \frac{1}{\hbar} \left(-\frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{H} \right) = -\frac{e}{c\hbar^2} \nabla_{\mathbf{k}} E(\vec{k}) \times \vec{H}$$

晶体的能带结构

3. 电子的加速度和有效质量

$$\vec{F} = \frac{d}{dt}(\hbar \vec{k}) \quad v(k_0) = \frac{1}{\hbar} (\nabla_k E)_{k_0}$$

这是晶体中电子准经典运动的两个基本关系式， $\hbar k$ 称为电子准动量。从这两个基本关系式可以直接写出外力作用下加速度的公式

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{v}(k)}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k E \right) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \frac{dE}{dt} \\ \frac{dE}{dt} &= \left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k E \right) \cdot \vec{F} \\ \frac{d\vec{v}(k)}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_k \left[\left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k E \right) \cdot \vec{F} \right] = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k \nabla_k [E \cdot \vec{F}] \end{aligned}$$

晶体的能带结构

$$\frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} = \sum_\beta \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} F_\beta \quad \alpha = x, y, z \quad \beta = x, y, z$$

$$\frac{1}{m_{\partial\beta}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$$

$$\frac{d\vec{v}_\alpha}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha^2} F_\alpha \quad m_\partial^* = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha^2}$$

(1) 由于有效质量是一个张量，一般说来， m_x^* ， m_y^* ， m_z^* 不一定相等，加速度和**外力**的方向不同，因为引起电子加速度不仅仅由于外力，而且也包含有晶格内的作用力，有效质量不是常数，而是 k 的函数。

晶体的能带结构

- (2) 有效质量反比 $E-k$ 曲线的曲率，曲率大的则有效质量小，**带顶为负，带底为正**。
- (3) 不同于自由电子能量，周期场对有效质量的影响主要通过布拉格反射的形式在电子和晶格之间交换动量，有效质量大于零的情况，电子从外力场获得的动量多于电子交给晶格的动量，在有效质量小于零的情况，电子从外场中获得的动量比它交给晶格的动量小。