

能带论是研究固体中电子运动的重要理论基础,它是在量子力学运动规律确立以后,用量子力学研究金属的电导理论的过程中发展起来的。在这个理论的基础上,第一次深入说明了固体为什么有导体和非导体的区别。半导体开始在技术上应用之后,能带论正好提供了分析半导体问题的理论基础,同时又使能带论得到更进一步的发展。

能带论的出发点是:固体中的电子不再束缚于个别的原子,而是在整个固体内运动,它是一个所谓“单电子理论”,也就是说,各电子的运动基本上看作是相互独立的,每个电子都是在一个具有晶格周期性的势场中运动。能带论虽然是一个近似的理论,但实际的发展证明,它在某些重要的领域(如某些最重要的半导体)中是比较好的近似,可以作为精确概括电子运动规律的基础。在另外一些很广泛的领域(如许多金属)中,它可以作为半定量的系统理论而发挥重要作用。

在本章,我们首先介绍单电子近似的基本思路,接着通过金属自由电子模型和一个最简单的周期场例子,说明晶体电子状态的描述方法以及能带的产生与能带结构的特点,接下来再介绍晶体电子的准经典运动和晶体能带与导电性的关系,最后讨论实际晶体的能带结构。

### 3.1 晶体中电子状态的近似处理方法

晶体中电子的能级和波函数是分析电子在晶体中的运动和晶体的许多物理性质(电学、光学和磁学等性质)的理论基础。但要严格求解电子的能级和波函数是很困难的,所以需要引入适当的近似处理方法。

#### 3.1.1 单电子近似

关于晶体中电子运动状态的最早的理论是金属的自由电子论。金属的显著特性是电导率和热导率高,所以在 1900 年(即电子被发现后不久),特鲁德(P. Drude)就提出一种假设,试图解释金属的这些特性。他认为在金属中存在着自由电子,它们可以独立地在晶体中运动,相互之间没有作用,但是可以和粒子发生碰撞,这种自由电子就好比理想气体分子,可以称为电子气体。在外电场作用下,电子产生漂移运动引起了电流;在温度场中电子气体的迁移导致了热传导。在量子力学创立之后,索末菲(A. Sommerfeld)用量子理论对经典的自由电子模型加以改进,这样就能用来定量地解释金属的许多重要性质,如电子的热容量、热

导率、电导率、磁化率等。但是自由电子模型是过于简化了,因为没有考虑晶体势场的作用,因此,这种理论具有很大的局限性,它不能解释晶体为什么区分为导体、半导体和绝缘体。

实际上,在晶体中包含有大量的粒子(这里特指晶格上的原子核、原子实或离子等)和电子,它们之间存在着相互作用,每一个电子的运动都受到粒子和其他电子的影响,因而不是自由的,我们要研究电子的运动,必须把这种相互作用考虑进去。同时,每一个粒子的运动也不是独立的。所以,要研究一个电子的运动,原则上说,应把整个晶体作为一个体系统一并加以考虑,也就是说,必须同时列出所有粒子和电子的薛定谔方程,并求出它们的解。这是一个非常复杂的多体问题,要算出它们的严格解是很困难的。通常采用单电子近似方法把多体问题简化为单电子问题,这种近似方法包括两个步骤。

第一步是所谓绝热近似。由于电子的质量比粒子的质量小得多,电子的运动速度比粒子的运动速度快得多,相对于电子的运动来说,粒子好像静止不动,因此,在研究电子的运动时,可以认为粒子都固定在各自的平衡位置上。这样,就等于把电子的运动和粒子的运动分开来考虑,认为两者之间不交换能量,所以称为绝热近似。采用这种近似以后,就把一个多体问题简化为一个多电子的问题。在进一步的研究中,可以把粒子的运动,即晶格振动对电子运动的影响,作为微扰来处理。这种微扰引起电子的跃迁和散射。

第二步是利用所谓自洽场,把多电子问题简化为单电子问题。严格地讲,一个电子在空间中的某一点所受到的其他电子的作用并不是一个常数,而是随着其他电子的运动而改变的。设  $V_i$  是所有其他电子对第  $i$  个电子的作用势,则  $V_i$  不只是第  $i$  个电子的位置矢量  $\mathbf{r}_i$  的函数,它与其他电子的位置有关。如果我们根据其他电子所处位置的几率分布,将  $V_i$  对其他电子的位置求平均,则平均值将只是  $\mathbf{r}_i$  的函数。这样,我们就可以把每一个电子的运动分开来单独加以处理,认为每一个电子都是在固定的粒子势场和其他电子的平均场中运动。电子应遵从的薛定谔方程是

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1.1)$$

式中,  $V(\mathbf{r})$  包括粒子势场和其他电子的平均场。式(3.1.1)中  $V(\mathbf{r})$  是一个周期场,它具有晶体结构的周期性,同时  $V(\mathbf{r})$  还具有晶体的微观对称性。

### 3.1.2 周期性势场的形成

在孤立原子中,电子许可的能量构成一系列能级,处于低能态的电子很难脱离原子的束缚,只能在原子内部运动,即使附近有其他原子,如图 3.1.1 所示,如果近邻原子间的距离  $R$  比原子的线度  $a$  大得多,则原子中的电子状态和孤立原子中的电子状态没有什么差异。两个原子的所有电子都被厚为  $R \gg a$  的势垒隔开,分别在各自原子的势阱中运动。电子几乎不可能从一个原子跑到另一个原子中去。当  $R$  减小时,两个原子的势场发生交叠而使整个势场形状发生改变,如图 3.1.2 所示,当  $R$  接近  $a$  时,原子间的电子势垒有两个明显的变化:一是势垒宽度大为减小;二是势垒高度明显下降。这样,对于原来处于较高能级的电子实际已不存在势垒,它可以在两个原子间自由运动,即使对于较低能级上的电子,由于势垒变薄变低,通过隧道效应,也可能从一个原子转移到另一个原子,即在一定程度上在两个原子内部作共有化运动。

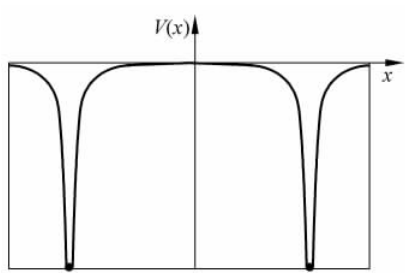


图 3.1.1 两原子相距较远时的势场

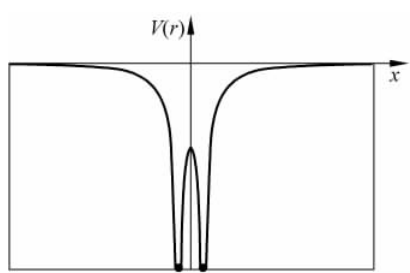


图 3.1.2 两原子相距很近时的势场

如果有更多原子相互靠近,则叠加势场会出现多个势垒,任意两个原子之间都有一个势垒阻挡。设相邻原子的间距都是  $X_0$ ,原子中心的位置坐标分别为  $0, \pm X_0, \pm 2X_0, \pm 3X_0, \dots$ 。原子数目越多,则势垒个数也越多,且中间低两边高。图 3.1.3 中有 5 个原子,中间两个势垒低一些,边上两个势垒高一些,再往两边是边界势,高度很高。图 3.1.4 中有 21 个原子,中间的势垒高度几乎相同,视阈内已看不到边界势,周期性的特征已十分明显。晶体中原子的数目很大,所以在考虑晶体内部电子运动时,其所受势场可以用周期性势场来描述。

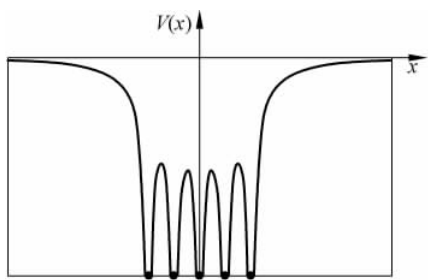


图 3.1.3 5 个原子时的势场

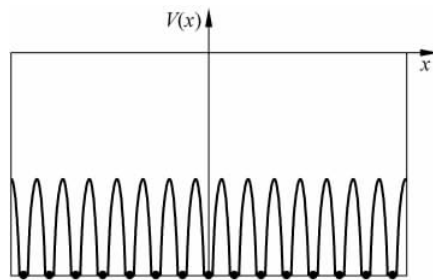


图 3.1.4 21 个原子时的中间势场

应用单电子近似和周期性势场来研究晶体中的电子运动,得出的结论是,晶体中电子许可的能量状态,既不像孤立原子中分立的电子能级,也不像在无限空间中的自由电子平面波所具有的连续能级,而是由在一定范围内准连续分布的能级组成的能带,在相邻的两个能带之间的能量范围称为禁带。对于理想晶体来说,电子的能量不可能处于禁带之中。应用单电子近似方法来处理晶体中电子能谱的理论,称为能带论。大量实验事实表明,对于简单金属和半导体,能带论可以给出半定量或者定量的结果,它能够解释金属、半导体和绝缘体的差别,半导体物理就是建立在能带论的基础上的。因此,掌握能带论的有关知识,对于学习固体物理其他方面的内容来说是很重要的。

## 3.2 金属中的自由电子模型

按照金属的自由电子论,金属中的价电子可以视为自由电子,它们不受任何外力作用,彼此之间也没有相互作用,各自独立地运动。在金属内部,自由电子的势能是一个常数,可以取作势能的零点。另外,需要有适当的边界条件才能对薛定谔方程完整求解。实际上,电子在金属边界附近的势场是复杂的,需要对其进行简化处理,下面分别讨论两种不同简化的

边界条件。

### 3.2.1 无限深势阱近似——驻波解

因为在室温时我们没有观察到金属发射电子,所以在金属内部电子的能量比在金属外部电子的能量要低一些,要使金属内部的自由电子逸出体外,必须对它做一定的功。然而,金属中的自由电子是处于有限深势阱中,为简便起见,假设势阱是无限深的方势阱,金属体是边长为  $L$  的立方体。这样,对于有限能量的电子就不可能逸出体外,即晶体外电子的波函数为 0,由于波函数是连续的,故波函数在晶体边界上的值也为 0。先考虑一维情况,则

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{当 } 0 \leq x \leq L \\ \infty, & \text{当 } x < 0, \text{ 或 } x > L \end{cases} \quad (3.2.1)$$

由于  $0 \leq x \leq L$  时,  $V(x) = 0$ , 且波函数在边界上的值也为 0, 故定解问题为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) \quad (3.2.2)$$

$$\psi(x) \big|_{x=0} = \psi(x) \big|_{x=L} = 0 \quad (3.2.3)$$

方程式(3.2.2)的一般解为

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.2.4)$$

$x=0$  处  $\psi(x)=0$ , 得  $B=0$ ;  $x=L$  处  $\psi(x)=0$ , 得  $A \sin kL=0$ , 因为  $A \neq 0$  (否则  $\psi(x) \equiv 0$ ), 所以

$$kL = n\pi, E = E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2.5)$$

相应的波函数为

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad (3.2.6)$$

式中  $A$  为归一化常数。

类似地,在三维的情况下,电子的势能为

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x, y, z \leq L \\ \infty, & x, y, z < 0, \text{ 或 } x, y, z > L \end{cases} \quad (3.2.7)$$

在势阱内,电子的能量  $E$  和波函数  $\psi(x, y, z)$  应满足的薛定谔方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z) \quad (3.2.8)$$

式(3.2.8)可用分离变量法求解,令

$$\psi(x, y, z) = u_1(x)u_2(y)u_3(z) \quad (3.2.9)$$

再令

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (3.2.10)$$

式中,参数  $k$  是自由电子波矢的模,  $k_x$ 、 $k_y$ 、 $k_z$  是波矢的三个分量。将式(3.2.9)和式(3.2.10)代入式(3.2.8),分离变量可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 u_1(x)}{dx^2} + k_x^2 u_1(x) &= 0 \\ \frac{d^2 u_2(y)}{dy^2} + k_y^2 u_2(y) &= 0 \\ \frac{d^2 u_3(z)}{dz^2} + k_z^2 u_3(z) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.2.11)$$

式(3.2.11)满足三维无限深势阱边界条件的解是我们熟知的,即

$$u_1(x) = A_1 \sin(k_x x), \quad u_2(y) = A_2 \sin(k_y y), \quad u_3(z) = A_3 \sin(k_z z) \quad (3.2.12)$$

式中,  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  是归一化常数。电子的波矢分量应满足以下关系:

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L} \quad (3.2.13)$$

式中,  $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$  可取任意的正整数。所以最终的结果是

$$\psi(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (3.2.14)$$

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.2.15)$$

式中,  $A$  是归一化常数。

上面的结果说明,晶体中自由电子的本征态波函数和能量都由一组量子数( $n_x, n_y, n_z$ )来确定。由于  $n_x$ 、 $n_y$  和  $n_z$  都是取正整数,因此能量的许可值是分立的,形成能级。当晶体的线度  $L$  很大时,能级成为准连续的。

### 3.2.2 周期性边界条件——行波解

上面对边界影响的处理虽然简单直观,但在晶体内部周期性势场不能忽略时很难应用。类似于晶格振动中的周期性边界条件,不去研究边界势场如何简化,而假想所研究的晶体是许许多多首尾相连的完全相同的晶体中的一个,每块晶体对应处的运动状态相同。这种处理方法更具普遍性,实际上它只强调晶体的有限性对内部粒子运动状态的影响。

在无限深势阱近似中,方程式(3.2.2)在边界条件式(3.2.3)下,只能得到式(3.2.6)形式的解,这实际上是一种驻波解,保证了波函数在边界上的取值为0。在周期性边界条件中,没有限定波函数在边界上的取值,而是要求波函数性质延续到下一块晶体,即

$$\psi(x+L) = \psi(x) \quad (3.2.16)$$

所以方程式(3.2.2)的解应取行波解

$$\psi(x) = A \exp(ik_x x) \quad (3.2.17)$$

这里  $k_x$  可取正值,也可取负值,分别代表沿  $x$  轴正方向和反方向的行波。而能量

$$E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \quad (3.2.18)$$

周期性边界条件虽然没有规定波函数在边界上具体取值,但仍能反映晶体的有限大小给晶体内部电子状态带来的限制。这种处理方式更具普遍性,不仅能用于金属情况,也能用于其他晶体。式(3.2.17)代入式(3.2.16),化简后可得  $\exp(ik_x L) = 1$ ,故

$$k_x L = 2\pi n \quad (n \text{ 为任意整数})$$

所以

$$k_x = 2\pi n/L \quad (3.2.19)$$

这就是说,波矢  $k_x$  只能取分立值,邻近两波矢的间隔为  $\delta k_x = 2\pi/L$ 。

讨论:

(1) 由于  $L$  作为晶体的长度远远大于晶格常数,故  $\delta k_x$  是很小的,  $k_x$  可看作准连续地取值。

(2) 能量是波矢的偶函数,即  $E(k_x) = E(-k_x)$ 。按统计原理,能量相同的状态被电子占有的几率相同,故无外场时  $k_x$  与  $(-k_x)$  出现的几率相同。

(3) 在波矢  $k_x$  轴上,由于  $k_x$  的取值是等间隔的,如果用一个点代表一个量子态,则点在  $k_x$  轴上均匀分布,如图 3.2.1 所示。

对照式(3.2.5),可知在无限深势阱近似中,波矢的取值间隔为  $\pi/L$ ,比这里小一倍,但那里因为是驻波,即正向波和反向波的叠加,故波矢取正值或负值给出的量子态是相同的,因而波矢只取正值(量子数取正整数)。所以,两种情况计算一定能量范围中的量子态数,得到的结果是相同的。

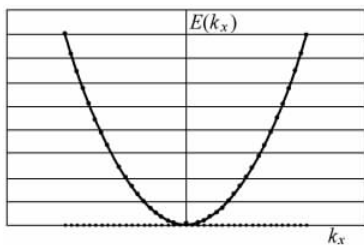


图 3.2.1 一维自由电子的量子态

### 3.2.3 能态密度

由于晶体的长度  $L$  远大于其晶格常数  $a$ ,能级间隔是很小的,故能量几乎是准连续取值。在实际应用中重要的是一定能量范围中的量子态数目,我们将单位能量间隔的量子态数称为能态密度。

接下来仍按周期性边界条件的结果来讨论能态密度。由式(3.2.19)知  $k_x$  的取值是等间隔的( $\delta k_x = 2\pi/L$ ),那么能量取值也是等间隔吗? 由式(3.2.18)知,能量是波矢的二次函数,能量取值间隔  $\delta E = \frac{\hbar^2 k_x}{m} \delta k_x$ ,所以能量取值不是等间隔,而是随  $k_x$  增加而增加。由于  $k_x$  是准连续地取值,所以可用微分的方法求单位能量间隔的量子态数。

能量在  $0 \sim E$  范围所对应的波矢范围为  $0 \sim k_x$  ( $k_x = \pm \sqrt{2mE}/\hbar$ )。由于  $k_x$  可正负取值,所以波矢总宽度为  $2\sqrt{2mE}/\hbar$ ,除以波矢间隔  $\delta k_x$ ,得能量在  $0 \sim E$  范围内的量子态数为

$$N = 2(\sqrt{2mE}/\hbar)/(2\pi/L) = 2L\sqrt{2mE}/h \quad (3.2.20)$$

对式(3.2.20)微分,得到能量在  $E \sim E + \Delta E$  范围内的量子态数为  $\Delta N = \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \Delta E$ 。

考虑到电子自旋具有向上和向下两种状态,应乘以 2,故

$$\Delta N = 2 \frac{L}{h} \sqrt{\frac{2m}{E}} \Delta E \quad (3.2.21)$$

上面结果容易推广到三维情况,三维自由电子的波函数为

$$\psi(\mathbf{r}) = A \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \quad (3.2.22)$$

而能量为

$$E = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.2.23)$$

式中,  $k_x, k_y, k_z$  的取值类似于式(3.2.19), 都是等间隔取值, 间隔为  $2\pi/L$ , 所以, 在  $k_x, k_y, k_z$  构成的波矢空间中代表量子态的点子分布是均匀的, 如图 3.2.2 所示。一个点子占有的“体积”为  $\delta\Omega = (2\pi/L)^3$ 。

由能量表达式解出波矢大小  $k$  的取值为

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad (3.2.24)$$

能量在  $0 \sim E$  范围在  $k$  空间占有的“体积”, 就是以式(3.2.24)决定的波矢值为半径的球体体积, 即

$$\Omega = \frac{4}{3}\pi k^3 = \frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}/\hbar^3 \quad (3.2.25)$$

所以能量在  $0 \sim E$  范围内的量子态数为

$$\begin{aligned} N &= \Omega/\delta\Omega = \left[ \frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}/\hbar^3 \right] / (2\pi/L)^3 \\ &= \frac{4}{3}\pi L^3 (2mE)^{3/2}/h^3 \end{aligned} \quad (3.2.26)$$

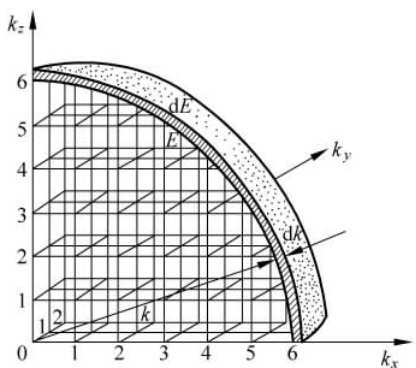


图 3.2.2 三维能态密度的计算

对式(3.2.26)微分, 就得到能量在  $E \sim E + \Delta E$  范围内的量子态数为

$$\Delta N = 2\pi L^3 (2m)^{3/2} E^{1/2} \Delta E / h^3 \quad (3.2.27)$$

考虑到电子自旋具有向上和向下两种状态, 应乘以 2, 并注意到晶体体积为  $V = L^3$ , 故单位能量间隔的量子态数即能态密度为

$$D(E) = \Delta N/\Delta E = 4\pi V (2m)^{3/2} E^{1/2} / h^3 \quad (3.2.28)$$

能态密度是一个重要的概念, 半导体中载流子浓度的计算、固体比热容、电导率、磁导率的计算都要用到能态密度公式。式(3.2.28)是假设金属为立方体情况下导出的结果, 实际上它同样适用于长方体或其他外形的情况。

### \* 3.2.4 费米球

如果  $k$  空间从原点到半径为  $k_F$  的球面之间的量子态数正好等于电子数目  $N$ , 则此球称为费米球(Fermi)。费米球体积为  $\left(\frac{4}{3}\pi k_F^3\right)$ , 考虑到自旋有 2 个态, 因此

$$N = 2 \times \left( \frac{4}{3}\pi k_F^3 \right) / \left( \frac{2\pi}{L} \right)^3 \quad (3.2.29)$$

若  $N$  已知, 而晶体体积  $V = L^3$ , 则由式(3.2.29)得费米球半径为

$$k_F = \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (3.2.30)$$

费米球表面处的能量称为费米能量, 记作  $E_F$ , 即

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (3.2.31)$$

自由电子模型可以解释金属的许多性质, 但是它完全忽略了晶体中周期性势场的作用, 因而带有很大的局限性, 例如它不能揭示出晶体中电子的能带结构。

### 3.3 布洛赫定理

晶体中的电子是在固定粒子的势场和其他电子的平均场中运动的,电子的势能具有晶体结构的周期性。一个在周期场中运动的电子应该具有哪些基本特征?在量子力学建立以后,布洛赫(F. Bloch)和布里渊(M. Brillouin)等人就致力于解决这个问题。他们的工作,为晶体中电子的能带理论奠定了基础,在这一节里,我们就来讨论在周期场中运动的电子的波函数具有什么特点。

#### 3.3.1 布洛赫定理的表述

在一维情况下,在周期场中运动的电子,其能量  $E(k)$  和波函数  $\psi_k(x)$  必须满足薛定谔方程:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \psi_k(x) = E(k) \psi_k(x) \quad (3.3.1)$$

式中,  $k$  是用来表征量子状态的量子数,称为波矢,  $V(x)$  是周期函数,即

$$V(x) = V(x + na) \quad (3.3.2)$$

式中,  $a$  是一维晶格常数,  $n$  是任意整数。

布洛赫定理指出,在满足式(3.3.2)的周期势场中运动的电子,其薛定谔方程式(3.3.1)的解,必定具有如下的特殊形式:

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (3.3.3)$$

式中,  $u_k(x)$  也是以  $a$  为周期的周期函数,即

$$u_k(x) = u_k(x + na) \quad (3.3.4)$$

因此,一个在周期场中运动的电子,其本征态波函数的形式为一个自由电子的波函数  $e^{ikx}$  乘上一个具有晶体结构周期性的函数  $u_k(x)$ 。这反映了晶体中的电子既具有共有化的倾向,又受到周期排列的粒子的束缚的特点。只有在  $u_k(x)$  等于常数时,在周期场中运动的电子的波函数才完全变为自由电子的波函数。

形如式(3.3.3)的函数称为**布洛赫函数**。应注意,布洛赫函数并不是一个周期函数,因为  $\psi_k(x+a) = e^{ik(x+a)} u_k(x+a) = e^{ika} e^{ikx} u_k(x) = e^{ika} \psi_k(x)$ , 即

$$\psi_k(x+a) = e^{ika} \psi_k(x) \quad (3.3.5)$$

但容易看出,  $|\psi_k(x)|^2$  是周期函数。对于一个实际晶体来说,其体积总是有限的,因此必须考虑边界效应。为了既不破坏晶体结构的周期性,又能处理有限体积的问题,我们仍然采用周期性边界条件(见 2.1 节)。设一维晶体的原胞数为  $N$ , 它的线度  $L = Na$ , 则布洛赫函数  $\psi_k(x)$  应满足条件

$$\psi_k(x) = \psi_k(x + Na) \quad (3.3.6)$$

因为  $\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x)$ , 代入得

$$\psi_k(x + Na) = e^{ik(x+Na)} u_k(x + Na) = e^{ikNa} e^{ikx} u_k(x) = e^{ikNa} \psi_k(x)$$

所以

$$e^{ikNa} = 1 \quad (3.3.7)$$

因此,  $k$  必须满足条件

$$kNa = 2l\pi, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.3.8)$$

即

$$k = l \frac{2\pi}{Na} = l \frac{2\pi}{L} \quad (3.3.9)$$

这说明, 边界的影响是使波矢  $k$  取分立的值。

对于三维情况, 布洛赫定理可作类似表述: 势场  $V(\mathbf{r})$  具有晶格周期性时, 电子波函数满足薛定谔方程  $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$  的解具有以下形式, 即  $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ , 其中  $u$  为晶格周期性函数, 满足  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{k}$  为一矢量,  $\mathbf{R}_n$  为晶格平移矢量。

### \* 3.3.2 布洛赫定理的证明

布洛赫定理只有在周期场下才成立, 而周期场的产生是由于晶体具有平移对称性。设  $\hat{T}(na)$  是描述平移对称操作的算符 (这里  $n$  是整数), 其意义是:  $\hat{T}(na)$  作用于任意函数  $f(x)$  就产生函数  $f(x+na)$ , 即

$$\hat{T}(na)f(x) = f(x+na) \quad (3.3.10)$$

$f(x)$  可以是势能函数  $V(x)$ , 也可以是哈密顿算符  $\hat{H}(x)$ , 也可以是波函数  $\psi(x)$ 。因为  $V(x)$  是周期为  $a$  的函数, 即

$$\hat{T}(na)V(x) = V(x+na) = V(x) \quad (3.3.11)$$

同时  $\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d^2}{d(x+a)^2}$ , 所以在周期场中运动的电子的哈密顿算符  $\hat{H}(x)$  也具有周期性或平移对称性:

$$\hat{T}(na)\hat{H}(x) = \hat{H}(x+na) = \hat{H}(x) \quad (3.3.12)$$

但波函数  $\psi(x)$  不是周期函数, 只满足关系式

$$\hat{T}(na)\psi(x) = \psi(x+na) \quad (3.3.13)$$

如果将算符  $\hat{H}(x)$  和  $\hat{T}(na)$  连续作用于波函数  $\psi(x)$  上, 得到下面结果

$$\begin{aligned} \hat{T}(na)\hat{H}(x)\psi(x) &= \hat{H}(x+na)\psi(x+na) \\ &= \hat{H}(x)\psi(x+na) = \hat{H}(x)\hat{T}(na)\psi(x) \end{aligned}$$

因此,  $\hat{T}(na)$  和  $\hat{H}(x)$  是对易的。根据量子力学原理, 两个对易的算符必定具有共同的本征函数。设  $\psi(x)$  是  $\hat{H}(x)$  和  $\hat{T}(na)$  的共同本征函数, 即

$$\hat{H}(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.3.14)$$

$$\hat{T}(na)\psi(x) = \psi(x+na) = \lambda(na)\psi(x) \quad (3.3.15)$$

因为

$$\hat{T}(n_1a)\hat{T}(n_2a)\psi(x) = \hat{T}(n_1a)\lambda(n_2a)\psi(x) = \lambda(n_1a)\lambda(n_2a)\psi(x) \quad (3.3.16)$$

$$\hat{T}[(n_1 + n_2)a]\psi(x) = \lambda[(n_1 + n_2)a]\psi(x) \quad (3.3.17)$$

式中,  $n_1, n_2$  是整数; 显然应该有

$$\hat{T}(n_1a)\hat{T}(n_2a)f(x) = \hat{T}[(n_1 + n_2)a]f(x) \quad (3.3.18)$$

所以

$$\lambda[(n_1 + n_2)a] = \lambda(n_1a)\lambda(n_2a) \quad (3.3.19)$$

这说明

$$\lambda(na) = e^{ikna} \quad (3.3.20)$$

当  $n=1$  时,  $\lambda = e^{ika}$ , 注意到式(3.3.15), 得

$$\psi_k(x+a) = e^{ika}\psi_k(x) \quad (3.3.21)$$

显然, 若  $\psi_k(x)$  取如下平面波形式

$$e^{i(k+K_h)x}$$

式中

$$K_h = h \frac{2\pi}{a} (h \text{ 为任意整数})$$

则式(3.3.21)将得到满足, 因为

$$e^{i(k+K_h)(x+a)} = e^{ika} e^{iK_h a} e^{i(k+K_h)x} = e^{ika} e^{i(k+K_h)x}$$

因此在周期场中运动电子的波函数  $\psi_k(x)$ , 应是所有形如  $e^{i(k+K_h)x}$  的平面波的线性叠加, 即

$$\psi_k(x) = \sum_h A_h(k) e^{i(k+K_h)x} = e^{ikx} \sum_h A_h(k) e^{iK_h x} = e^{ikx} u_k(x) \quad (3.3.22)$$

式中

$$u_k(x) = \sum_h A_h(k) e^{iK_h x} \quad (3.3.23)$$

显然  $u_k(x)$  具有晶体结构的周期性。因为

$$u_k(x+na) = \sum_h A_h(k) e^{iK_h(x+na)} = \sum_h A_h(k) e^{iK_h x} = u_k(x) \quad (3.3.24)$$

这样, 我们就证明了布洛赫定理。

### 3.3.3 布洛赫函数的意义

布洛赫函数式(3.3.3)与自由电子波函数  $e^{ikx}$  相比, 只差一个周期因子  $u_k(x)$ 。 $e^{ikx}$  代表平面波, 因此布洛赫函数为被周期函数  $u_k(x)$  所调制的平面波,  $u_k(x)$  反映了晶格周期势场对电子运动的影响。自由电子在空间各点出现的几率相等, 但布洛赫波的因子  $u_k(x)$  说明, 晶体中的电子在原胞中不同位置上出现的几率不同, 正像在单个原子中原子实的势场对电子波函数的影响一样, 因此  $u_k(x)$  反映电子在每个原子附近运动的情况。另一方面由于  $k$  是实数, 因子  $e^{ikx}$  表明, 在晶体中电子不再是局域化的, 而是扩展于整个晶体之中。事实上, 在晶体中不同原胞的各等价位置上电子出现的几率相同, 即有  $|\psi(x)|^2 = |\psi(x+na)|^2$ , 因此, 因子  $e^{ikx}$  反映了晶体中电子的共有化, 与自由电子的运动有相似之处。设想晶体势场极端微弱的情况, 这时布洛赫波应以自由电子波函数为极限, 即  $u_k(x)$  趋向于常数。

图 3.3.1 为晶体波函数示意图, 图(a)是沿某一列原子方向电子的势能; 图(b)是某一本征态, 其波函数是复数, 但只画出实数部分; 图(c)为布洛赫函数中周期函数因子; 图(d)为平

面波成分,同样只画出了实数部分。布洛赫函数的平面波因子描述晶体中电子共有化运动,即电子可以在整个晶体中自由运动;而周期函数因子描述电子在原胞中的运动,这取决于原胞中电子的势场。

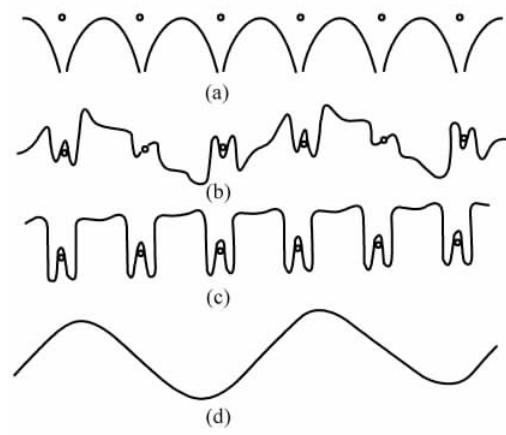


图 3.3.1 晶体波函数示意图

晶体电子和自由电子不同的是,对于自由电子,波矢为  $k$  的状态具有确定的动量  $\hbar k$ ;但对于晶体中的电子,布洛赫波的形式说明,波矢为  $k$  的状态并不具有确定的动量。因此,  $\hbar k$  不再具有严格意义下的动量的含义。但以后可以看到,它仍具有类似于动量的性质。通常把  $\hbar k$  称为晶体动量或准动量。

### 3.4 克龙尼克-潘纳模型

上一节已经指明,一个在周期场中运动的电子,其波函数一定是布洛赫函数。那么它的许可能级具有什么特点呢? 下面我们通过求解一个最简单的一维周期场模型来回答这个问题。

#### 3.4.1 求解

克龙尼克-潘纳(Kronig-Penney)周期场模型如图 3.4.1 所示,它是由方形势阱和方形势垒周期排列组成的,每个势阱的宽度是  $c$ ;相邻势阱之间的势垒宽度是  $b$ ;场的周期是  $a = b + c$ ,取势阱的势能为零,势垒的高度为  $V_0$ 。与图 3.1.1 比较,可以把每个势阱当作是粒子附近势场的粗略近似。

在  $-b < x < c$  区域,粒子的势能为

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 < x < c \\ V_0, & -b < x < 0 \end{cases} \quad (3.4.1)$$

在其他区域,粒子的势能为  $V(x) = V(x + na)$ ,其中  $n$  为任意整数。依照布洛赫定理,波函数写成

$$\phi(x) = e^{ikx} u(x)$$

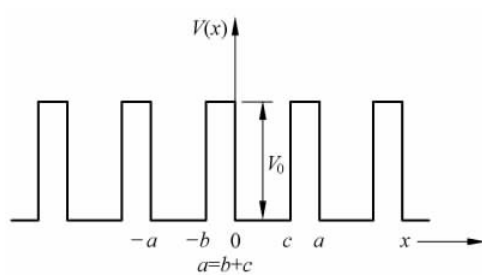


图 3.4.1 克龙尼克-潘纳周期场模型

代入薛定谔方程

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

即

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (3.4.2)$$

经过整理,得到  $u(x)$  满足的方程为

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + \left[ \frac{2m}{\hbar^2}(E - V) - k^2 \right]u = 0 \quad (3.4.3)$$

在势场突变点,波函数  $\psi(x)$  以及它的导数

$$\frac{d\psi}{dx} = e^{ikx} \frac{du}{dx} + ik e^{ikx} u(x) \quad (3.4.4)$$

必须连续,实际上这就要求函数  $u(x)$  和它的导数必须连续。下面分不同区域求出  $u(x)$  的表达式。

(1) 在区域  $0 < x < c$ , 即势阱区, 势能  $V=0$ 。

定义

$$\frac{2m}{\hbar^2}E = \alpha^2 \quad (3.4.5)$$

则式(3.4.3)可写成

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u = 0 \quad (3.4.6)$$

这是一个二阶常系数微分方程,其特征方程为

$$r^2 + 2ikr + (\alpha^2 - k^2) = 0 \quad (3.4.7)$$

即

$$[r - i(\alpha - k)][r + i(\alpha + k)] = 0$$

故特征方程的两个根为

$$r_1 = i(\alpha - k), \quad r_2 = -i(\alpha + k)$$

所以,方程式(3.4.6)的解是

$$u(x) = A_0 e^{i(\alpha - k)x} + B_0 e^{-i(\alpha + k)x} \quad (3.4.8)$$

式中,  $A_0, B_0$  是任意常数。

(2) 在区域  $-b < x < 0$ , 即势垒区, 势能为  $V_0$ 。

我们只讨论  $E < V_0$  的情形, 因为电子在晶体内部的能量比在外部低。定义

$$\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E) = \frac{2mV_0}{\hbar^2} - \alpha^2 \quad (3.4.9)$$

则式(3.4.3)可写成

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + 2ik \frac{du}{dx} - (\beta^2 + k^2)u = 0 \quad (3.4.10)$$

其解为

$$u(x) = C_0 e^{(\beta - ik)x} + D_0 e^{-(\beta + ik)x} \quad (3.4.11)$$

式中,  $C_0$ 、 $D_0$  也是任意常数。

(3) 由于  $u(x)$  为周期函数, 所以在  $na < x < c + na$  区域,  $u(x)$  的实际取值与  $0 < x < c$  内对应的点的取值相同, 故

$$u(x) = A_0 e^{i(\alpha - k)(x - na)} + B_0 e^{-i(\alpha + k)(x - na)} \quad (3.4.12)$$

(4) 同理, 在  $-b + na < x < na$  区域, 函数  $u(x)$  可写成

$$u(x) = C_0 e^{(\beta - ik)(x - na)} + D_0 e^{-i(\beta + ik)(x - na)} \quad (3.4.13)$$

所以, 我们在求解波函数时, 只需确定  $A_0$ 、 $B_0$ 、 $C_0$  和  $D_0$  四个常数。这四个待定常数, 应由在势场突变点  $u(x)$  和  $\frac{du(x)}{dx}$  必须连续的条件来确定。

在  $x=0$  处, 要使函数  $u(x)$  连续, 必须有  $u(+0) = u(-0)$ , 由式(3.4.8)和式(3.4.11)得

$$A_0 + B_0 = C_0 + D_0 \quad (3.4.14)$$

要使  $\frac{du(x)}{dx}$  连续, 必须有

$$i(\alpha - k)A_0 - i(\alpha + k)B_0 = (\beta - ik)C_0 - (\beta + ik)D_0 \quad (3.4.15)$$

在  $x=c$  处, 要使函数  $u(x)$  连续, 必须有  $u(c-0) = u(c+0)$ , 由式(3.4.8)和式(3.4.13)(取  $n=1$ ), 并注意  $c = -b + a$ , 得

$$A_0 e^{i(\alpha - k)c} + B_0 e^{-i(\alpha + k)c} = C_0 e^{-(\beta - ik)b} + D_0 e^{(\beta + ik)b} \quad (3.4.16)$$

同理, 在  $x=c$  处, 要使  $\frac{du(x)}{dx}$  连续, 必须有

$$\begin{aligned} & i(\alpha - k)e^{i(\alpha - k)c}A_0 - i(\alpha + k)e^{-i(\alpha + k)c}B_0 \\ & = (\beta - ik)e^{-(\beta - ik)b}C_0 - (\beta + ik)e^{(\beta + ik)b}D_0 \end{aligned} \quad (3.4.17)$$

式(3.4.14)~式(3.4.17)四个方程是关于  $A_0$ 、 $B_0$ 、 $C_0$  和  $D_0$  的齐次线性方程组, 将它们求解便可以得到波函数。但是我们的目的是求出相应的能级。方程组有异于零的解的条件是其系数行列式必须等于零。此行列式化简后, 得到

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta b \sin \alpha c + \cosh \beta b \cos \alpha c = \cos ka \quad (3.4.18)$$

式中参量  $\alpha$  及  $\beta$  都与能量  $E$  有关, 所以式(3.4.18)决定了能量的取值。

将式(3.4.18)左边看作  $E$  的函数, 可画出相应的曲线, 如图 3.4.2 所示。图 3.4.2(a) 中的三条曲线 a、b、c 对应的  $V_0$  值分别为  $4\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ 、 $8\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ 、 $16\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ , 而取  $b/a = 0.2$ 。由于  $E \leq V_0$ , 故每条曲线的能量范围不同,  $V_0$  值越大, 则曲线振荡次数越多, 方程式(3.4.18)的解就越多。方程的解就是图中曲线与水平线(其位置由  $\cos ka$  的值决定)的交

点,  $k$  的取值不同, 则  $\cos ka$  值不同, 解的数目就不同。在  $\cos ka = 0$  即横坐标轴附近, 曲线与水平线的交点最多, 曲线 a、b、c 最多的交点分别有 2 个、3 个和 4 个。波矢  $k$  取值不同, 则交点的位置就不同, 相应的能量值也不同。由于  $k$  的取值间隔很小, 几乎是准连续的, 所以能量的值也是准连续的。

在图 3.4.2(b) 中有四条曲线 a、b、c、d, 每条曲线的  $V_0$  与  $b$  的乘积都相同, 曲线 a、b、c、d 对应的  $V_0$  值分别为  $4\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ 、 $8\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ 、 $16\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$  和  $32\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}\right)$ , 而  $b/a$  值分别为 0.4、0.2、0.1 和 0.05。可见, 不同曲线间的差异不大, 特别是  $V_0$  值较大的 c 和 d 之间差异很小。 $V_0$  与  $b$  的乘积就是势垒的面积, 这就是说, 曲线的形状主要由势垒的面积决定。

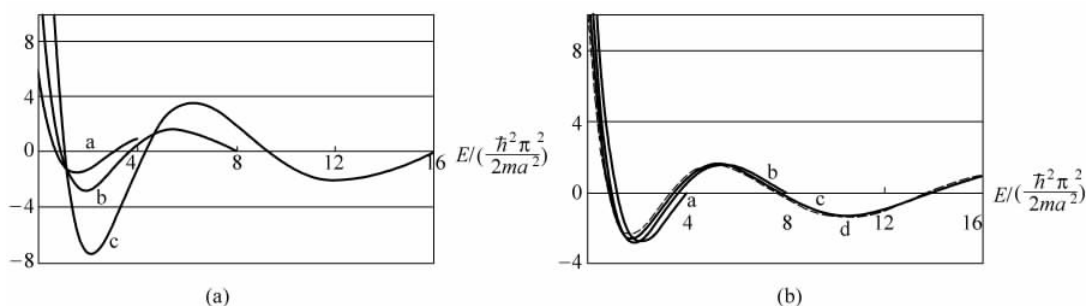


图 3.4.2 不同情况下式(3.4.18)左边的函数曲线

方程式(3.4.18)又称本征值方程, 是决定电子能量的超越方程, 其解与  $k$  值有关, 即  $E = E(k)$ 。但对任意  $k$  值, 总有  $-1 \leq \cos ka \leq 1$ , 所以能量只在某些区间有解。

### 3.4.2 讨论

下面我们讨论几种简化情况。

(1) 保持  $V_0$  不变, 令  $b \rightarrow 0$ , 则  $\sinh \beta b \rightarrow 0$ ,  $\cosh \beta b \rightarrow 1$ ,  $c \rightarrow a$ , 故由式(3.4.18)得  $\alpha = k$ , 即  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , 这就是自由电子情况, 表明原子对电子没有束缚作用, 电子可在晶体中自由运动。

(2) 保持  $b$  不变, 令  $V_0 \rightarrow \infty$ , 则  $\beta \rightarrow \infty$ , 故由式(3.4.18)得  $\sin \alpha c = 0$ , 即  $\alpha c = n\pi$  ( $n$  为整数), 所以  $E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mc^2} n^2$ 。这相当于无限深势阱情况, 这时电子只能束缚在某一个原子附近, 不能从一个原子转移到另一个原子。

(3) 图 3.4.2(b) 已经说明了曲线的形状主要由势垒的面积决定。实际上,  $V_0$  与  $b$  的乘积可作为电子受原子束缚的程度的量度。现假设  $V_0 b$  保持不变, 令  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $b \rightarrow 0$ , 即将势垒变成  $\delta$  函数的极限情形。定义

$$\lim \frac{\beta^2 ab}{2} = \frac{mabV_0}{\hbar^2} = P \quad (3.4.19)$$

因为

$$\beta b = \sqrt{\frac{2Pb}{a}} \ll 1$$

所以

$$\sinh \beta b \approx \beta b, \quad \cos \beta b \approx 1$$

于是,式(3.4.18)简化为

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.4.20)$$

式中,  $a$ 、 $P$  是已知的常数,因此上式确定了  $k$  和  $\alpha$  的关系。由于  $\alpha$  和电子的能量  $E$  的关系已由式(3.4.5)给出,所以式(3.4.20)也确定了  $k$  和  $E$  的关系。我们用作图法来求出  $E$  的取值范围和  $k$  与  $E$  的关系。如图 3.4.3 所示,首先画出  $f(\alpha a) = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$  作为  $\alpha a$  的函数的曲线,对于给定的  $k$  值,  $\cos ka$  与  $\alpha a$  的取值无关,在图中应为平行于横坐标的直线。由于  $\cos ka$  的值介于  $-1$  和  $+1$  之间,所以代表  $\cos ka$  的直线与代表  $f(\alpha a)$  的曲线只有在某些区域会有交点,即方程式(3.4.20)对于  $|f(\alpha a)| > 1$  的区域无解,所以  $\alpha a$  (从而  $E$ ) 的取值受到一定限制。

图 3.4.3 中,横轴上的粗线表示  $\alpha a$  的允许取值范围,在这些范围内,  $f(\alpha a)$  的值也介于  $+1$  和  $-1$  之间。当  $\alpha a = \pi, 3\pi, 5\pi, \dots$  时,  $f(\alpha a) = -1$ ; 当  $\alpha a = 2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$  时,  $f(\alpha a) = +1$ 。从图中看出,  $\alpha a$  允许取值的范围各段是不同的,随  $\alpha a$  增加而增大。对于同一个  $k$  值,直线与曲线的交点有若干个,即有若干个  $\alpha a$  的取值满足  $f(\alpha a) = \cos ka$ , 所以能量  $E$  是  $k$  的多值函数。由于  $k$  是准连续的,所以能量在某些范围也准连续地取值。

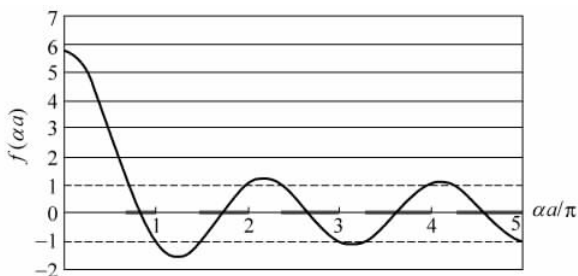


图 3.4.3  $P=1.5\pi$  时式(3.4.20)的图形

图 3.4.4 给出了  $E$ - $k$  曲线,由于  $\cos ka$  是  $ka$  的周期函数,故  $E$  也是  $ka$  的周期函数。可将  $ka$  限制在一个周期的范围,即  $-\pi < ka \leq \pi$ , 或  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ , 称为简约区或第一布里渊区。

另一方面,我们也可以在图 3.4.4 中对于  $ka$  的不同区间,保留  $E$ - $k$  曲线的某一个曲线段,使能量为  $k$  的单值函数,如图 3.4.5 所示,图中下方虚线对应自由电子情况,为方便起见,其中纵坐标取为  $\frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} E$ , 横坐标取为  $ka/\pi$ 。我们只给出了  $k > 0$  的情形。

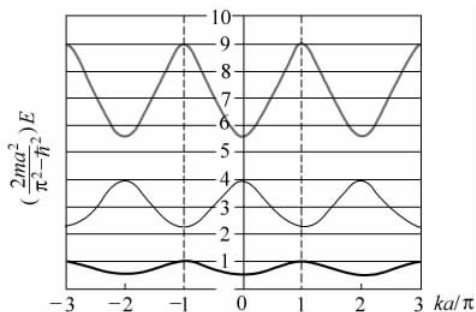
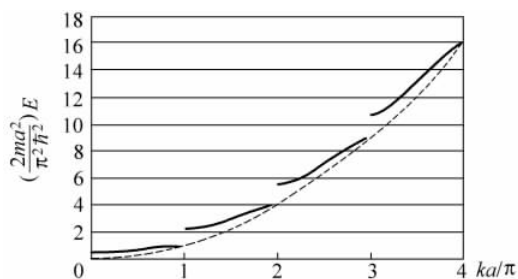


图 3.4.4  $P=1.5\pi$  时能量和波矢的关系

图 3.4.5  $P=1.5\pi$  时能量和波矢的关系(与自由电子比较)

### 3.4.3 能带结构的特点

从以上结果我们可以得出下列有意义的结论:

(1) 一个在周期场中运动的电子,其许可能级组成能带,两个相邻的能带之间由禁带隔开。

(2) 能带的宽度随能量的增加而增加。

这是因为  $f(\alpha a) = P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$  中的第一项平均来说随  $\alpha a$  的增加而减小,  $f(\alpha a)$  随  $\alpha a$  的增加变化速度变慢,其值处于  $+1$  和  $-1$  之间的  $\alpha a$  范围增大;而另一方面,按式(3.4.5),能量  $E$  随  $\alpha$  平方增加,所以能带的宽度随  $\alpha a$  的增加而增加。

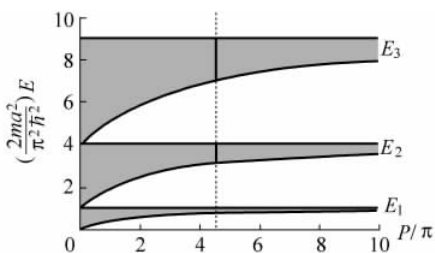
(3) 能带的宽度随着粒子对电子束缚程度的增加而减小。

图 3.4.6 画出了最低三条能带的上界和下界。从图中看出,各能带上界是平直的,与  $P$  无关;下界随  $P$  增大而增大,所以能带宽度随  $P$  增大而减小。当  $P=0$  时,上能带的下界与下能带的上界是重合的,没有禁带,这显然是对应于  $V_0 \rightarrow 0$  的自由电子的情况。当  $P \rightarrow \infty$  时,由式(3.4.20)得  $\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} = 0$ , 所以  $\alpha a = \pm n\pi$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$ , 因此

$$E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

显然能级是分立的,与  $k$  无关,这对应于处在无限深势阱中的电子,即孤立原子中的束缚态电子的情形。实际上,从式(3.4.19)知,  $P$  正比于势垒的“面积”  $V_0 b$ , 所以它描述了粒子对电子的束缚程度。在图 3.4.6 中,最左边  $P=0$ , 相当于金属自由电子模型;最右边,当  $P \rightarrow \infty$  时,相当于孤立原子的线状谱;实际的晶体位于中间状态,若对一个给定的  $P$  值,画出一条垂直线,就得到能带和禁带的宽度。

(4) 对于一个给定的能带,电子的能量  $E$  是波矢  $k$  的偶函数,即  $E(k) = E(-k)$ , 并且是  $k$  的周期函数,  $E(k) = E\left(k + \frac{2\pi}{a}\right)$ 。这是因为决定了能

图 3.4.6 能带宽度与  $P$  的关系

量取值的方程式(3.4.18)或其简化形式(3.4.20)中,  $k$  的影响都是以  $\cos ka$  的形式出现,而

$\cos ka$  是  $k$  的偶函数和周期函数。

若  $K_h = h \frac{2\pi}{a}$  ( $h$  是整数), 因为  $\cos ka = \cos(k + K_h)a$ , 所以  $E(k) = E(k + K_h)$ 。图 3.4.4 表示出每一个能带都是波矢空间里的周期函数。因此, 我们只需将波矢  $k$  限制在  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ , 便可描绘出所有的能带, 由上式确定的波矢称为简约波矢。为了避免混淆, 应将能带编号, 通常写成  $E_s(k)$ ,  $s$  是能带的序号。

由于能量在  $k$  空间具有周期性, 我们可以将不同的能带对应  $k$  空间不同区域, 例如, 最低能带对应的波矢  $k$  限制在  $-\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{\pi}{a}$ , 而再往上的一个能带的波矢  $k$  限制在  $-\frac{2\pi}{a} < k \leq -\frac{\pi}{a}$  和  $\frac{\pi}{a} < k \leq \frac{2\pi}{a}$  等。能带的分界点位于  $k = \frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \frac{3\pi}{a}, \dots$  处。同时, 由于能量  $E$  是波矢  $k$  的偶函数,  $k = -\frac{\pi}{a}, -\frac{2\pi}{a}, -\frac{3\pi}{a}, \dots$  也是能带的分界点。

上述分界点是波矢  $k$  的第一、第二…布里渊区的边界。第一布里渊区是从  $-\frac{\pi}{a}$  到  $\frac{\pi}{a}$ , 第二布里渊区分为两部分, 一部分是从  $\frac{\pi}{a}$  到  $\frac{2\pi}{a}$ , 另一部分是从  $-\frac{\pi}{a}$  到  $-\frac{2\pi}{a}$ , 以此类推。

(5) 在每一个能带里, 最多只能容纳  $2N$  个电子。

如果我们用克龙尼克-潘纳周期场模型来描述一个有限的一维晶体, 仍然必须考虑周期性边界条件。由式(3.3.9)看出, 波矢  $k$  的取值是分立的, 相邻  $k$  值之差为  $\frac{2\pi}{Na}$ , 而整个第一布里渊区的线度为  $\frac{2\pi}{a}$ , 所以简约波矢的数目为  $N$ , 即在每个能带里, 有  $N$  个由简约波矢标志的能态。再考虑到电子的自旋, 我们就得出一条重要结论, 即在每一个能带里, 最多只能容纳  $2N$  个电子。

克龙尼克-潘纳周期场模型是一个最简单的一维周期场, 用这个模型来描述晶体中的周期场, 当然是一个很粗略的近似, 但是它反映了晶体中电子能带结构的一些主要特征。对于实际的晶体来说, 需要补充的是:

- (1) 不同能带在能量上不一定分隔开, 而可能发生能带之间的交叠;
- (2) 由于晶体中存在的杂质和缺陷破坏了晶体的周期性, 在禁带中将存在杂质能级。

### \* 3.5 能带的计算方法

克龙尼克-潘纳周期场模型是一个最简单的一维周期场, 能够解析求解。实际晶体中的周期势场是很复杂的, 图 3.5.1 是晶体中电子所受势场的示意图, 孤立原子中, 中心区域势能较低, 随着离中心的距离增加, 势能单调增加, 最后趋向于一恒定值。而原子结合成晶体时, 原子呈周期性排列, 各原子势场叠加后, 总势能也呈周期性起伏。

由于实际势场的复杂性, 我们在计算能带结构时, 经常采用各种近似方法。这里我们介绍其中的两种方法, 即准自由电子近似和紧束缚近似, 它们是分别从两个极端来考虑能带计

算问题的。

### 3.5.1 准自由电子近似

准自由电子近似法的出发点是：在某些晶体(如金属)中，原子对价电子的束缚很弱，电子势能的周期性起伏较小，即势能的变化部分与平均动能比较起来是比较小的，因此，电子的运动虽然受到周期场的影响，但很接近于自由电子，这样，我们就可以把周期场作为对自由电子运动的微扰来处理，如图 3.5.1 所示。

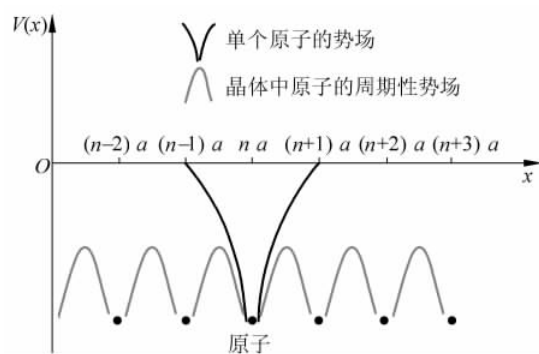


图 3.5.1 晶体中势场的示意图

#### 1. 零级近似下电子的能量和波函数

零级近似就是用势场平均值代替原子实产生的势场， $\bar{V} = \overline{V(x)}$ ，而把周期性势场的起伏量作为微扰来处理

$$V(x) - \bar{V} = \Delta V \quad (3.5.1)$$

零级近似下

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V} \quad (3.5.2)$$

薛定谔方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi^0}{dx^2} + \bar{V} \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (3.5.3)$$

零级近似下的波函数和能量本征值为

$$\psi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \bar{V} \quad (3.5.4)$$

满足周期边界条件下的波矢取值  $k = l \frac{2\pi}{Na}$ ,  $l$  为整数,  $Na = L$  为晶体长度。

#### 2. 微扰下的能量本征态

哈密顿量

$$H = H_0 + H' \quad (3.5.5)$$

式中，

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \bar{V}, \quad H' = V(x) - \bar{V} = \Delta V \quad (3.5.6)$$

微扰下  $\psi_k^0(x)$  已不是能量的本征函数, 但不同波矢的零级波函数的组合可以得到一般的电子的波函数

$$\psi_k(x) = \psi_k^0(x) + \sum_{k'}' c_{k'} \psi_{k'}^0(x) \quad (3.5.7)$$

即波函数总可表示为零级波函数的叠加。第一项为主要项, 第二项为修正项, 求和号带撇表示不包括  $k'=k$  项。叠加系数  $c_{k'}$  与积分因子  $\int_0^L \psi_{k'}^{0*}(x) H' \psi_k^0(x) dx$  有关, 可证: 当  $k'-k \neq n$

$\frac{2\pi}{a}$  时 (见习题 3.17), 有

$$\int_0^L \psi_{k'}^{0*}(x) H' \psi_k^0(x) dx = 0 \quad (3.5.8)$$

这就是说, 修正项中只有波矢与主要项的波矢相差  $(2\pi/a)$  的整数倍时才会起作用。另外, 由于  $V(x)$  是周期函数, 可展开成傅里叶级数

$$V(x) = V_0 + \sum_n' V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx} \quad (3.5.9)$$

$n$  取任意整数, 但求和号带撇表示不包括  $n=0$  项。最后可求得修正后波函数为

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \sum_n' \frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k - \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]} e^{-i2\pi \frac{n}{a}x} \quad (3.5.10)$$

### 3. 微扰下的电子波函数的意义

式(3.5.10)右边第一项表示波矢为  $k$  的前进的平面波, 第二项表示平面波受到周期性势场作用产生的散射波, 散射波的波矢  $k' = k - \frac{n}{a} 2\pi$ , 相关散射波成分的振幅

$$\frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k - \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]}. \quad \text{如果入射波波矢 } k = \frac{n\pi}{a}, \text{ 散射波成分的振幅 } \frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k - \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]} \rightarrow$$

$\infty$ , 波函数修正项发散, 这与修正项作用应较小相矛盾, 说明入射波波矢取  $(\pi/a)$  的整数倍时, 简单微扰法不再适用。

下面说明为什么入射波波矢取  $(\pi/a)$  的整数倍时, 散射波很强以至不能用简单微扰法来处理。图 3.5.2 表示晶格原子对入射波的散射, 由于原子间距为  $a$ , 所以相邻原子散射波的路程差为  $2a$ , 对应的相位差为  $k \cdot 2a$ 。如果相邻原子散射波的相位差为  $2\pi$  的整数倍,  $k \cdot 2a = 2\pi n$ , 则满足相干加强条件, 散射波会很强。这时的入射波波矢  $k = n\pi/a$ , 这就是入射波波矢取  $(\pi/a)$  的整数倍时会导致散射波很强的原因。散射波与入射波方向相反, 其波矢为  $k' = -n\pi/a$ , 按式(3.5.4), 零级能量值与  $k = n\pi/a$  的状态相同, 对于能量相同或非常接近的状态应当用简并微扰理论来处理。



图 3.5.2 入射波受周期排列的原子散射

#### 4. 电子波矢在 $k=n\pi/a$ 附近的能量和波函数

入射波波矢  $k=\frac{n\pi}{a}$  (即所谓的布里渊边界)处,用简单微扰论会出现奇异现象,原因是能量相同的  $k'=-\frac{n\pi}{a}$  会形成很强的散射波,需要用简并微扰理论处理。实际上,就是要用能量相同或十分接近的波函数进行适当组合构成新的(零级)近似波函数。

为了更具普遍性,考虑  $k=\frac{n\pi}{a}$  附近的一点,  $k=\frac{n\pi}{a}(1+\Delta)$ ,  $\Delta$  是一个小量(不妨假设  $\Delta>0$ ,如图 3.5.3(a)所示),对其有主要影响的状态是  $k'=k-\frac{2n\pi}{a}$ ,即  $k'=-\frac{n\pi}{a}(1-\Delta)$ 。按简并微扰理论,  $k$  与  $k'$  组合得到两个新的近似波函数,对应的能量为

$$\begin{aligned} E_+ &= \bar{V} + T_n + |V_n| + \Delta^2 T_n \left( \frac{2T_n}{|V_n|} + 1 \right), \\ E_- &= \bar{V} + T_n - |V_n| - \Delta^2 T_n \left( \frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \end{aligned} \quad (3.5.11)$$

式中

$$T_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 \quad (3.5.12)$$

如图 3.5.3(b)所示,两个相互影响的状态  $k$  和  $k'$  微扰后,能量变为  $E_+$  和  $E_-$ ,  $E_+$  比原来能量较高的状态  $E_k^0$  更高,而  $E_-$  比原来能量较低的状态  $E_{k'}^0$  更低。

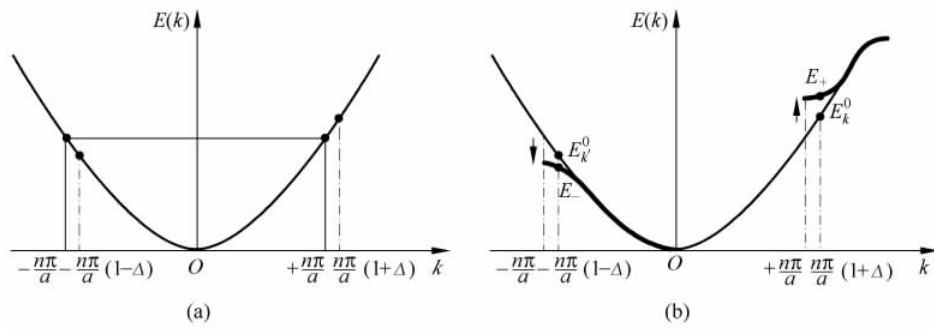


图 3.5.3 布里渊边界附近两个状态的耦合

#### 5. 能带和带隙(禁带)

图 3.5.4 同时画出了  $\Delta>0$  和  $\Delta<0$  两种情形下完全对称的能级图。A 和 C、B 和 D 代表同一状态,它们代表从  $\Delta>0$ 、 $\Delta<0$  两个方向当  $\Delta\rightarrow 0$  时的共同极限。

在远离布里渊区边界,近自由电子的能谱和自由电子的能谱相近,即能量曲线近似为抛物线;布里渊边界  $k=\pm\frac{\pi}{a}n$  附近,能量曲线偏离抛物线,能量较低侧曲线向下弯,能量较高侧曲线向上弯,造成能量分裂,即较大范围能量不能取值。

由于每个波矢  $k$  都有一个量子态,而晶体中原胞的数目  $N$  是很大的,  $k=l\frac{2\pi}{Na}$ , 波矢  $k$

取值非常密集。波矢  $k$  准连续地取值,相应的能量也就准连续地取值。但与自由电子情况不同,准自由电子的能量在布里渊区边界发生断裂,形成所谓的带状结构,即能量在某些范围密集地取值使许多能级集合在一起(称允带),而在另一些范围能量不能取值因而一条能级也没有(称禁带),如图 3.5.5 所示。

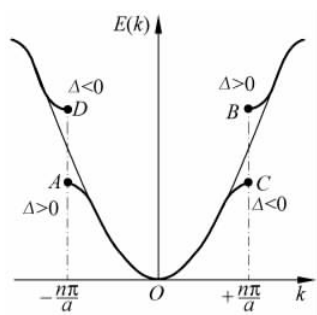


图 3.5.4 布里渊边界处能量的分裂

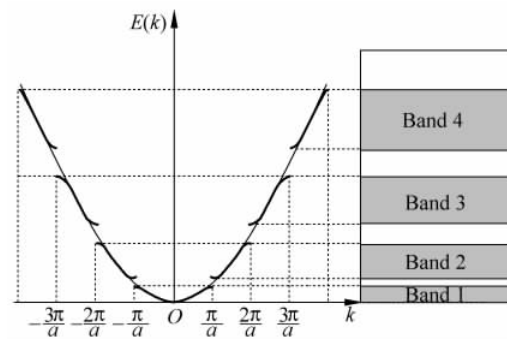


图 3.5.5 能带和带隙

有关能带,可总结以下一些特点:

(1) 能带底部,能量向上弯曲;能带顶部,能量向下弯曲。

(2) 禁带出现在波矢空间倒格矢的中点处,即

$$k = \pm \frac{1}{2} \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{4\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{6\pi}{a}, \pm \frac{1}{2} \frac{8\pi}{a}, \dots \quad (3.5.13)$$

(3) 禁带的宽度为

$$E_g = 2 |V_1|, 2 |V_2|, 2 |V_3|, \dots, 2 |V_n| \quad (3.5.14)$$

$V_n$  大小取决于晶体中势场的形式。

(4) 能带中电子的能量  $E$  是波矢  $k$  的偶函数。

对于任意能带,都满足  $E_s(k) = E_s(-k)$ , 这里  $s$  是能带序数。

### \* 3.5.2 布洛赫函数的例子

在式(3.5.10)表示的波函数中提取一因子,即

$$u_k(x) = 1 + \sum_n' \frac{V_n^*}{\frac{\hbar^2}{2m} \left[ k^2 - \left( k - \frac{n}{a} 2\pi \right)^2 \right]} e^{-i2\pi \frac{n}{a} x} \quad (3.5.15)$$

注意到  $e^{-i2\pi n} = 1$ , 由上式很容易证明  $u_k(x)$  是周期函数,即满足

$$u_k(x+a) = u_k(x) \quad (3.5.16)$$

所以,周期性势场中运动的电子的波函数可表示成

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} u_k(x) \quad (3.5.17)$$

或将归一化因子并入周期性函数中,则

$$\phi(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (3.5.18)$$

上面形式的函数称为布洛赫函数。不难验证

$$\phi(x+a) = e^{ik(x+a)} u_k(x+a) = e^{ika} e^{ikx} u_k(x) = e^{ika} \phi(x) \quad (3.5.19)$$

当平移晶格周期距离,波函数只增加了位相因子。

### 3.5.3 紧束缚近似

紧束缚近似的基础是: 在一些非导体中,原子间的距离较大;电子受每个原子的束缚比较紧;当电子处在某一个原子附近时,将主要受到该原子势场的作用,其他原子的影响很小。因此,电子的运动类似于孤立原子中束缚电子的情形,这样我们就可以从原子轨道波函数出发,组成晶体中电子的波函数,所以这种方法也被称为原子轨道线性组合法(LCAO)。

具体方法这里不再详述,大体上有以下几个步骤:

- (1) 将各原子态组成布洛赫波;
- (2) 再将能带中的电子态写成布洛赫波的线性组合;
- (3) 最后代入薛定谔方程求解组合系数和能量本征值。

图 3.5.6 表示晶体中电子的能带与原子的能级之间的联系,在原子结合成晶体后,原来孤立原子中的一个电子能级,现在由于原子之间的相互作用而分裂成一个能带,能量低的带对应于内层电子的能级,而对于内层电子来说,原子之间相互作用的影响较小,所以能量低的带较窄。

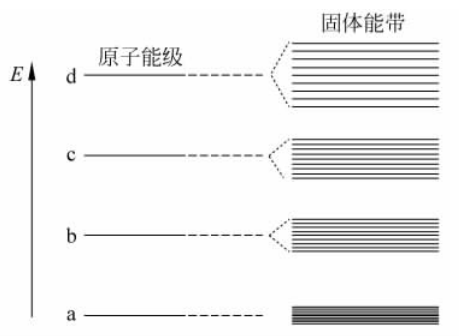


图 3.5.6 原子能级与能带

能带计算的其他方法有: 正交化平面波方法、 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  微扰法、原胞法、赝势法等。在计算中都充分利用晶体结构的周期性和对称性进行简化。

## 3.6 晶体的导电性

### 3.6.1 电子运动的速度和加速度 有效质量

现在讨论外场作用下晶体电子的运动规律。首先要知道晶体电子在波矢  $k_0$  状态的平均运动速度。通常电子的波矢并非是一个确定值,而是以某  $k_0$  为中心在  $\Delta k$  范围内取值,即形成一个波包,所以电子运动的平均速度相当于以  $k_0$  为中心的波包移动的速度。

波包的速度即为群速度,其计算公式与近单色平面波构成的波包类似

$$v(k_0) = \left( \frac{d\omega}{dk} \right)_0 = \frac{1}{\hbar} \left( \frac{dE}{dk} \right)_0 \quad (3.6.1)$$

晶体中电子的运动可以看作是波包的运动,对应的波包远大于原胞线度。波包的运动规律同经典粒子一样,波包移动的速度等于粒子处于波包中心那个状态所具有的平均速度。

对完全自由的电子,在一维运动的情形下,能量为  $E = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$ ,由式(3.6.1)得到  $v_x =$

$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} = \frac{\hbar k_x}{m}$ , 这是我们熟悉的结果。

现在求在外力  $F_x$  作用下, 晶体电子的加速度。按照力学的原理, 在  $dt$  时间内电子获得的能量  $dE$  等于外力所做的功, 即

$$dE = F_x v_x dt \quad (3.6.2)$$

或写成

$$\frac{dE}{dt} = F_x \cdot v_x = F_x \cdot \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \quad (3.6.3)$$

另一方面, 电子的加速度可由速度对时间求导得到

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk_x} \left( \frac{dE}{dt} \right) \quad (3.6.4)$$

将式(3.6.3)代入上式, 得

$$\frac{dv_x}{dt} = F_x \cdot \frac{d}{dk_x} \left( \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x} \right) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \cdot F_x \quad (3.6.5)$$

同牛顿定律  $\frac{dv_x}{dt} = \frac{1}{m^*} F_x$  比较, 可确定电子的有效质量  $m^*$  的倒数为

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_x^2} \quad (3.6.6)$$

这由  $E(k_x)$  函数的二阶导数决定。若  $E$  与  $k_x$  的关系如图 3.6.1(a) 所示, 则  $v_x$  与  $k_x$  的关系由图 3.6.1(b) 所示, 在能带底部及顶部, 电子平均速度为零, 因为在此处  $\frac{dE}{dk_x} = 0$ 。由图 3.6.1 还可以看出, 当  $k_x = k_x^0$  时, 即在  $E(k_x)$  曲线上的拐点处,  $v_x$  的绝对值最大, 超过此点时,  $v_x$  随  $E$  的增大而减小, 这是与自由电子不同的地方。图 3.6.1(c) 表示了形如图 3.6.1(a) 的  $E-k_x$  关系下的有效质量。由图 3.6.1 可见, 能带底部电子的有效质量为正, 而在能带顶部电子的有效质量为负, 这说明在能带顶部, 电子的运动好像是具有负质量  $m_{\text{顶}}^*$  的自由电子。

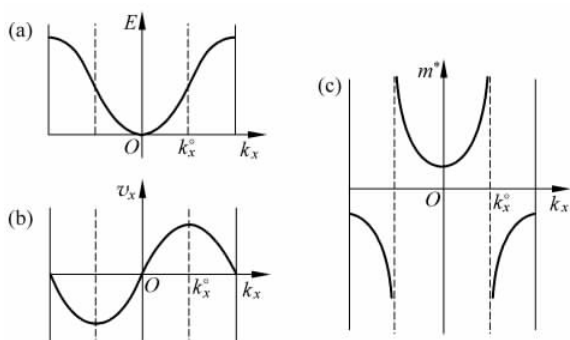


图 3.6.1 能量、速度、有效质量与  $k_x$  的函数关系

下面对有效质量作进一步的物理解释。按牛顿定律,  $m \frac{dv}{dt} = \mathbf{F}_{\text{合}} = \mathbf{F}_{\text{外}} + \mathbf{F}_{\text{晶}}$ 。  $\mathbf{F}_{\text{外}}$  指外场对电子的作用力;  $\mathbf{F}_{\text{晶}}$  指周期场即晶格对电子的作用力, 称为晶格力。周期场对电子的作用力(晶格力)比较复杂, 并且往往事先不能知道, 实际上晶格对电子的作用是量子效应, 即

使知道也不能简单地用经典的方法来处理。若引入有效质量  $m^* = \frac{\mathbf{F}_{\text{外}}}{\mathbf{F}_{\text{外}} + \mathbf{F}_{\text{晶}}} m$ , 则牛顿定律表达式可写为:  $\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{\mathbf{F}_{\text{外}}}{m^*}$ 。这样, 至少我们可以在形式上不必考虑晶格力, 而只考虑外场力对电子运动的影响。

有效质量包含了周期场的影响, 所以, 有效质量与惯性质量是两个不同的概念。对于自由电子,  $\mathbf{F}_{\text{晶}} = \mathbf{0}$ , 所以,  $m^* = m$ 。而周期场中的电子已不是自由电子, 它在运动过程中总是受到周期场的作用, 即  $\mathbf{F}_{\text{晶}} \neq \mathbf{0}$ 。我们只是为了讨论电子运动的方便, 在形式上把它看成一个“自由电子”, 将周期场的作用归并到有效质量中, 而将电子对外场的响应写成类似于经典牛顿定律的形式。引入有效质量的意义是, 在讨论电子的运动时, 无需涉及晶体内部势场对电子的作用, 只需考虑外场的作用。有效质量引进之后, 电子在晶体中的运动, 犹如自由空间中的电子一样。一般来说, 对应外层能带的电子有效质量较小, 而对应内层能带的电子有效质量较大。这就是电子的有效质量  $m^*$  为何与电子的真实质量  $m$  可以有很大差别的原因。

晶体中电子的有效质量  $m^*$  不同于自由电子的质量  $m$ , 是由于计入了周期场的影响, 而有效质量的正负也可从电子与晶格交换动量方面来理解。在有效质量  $m^* > 0$  的情况, 电子从外场  $\mathbf{F}_{\text{外}}$  获得的动量多于电子交给晶格的动量, 在有效质量  $m^* < 0$  的情况, 电子从外场中得到的动量比它交给晶格的动量少。

在三维情况, 由于晶体的各向异性, 通常有效质量是一个张量, 有效质量的一般定义(张量定义)为

$$(m_{ij}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (3.6.7)$$

但若能带为球形等能面,  $E$  只与波矢的大小有关, 而与波矢的方向无关, 此时有效质量可简化为一个标量, 即对角元素相等  $m_{xx}^* = m_{yy}^* = m_{zz}^* = m^*$ , 非对角元素为 0,  $m_{ij}^* = 0 (i \neq j)$ 。

下面介绍准动量的概念。在外力  $F_x$  作用下, 电子能量的增加等于外力做功, 故

$$\frac{dE}{dk_x} \Delta k_x = F_x v_x \Delta t$$

因为

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}$$

所以

$$\hbar \Delta k_x = F_x \Delta t$$

或

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{1}{\hbar} F_x \quad (3.6.8)$$

与力学中的冲量定理比较, 知  $\hbar k_x$  具有动量的特点, 称为**准动量**。由于  $F_x$  只是外场对电子的作用力, 它并不是电子所受的合外力, 因此,  $\hbar k_x$  并不是电子的真实动量, 称为电子的准动量就不难理解了。

### 3.6.2 电子导电和空穴导电

前面谈到能带中电子的能量  $E$  是波矢  $k_x$  的函数, 而且是偶函数, 即  $E_s(k_x) =$

$E_s(-k_x)$ , 这里,  $s$  是能带序数。而速度

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_s(k_x)}{dk_x}$$

是  $k_x$  的奇函数, 在  $-k_x$  状态的粒子其平均速度为

$$v_x(-k_x) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_s(-k_x)}{d(-k_x)} = -\frac{1}{\hbar} \frac{dE_s(k_x)}{dk_x} = -v_x(k_x) \quad (3.6.9)$$

这关系式表明, 波矢为  $k_x$  的状态和波矢为  $-k_x$  的状态中, 电子的速度是大小相等但方向相反。

在没有外电场时, 在一定的温度下, 电子占据某个状态的几率只同该状态的能量  $E$  有关。既然,  $E_s(k_x)$  是  $k_x$  的偶函数, 电子占有  $k_x$  状态的概率等于它占有  $-k_x$  状态的概率, 因此在这两个状态的电子电流互相抵消, 晶体中总的电流为零, 如图 3.6.2 所示。

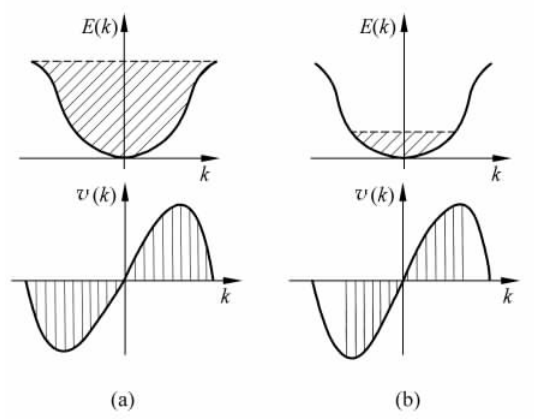


图 3.6.2 无外场时, 晶体电子的能量和速度示意图(画线部分表示被电子填充的状态)

(a) 满带的情况; (b) 不满带的情况

若有外电场存在(设沿  $x$  方向, 以  $E_x$  表示电场强度), 充满了电子的能带和不满的能带对电流的贡献有很大差别。

在满带的情况, 当有电场  $E_x$  存在时, 电子可能由一个状态跃迁到另一个状态, 但必有其他电子回填这个状态, 所有的状态仍被电子填满。可见对于满带, 即使有电场, 晶体中也没有电流, 即电子没有导电的作用。相反, 如果一个不满的带, 由于电场的作用, 电子在布里渊区中的分布不再是对称的。如图 3.6.3 所示, 此时向左方运动的电子比较多, 总的电流不是零。因此在电场作用之下, 如果能带不满, 则在晶体中有电流; 即在不满的能带中, 由于电子的运动, 可以产生电流。

以上的结果说明: 在电场的作用下, 一个充满了电子的能带不可能产生电流。如果孤立原子的电子都形成满壳层, 当有  $N$  个原子组成晶体时, 能级过渡成能带, 能带中的状态是能级中的状态数目的  $N$  倍。因此, 原有的电子恰好充满能带中所有的状态, 这些电子并不参与导电。相反, 如果原来孤立原子的壳层并不满, 例如金属钠, 每个原子有 11 个电子 ( $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$ ), 其  $3s$  状态可有 2 个电子, 所以当  $N$  个原子组成晶体时,  $3s$  能级过渡成能带, 能带中有  $N$  个状态, 可以容纳  $2N$  个电子。但钠只有  $N$  个  $3s$  电子, 因此能带是半满的, 在电场作用下, 可以产生电流。周期表中第一主族元素的情况都和钠相似, 因此, 它们都是

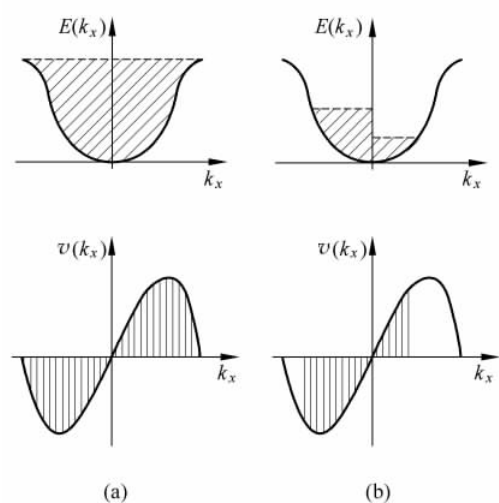


图 3.6.3 有电场时,电子的能量状态和速度的分布  
(a) 满带; (b) 不满的带

善于导电的金属。

最后引进“空穴”概念。设想在满带中有某一个状态  $k$  未被电子占据,此时能带是不满的,在电场作用下,应有电流产生,用  $I_k$  来表示。如果引入一个电子填补这个空的状态,这个电子的电流等于  $-ev(k)$ 。引入这个电子后,能带又被电子充满,总的电流应为零。所以,  $I_k + [-ev(k)] = 0$ , 即

$$I_k = ev(k) \quad (3.6.10)$$

此式说明,当状态  $k$  是空的时,能带中的电流就像是由一个正电荷  $e$  所产生的,而其运动的速度等于处在  $k$  状态的电子运动的速度  $v(k)$ 。

在电场作用下,空穴的位置的变化和周围电子的能态变化是一样的。(注意这里所说的变化是指  $k$  空间的状态变化,不是坐标空间中的位置变化。)就如同坐标空间前进队伍中缺少了一个人,这个空位可以随着前进队伍一起运动一样。空穴状态  $k$  的变化规律为

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar}(-eE_x) \quad (3.6.11)$$

由于满带顶的电子比较容易受热而激发到导带,因此空穴多位于能带顶。在能带顶附近电子的有效质量是负的,即在能带顶的电子的加速度犹如一个具有质量  $m^* < 0$  的粒子,令  $m_h = -m^*$ , 则  $m_h > 0$

$$\frac{dv(k)}{dt} = -\frac{1}{m_h}(-eE_x) = \frac{1}{m_h}(eE_x) \quad (3.6.12)$$

式(3.6.12)犹如一个具有正电荷  $e$ 、正质量  $m_h$  的粒子在电磁场中运动所产生的加速度,因此空穴的运动规律和一个带正电荷  $e$ 、正质量  $m_h$  的粒子的运动规律完全相同。

当满带顶附近有空穴状态  $k$  时,整个能带中的电流以及电流在外电磁场作用下的变化,完全如同一个带正电荷  $e$ ,具有正有效质量  $m_h$  和速度  $v(k)$  的粒子的情况一样,我们将这种假想的粒子称为空穴。空穴是一个带有正电荷  $e$ ,具有正有效质量的准粒子,它是在整个能带的基础上提出来的,它代表的是近满带中所有电子的集体行为,因此,空穴不能脱离晶体

而单独存在,它只是一种准粒子。空穴概念的引进,对于讨论半导体的许多物理性质起很大的作用。

### 3.6.3 导体、半导体和绝缘体的区别

虽然所有的固体都包含大量的电子,但有的具有很好的电子导电的性能,有的则基本上观察不到任何电子导电性,这一基本事实曾长期得不到解释。直到能带论建立以后,才对为什么有导体、半导体和绝缘体的区分提出了理论上的说明,这是能带论发展初期的一个重大成就。也正是以此为起点,逐步发展了有关导体、半导体和绝缘体的现代理论。

我们已经知道,一个能带最多只能容纳  $2N$  个电子。一个完全为电子充满的能带,称为满带;而一个完全没有被电子占据的能带,称为空带。

在外电场的作用下,晶体中的电子将要发生移动,从而产生电流。按能带理论,对于一个满带来说,尽管其中每一个电子都在外电场作用下移动,但是它们的效果是互相抵消的,对电流的总贡献等于零。因此,满带中的电子不能起导电作用,相反,在部分被填充的能带中,电子运动产生的电流只是部分抵消,因而将产生一定的电流。

在这种分析的基础上,对导体和非导体提出了如图 3.6.4 所示的基本模型:在导体中,除去满带外,还有部分地被填充的能带,后者可以起导电作用,常称为导带。在温度极低的条件下,在非导体中,一些能量较低的能带完全被电子所充满,而能量较高的能带完全被空着,满带与空带之间被禁带分开,没有部分被填充的能带存在,由于满带不产生电流,所以尽管存在很多电子,也并不导电。半导体和绝缘体都属于上述非导体的类型,但是半导体的禁带宽度较小,一般在  $2\text{eV}$  以下,而绝缘体的禁带宽度较大。在极低温度下,两者电子填充情况相同。当温度逐渐升高以后,总会有少数电子,由于热激发,从满带跳到邻近的空带中去,使原来的空带也有了少数电子,成为导带;而原来的满带,现在缺了少数电子,成为近满带,也具有导电性;这种现象称为本征导电。在半导体中,电子容易从满带激发到导带中去,形成一定程度的本征导电性;在绝缘体中,激发的电子数目极少,以至没有可察觉的导电性。

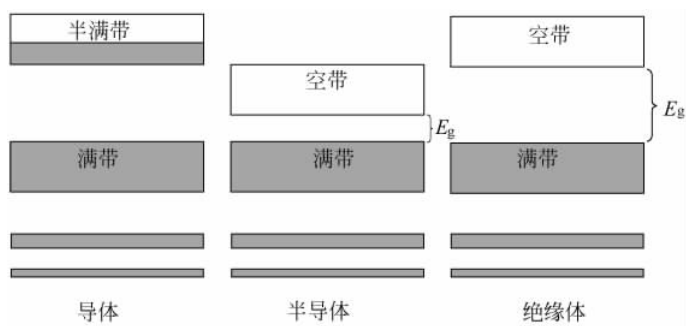


图 3.6.4 导体、半导体和绝缘体能带结构的差别

我们把能量较高的满带称作价带,因为它们是由形成化学键的价电子占据的能带。满带中缺少了电子,就形成所谓的空穴。满带顶附近的空穴和在导带底附近的电子都能参与导电,分别称为空穴导电和电子导电。本征导电就是由相同数目的空穴和电子构成的混合导电性。导带中的电子和满带中的空穴统称为载流子。半导体除了具有本征导电性以外,

还往往由于存在一定的杂质,使能带填充情况有所改变,产生电子和空穴,从而导致一定的导电性能。

电子填充能带的情况与价电子的多少和实际的能带结构都有关系。例如,碱金属元素的原子,除去内部的各满壳层,最外面的  $ns$  态有一个价电子。根据紧束缚近似,与各原子态对应应有相应的能带,而且每个能带能容纳正、反自旋的电子共  $2N$  个。这样,原来填充原子满壳层的电子正好充满相应的能带,但是  $N$  个原子的  $N$  个价电子只能填充与  $ns$  态对应的能带的一半,因此,碱金属是典型的金属导体。

### \* 3.7 实际晶体的能带

实际晶体是三维的,电子能量  $E$  是波矢  $\mathbf{k}$  的函数,沿  $\mathbf{k}$  空间不同方向  $E$  的变化情况是不同的。由于实际晶体的复杂性,要想通过求解薛定谔方程掌握完整的  $E$  与  $\mathbf{k}$  的函数关系是十分困难的。然而,一般只有能带顶附近或能带底附近的电子对材料电特性的影响较大,因此,通常情况下,只要讨论能带极值附近  $E(\mathbf{k})$  与  $\mathbf{k}$  的关系就可以了。

假如某种晶体中其  $\mathbf{k}$  空间的某一点  $\mathbf{k}_0(k_{0x}, k_{0y}, k_{0z})$  取得能量极值为  $E(\mathbf{k}_0)$ , 由于极值点附近一阶导数为 0, 所以能量  $E$  在  $\mathbf{k}_0$  附近作泰勒级数展开可得

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\mathbf{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}) \quad (3.7.1)$$

在  $\mathbf{k}$  空间能量相等的点构成一个曲面称为等能面。由上式知,极值点附近的等能面为二次曲面,可以证明,这种二次曲面为椭球面。由式(3.6.7)知,式(3.7.1)展开系数与有效质量相关,所以椭球面的形状决定了有效质量。球面是特殊的椭球面,当等能面为球面时,有效质量可以简化为一个标量。

实际晶体的能带结构取决于其晶体结构和组成元素,而载流子的有效质量则是反映能带结构的重要参量。著名的回旋共振实验在测量有效质量方面发挥了很大的作用。本节将简要地介绍回旋共振的基本原理,并在其基础上介绍几种最重要的半导体的实际能带结构。

#### 3.7.1 回旋共振和有效质量

我们知道,带电粒子在磁场中会受洛伦兹力。如果带电粒子的速度  $\mathbf{v}$  与磁场  $\mathbf{B}$  垂直,则带电粒子将在与  $\mathbf{B}$  垂直的平面内作圆周运动;如果带电粒子的速度  $\mathbf{v}$  与磁场  $\mathbf{B}$  成一定角度,则带电粒子的运动轨迹是以  $\mathbf{B}$  为轴的螺旋线。记电子电量为  $q$ , 则所受洛伦兹力为

$$\mathbf{F} = -q\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (3.7.2)$$

此力正好提供了圆周运动的向心力,由牛顿定律不难导出电子在与  $\mathbf{B}$  垂直方向上的回旋频率  $\omega_c$  为

$$\omega_c = qB/m^* \quad (3.7.3)$$

此式适用于自由电子或晶体电子的等能面为球面的情形。

若等能面不是球面,则有效质量不能用一个标量来描写,此时有效质量实际上是二级张量。但如果适当选择  $\mathbf{k}$  空间的坐标系,可以使张量的元素简化。如以等能面是椭球面的导带为例,设导带极小值  $E_0$  位于  $\mathbf{k}$  空间原点,并选择沿椭球主轴的坐标系(见图 3.7.1),则可

将  $E_0$  附近能带表示为

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right) \quad (3.7.4)$$

式中,  $m_x^*$ 、 $m_y^*$  和  $m_z^*$  为三个独立的有效质量张量元素, 分别代表沿椭球主轴的有效质量。下面我们来讨论这种情形下能量在  $E_0$  附近的电子在磁场中的回旋频率与有效质量的关系。

设外磁场  $\mathbf{B}$  相对于椭球主轴的方向余弦分别为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ , 即

$$\mathbf{B} = (\alpha \mathbf{i} + \beta \mathbf{j} + \gamma \mathbf{k}) B \quad (3.7.5)$$

$\mathbf{i}$ 、 $\mathbf{j}$ 、 $\mathbf{k}$  分别为沿椭球主轴的单位矢量。3.6 节中讨论了电子的速度与能带结构的关系, 在三维情形, 应为

$$v_x = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_x}, \quad v_y = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_y}, \quad v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk_z} \quad (3.7.6)$$

应用式(3.7.4)得在椭球主轴坐标系中写成分量式

$$v_x = \frac{\hbar k_x}{2m_x^*}, \quad v_y = \frac{\hbar k_y}{2m_y^*}, \quad v_z = \frac{\hbar k_z}{2m_z^*} \quad (3.7.7)$$

式(3.7.7)对时间  $t$  求导, 注意  $\frac{d(\hbar \mathbf{k})}{dt} = \mathbf{F}$  以及式(3.7.2)和式(3.7.5), 得到

$$\left. \begin{aligned} \frac{dv_x}{dt} + \frac{qB}{m_x^*} (v_y \gamma - v_z \beta) &= 0 \\ \frac{dv_y}{dt} + \frac{qB}{m_y^*} (v_z \alpha - v_x \gamma) &= 0 \\ \frac{dv_z}{dt} + \frac{qB}{m_z^*} (v_x \beta - v_y \alpha) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.7.8)$$

将试解

$$\left. \begin{aligned} v_x &= V_x e^{i\omega t} \\ v_y &= V_y e^{i\omega t} \\ v_z &= V_z e^{i\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (3.7.9)$$

代入式(3.7.8), 得

$$\left. \begin{aligned} i\omega V_x + \frac{qB}{m_x^*} \gamma V_y - \frac{qB}{m_x^*} \beta V_z &= 0 \\ -\frac{qB}{m_y^*} \gamma V_x + i\omega V_y + \frac{qB}{m_y^*} \alpha V_z &= 0 \\ \frac{qB}{m_z^*} \beta V_x - \frac{qB}{m_z^*} \alpha V_y + i\omega V_z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.7.10)$$

式(3.7.10)表明, 如果式(3.7.8)有异于零的解, 则要求行列式

$$\begin{vmatrix} i\omega & \frac{qB}{m_x^*} \gamma & -\frac{qB}{m_x^*} \beta \\ -\frac{qB}{m_y^*} \gamma & i\omega & \frac{qB}{m_y^*} \alpha \\ \frac{qB}{m_z^*} \beta & -\frac{qB}{m_z^*} \alpha & i\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (3.7.11)$$

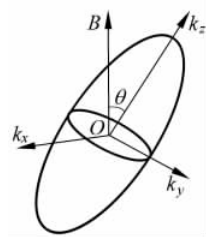


图 3.7.1 主轴坐标系

将式(3.7.11)展开,化简之后,可解得  $\omega$  即回旋频率  $\omega_c$  为

$$\omega_c = qB \left( \frac{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2}{m_x^* m_y^* m_z^*} \right)^{1/2} \quad (3.7.12)$$

方程有解则说明,等能面不是球面时电子在静磁场中仍作螺旋运动。将式(3.7.12)与式(3.7.3)相比可知,相当于有效质量为

$$m^* = \left( \frac{m_x^* m_y^* m_z^*}{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2} \right)^{1/2} \quad (3.7.13)$$

如果此时在与  $\mathbf{B}$  的垂直方向上施加横向交变电场(或适当的电磁波),则电子在绕  $\mathbf{B}$  回旋的同时由于受到交变场的加速而与交变场交换能量。不难想到,当横向交变电场的频率  $\omega$  与  $\omega_c$  相符时电子从外电场获得的能量最大。可见,如测量半导体样品对固定频率为  $\omega$  的交变电场(通常在微波频率范围)的功率吸收与静磁场强度的关系,应当在  $B = m^* \omega_c / q$  处得到吸收峰;而从吸收峰的位置又能直接算得有效质量,这就是回旋共振实验。

显然,在等能面为球面的情形,吸收峰的位置与  $\mathbf{B}$  的方向没有关系,而且当  $\mathbf{B}$  数值变化时也只能观察到一个吸收峰。等能面不是球面时,从式(3.7.13)明显地看出,吸收峰的位置与外加磁场相对于等能面椭球主轴的相对取向有关。由上面的分析还可作如下进一步的推论,如果能带极值不在  $\mathbf{k}$  空间的原点,并且晶体具有某种对称性,则  $\mathbf{k}$  空间的能量极值点将不止一个,相应的等能面椭球也就不止一个。这样,不仅交变电场吸收峰的位置会随  $\mathbf{B}$  的取向而变化,就是吸收峰的数目也会改变。事实上,正是由 N 型锗回旋共振吸收峰的位置与数目随  $\mathbf{B}$  变化的实验结果而导出锗的导带结构的。

### 3.7.2 硅和锗的能带结构

#### 1. 硅和锗的导带结构

N 型硅回旋共振的实验结果指出,当磁感应强度相对于晶轴有不同取向时,改变磁场强度可以得到数目不等的吸收峰。

- (1) 若  $\mathbf{B}$  沿  $[100]$  晶轴方向,可以观察到两个吸收峰;
- (2) 若  $\mathbf{B}$  沿  $[110]$  晶轴方向,也可以观察到两个吸收峰;
- (3) 若  $\mathbf{B}$  沿  $[111]$  晶轴方向,只能观察到一个吸收峰;
- (4) 若磁感应强度  $\mathbf{B}$  沿其他任一确定的方向,通过改变磁感应强度的大小,可以观察到三个吸收峰。

如果认为硅导带底附近等能面是沿  $[100]$  方向的旋转椭球面,椭球长轴与该方向重合,就可以很好地解释上面的实验结果。硅导带最小值不在  $\mathbf{k}$  空间原点,而在  $[100]$  方向上。根据硅晶体立方对称性的要求,在与  $[100]$  等价的其他  $\langle 100 \rangle$  晶轴方向也必须有同样的能量极值,如图 3.7.2 所示,共有 6 个旋转椭球面。设旋转轴方向(称纵向)有效质量为  $m_l$ ,而与之垂直方向(称横向)有效质量为  $m_t$ ;并取  $[100]$ 、

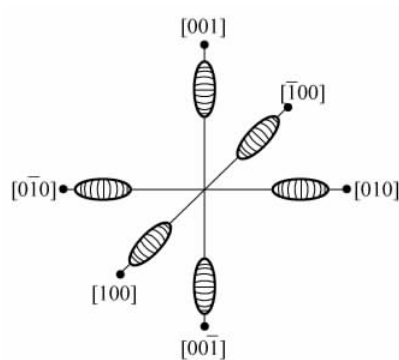


图 3.7.2 硅导带的 6 个旋转椭球面

[010]、[001]分别为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向;则  $m_x^*$ 、 $m_y^*$ 、 $m_z^*$  有三种不同取值:(a)平行于  $x$  轴的椭球,  $m_x^* = m_l$ 、 $m_y^* = m_z^* = m_t$ ; (b)平行于  $y$  轴的椭球,  $m_y^* = m_l$ 、 $m_x^* = m_z^* = m_t$ ; (c)平行于  $z$  轴的椭球,  $m_z^* = m_l$ 、 $m_x^* = m_y^* = m_t$ 。根据式(3.7.13),可算出  $\mathbf{B}$  沿不同方向时的上面三种情况对应的有效质量:

(1) 若  $\mathbf{B}$  沿[100]晶轴方向,则三个方向余弦取值  $\alpha=1, \beta=\gamma=0$ ,而由式(3.7.13)知,

$$m^* = \left( \frac{m_x^* m_y^* m_z^*}{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{m_y^* m_z^*}$$

故上面(a)、(b)、(c)三种情况的有效质量分别为:  $m^* = m_t$ ,  $m^* = \sqrt{m_l m_t}$ ,  $m^* = \sqrt{m_l m_t}$ 。即有效质量有两种不同的取值,对应有两种不同的回旋频率,因此可以观察到两个吸收峰。

(2) 若  $\mathbf{B}$  沿[110]晶轴方向,则  $\alpha^2 = \beta^2 = \frac{1}{2}, \gamma=0$ ,而由式(3.7.13)知,

$$m^* = \left( \frac{2m_x^* m_y^* m_z^*}{m_x^* + m_y^*} \right)^{\frac{1}{2}}$$

故上面(a)、(b)、(c)三种情况的有效质量分别为:  $m^* = m_t \left( \frac{2m_l}{m_l + m_t} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $m^* = m_t \left( \frac{2m_l}{m_l + m_t} \right)^{\frac{1}{2}}$ ,  $m^* = \sqrt{m_l m_t}$ 。也有两种不同的取值,因此也可以观察到两个吸收峰。

(3) 若  $\mathbf{B}$  沿[111]晶轴方向,则  $\alpha^2 = \beta^2 = \gamma^2 = \frac{1}{3}$ ,而由式(3.7.13)知,

$$m^* = \left( \frac{m_x^* m_y^* m_z^*}{m_x^* \alpha^2 + m_y^* \beta^2 + m_z^* \gamma^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{3m_x^* m_y^* m_z^*}{m_x^* + m_y^* + m_z^*} \right)^{\frac{1}{2}} = m_t \sqrt{\frac{3m_l}{m_l + 2m_t}}$$

故上面(a)、(b)、(c)三种情况的有效质量取值相同,因此只能观察到一个吸收峰。

(4) 若磁感应强度  $\mathbf{B}$  沿其他任一确定的方向,则(a)、(b)、(c)三种情况的有效质量各不相同,因此可以观察到三个吸收峰。

由实验数据可得出硅的纵向有效质量和横向有效质量

$$m_l = (0.98 \pm 0.04)m_0, \quad m_t = (0.19 \pm 0.01)m_0 \quad (3.7.14)$$

其中,  $m_0$  为电子惯性质量。仅从电子回旋共振试验还不能确定导带极值(椭球中心)的确切位置,可通过施主电子自旋共振实验得出,硅的导带极值位于 $\langle 100 \rangle$ 方向的布里渊区中心到布里渊区边界的0.85倍处。

类似实验对 N 型锗进行,结果指出,锗的导带极值位于 $\langle 111 \rangle$ 方向的边界上,共有 8 个。极值附近等能面为沿 $\langle 111 \rangle$ 方向旋转的 8 个旋转椭球,每个椭球面有半个在第一布里渊区内,在第一布里渊区内共有 4 个椭球。锗的纵向有效质量和横向有效质量分别为

$$m_l = (1.64 \pm 0.03)m_0, \quad m_t = (0.0819 \pm 0.0003)m_0 \quad (3.7.15)$$

硅和锗的布里渊区中  $\mathbf{k}$  空间导带等能面如图 3.7.3 所示。

## 2. 硅和锗的价带结构

关于 P 型锗和 P 型硅的分析结果,表明锗和硅的价带具有类似的结构特点。价带顶都在  $\mathbf{k}$  空间的原点,但等能面并非球面,而呈“扭曲”的形状。如计入自旋以及自旋-轨道相互作用,可认为价带包含三支,其中两支在  $\mathbf{k}=0$  简并,  $E(\mathbf{k})$  关系可以表示为

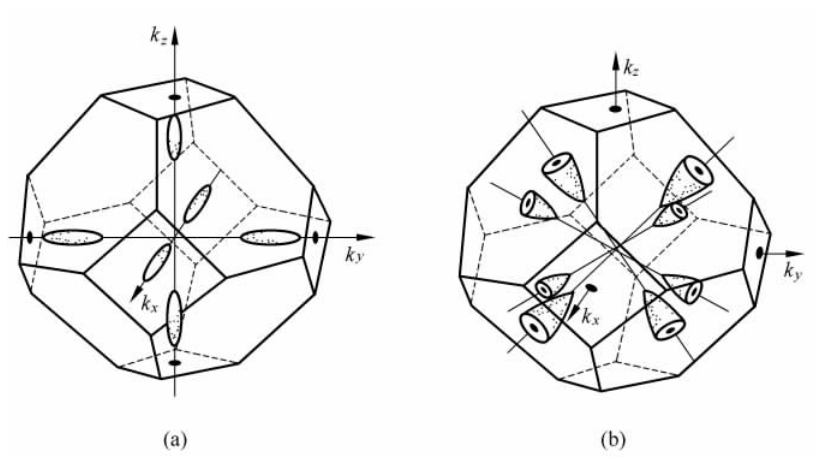


图 3.7.3 硅和锗的导带等能面  
(a) 硅; (b) 锗

$$E_{1,2} = E_V - \frac{\hbar^2}{2m_0} [Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)}] \quad (3.7.16)$$

式中,  $A, B, C$  为常数,  $m_0$  为电子的惯性质量。图 3.7.4 为平面  $k_x = k_y$  与锗价带等能面的交线, 可以看出其与球面的偏离。至于第三支, 其等能面在  $k$  空间原点附近近似为球面。可表示为

$$E_3 = E_V - \Delta_{s0} - A \hbar^2 k^2 / 2m_0 \quad (3.7.17)$$

式中,  $\Delta_{s0}$  称为自旋-轨道裂距。对于式 (3.7.16) 所示的两支价带, 平均而言 (或近似地当作球形等能面), 相应的有效质量并不一样, 根式前取正号的具有小的有效质量, 故称为轻空穴带; 而根式前取负号的则称为重空穴带。

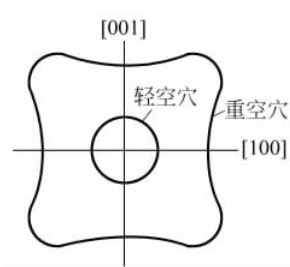


图 3.7.4 锗价带示意图

表 3.7.1 列出锗和硅的价带参数。从表中看出, 锗第三支价带距价带顶较远, 往往不必考虑其影响。

表 3.7.1 锗和硅的价带参数

|   | A     | B    | C     | $\Delta_{s0}/\text{eV}$ |   | A    | B    | C    | $\Delta_{s0}/\text{eV}$ |
|---|-------|------|-------|-------------------------|---|------|------|------|-------------------------|
| 锗 | 13.38 | 8.48 | 13.15 | 0.29                    | 硅 | 4.29 | 0.68 | 4.87 | 0.044                   |

理论和实践相结合得出的硅、锗沿  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 100 \rangle$  方向上的能带结构图如图 3.7.5 所示 (图中没有画出价带的第三个能带)。锗和硅的价带顶  $E_v$  都位于布里渊区中心, 而导带底  $E_c$  则分别位于  $\langle 100 \rangle$  方向的简约布里渊区边界上和布里渊区中心到布里渊区边界的 0.85 倍处, 即导带底与价带顶对应的波矢不同。这种半导体称为间接禁带半导体。若半导体材料的导带底与价带顶能量对应的波矢相同 (例如均在布里渊区的中心), 则这种半导体称为直接禁带半导体, 例如砷化镓、氧化锌等。从图 3.7.5 中我们还可看出, 在导带底或导带极小值附近,  $E(k)$  关系犹如一个山谷, 因此通常称锗、硅的导带具有多谷结构。

最后指出, 硅、锗的禁带宽度是随温度变化的。在  $T=0\text{K}$  时, 硅、锗的禁带宽度  $E_g$  分别趋近于

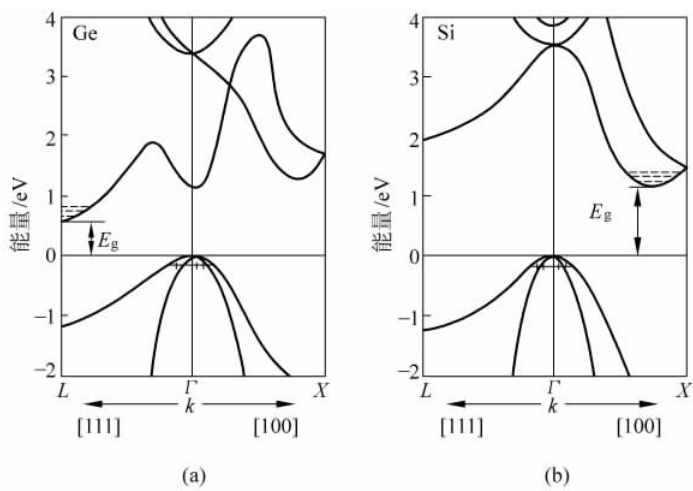


图 3.7.5 锗和硅的能带结构

(a) 锗; (b) 硅

$$E_{\text{gSi}}(0) = 1.170\text{eV}, \quad E_{\text{gGe}}(0) = 0.7437\text{eV}$$

随着温度升高,  $E_{\text{g}}$  按下面的规律减小:

$$E_{\text{g}}(T) = E_{\text{g}}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.7.18)$$

式中,  $E_{\text{g}}(T)$  和  $E_{\text{g}}(0)$  分别表示温度为  $T$  和  $0\text{K}$  时的禁带宽度。温度系数  $\alpha$  和  $\beta$  分别为

$$\text{硅: } \alpha = 4.73 \times 10^{-4} \text{eV/K}, \quad \beta = 636\text{K}$$

$$\text{锗: } \alpha = 4.774 \times 10^{-4} \text{eV/K}, \quad \beta = 235\text{K}$$

$T=300\text{K}$  时,  $E_{\text{gSi}}=1.12\text{eV}$ ,  $E_{\text{gGe}}=0.67\text{eV}$ , 所以  $E_{\text{g}}$  具有负温度系数。

### 3.7.3 砷化镓的能带结构

除了IV族元素半导体锗、硅外, III-V族化合物也是重要半导体材料, 其中砷化镓 GaAs 又是研究与应用最广泛的一种。所有 III-V族化合物半导体, 都具有闪锌矿型的结构, 布里渊区也同面心立方的一样。

砷化镓的导带极小值位于布里渊区中心  $k=0$  的  $\Gamma$  处, 等能面是球面, 导带底电子的有效质量为  $0.067m_0$ 。在  $[111]$  和  $[100]$  方向布里渊区边界  $L$  和  $X$  处还各有一个极小值, 电子的有效质量分别为  $0.55m_0$  和  $0.85m_0$ 。在室温下,  $\Gamma$ 、 $L$  和  $X$  点的三个极小值与价带顶的能量差分别为  $1.424\text{eV}$ 、 $1.708\text{eV}$  和  $1.900\text{eV}$ 。图 3.7.6 是砷化镓沿  $[111]$  和  $[100]$  方向的能带

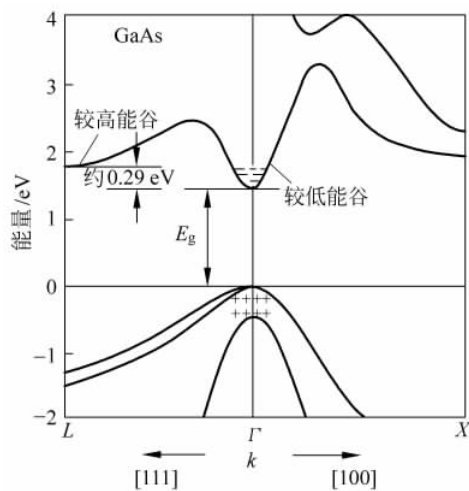


图 3.7.6 砷化镓的能带结构示意图

结构示意图。

砷化镓价带具有一个重空穴带  $V_1$ 、一个轻空穴带  $V_2$  和由于自旋-轨道耦合分裂出来的第三个能带  $V_3$ 。重空穴的极大值稍许偏离布里渊区的中心。重空穴的有效质量为  $0.45m_0$ ，轻空穴的有效质量为  $0.082m_0$ ，第三个能带的分裂距离为  $0.34\text{eV}$ 。

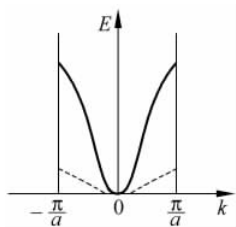
### 习 题 3

- 3.1 原子中的电子和晶体中的电子受势场作用情况以及运动情况有何不同？原子中内层电子和外层电子参与共有化运动有何不同？
- 3.2 一般来说，能量较高处的能带较宽，是否如此？为什么？
- 3.3 试解释有效质量及其意义。用电子的惯性质量  $m_0$  描述能带中电子运动有何局限性？
- 3.4 通常，晶格势场对电子作用力  $F_{\text{晶}}$  是不容易直接测定的，但可以通过它与外力场  $F_{\text{外}}$  的关系：

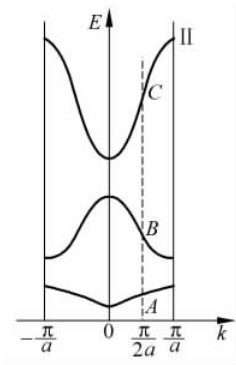
$$F_{\text{晶}} = \left( \frac{m_0}{m^*} - 1 \right) F_{\text{外}}$$

去求得。式中  $m_0$  表示电子质量， $m^*$  表示电子有效质量，试推导上述关系。

- 3.5 有两种晶体其能量与波矢的关系如习题 3.5 图所示。试问，哪一种晶体电子的有效质量大一些？为什么？



习题 3.5 图



习题 3.6 图

- 3.6 一维晶格能量  $E$  与波矢  $k$  的关系如习题 3.6 图所示。分别讨论下面几个问题：
  - (1) 如电子能谱和自由电子一样，写出与简约波矢  $k = \pi/2a$  对应的 A (第 I 能带)，B (第 II 能带)，C (第 III 能带) 三点处的能量  $E$ 。
  - (2) 图中，哪个能带上的电子有效质量最小？
  - (3) 图中能带上是否有某些位置，外力对这些位置上的电子没有影响？
  - (4) 若能带 I、II 完全填满，而能带 III 是完全空着的，此时稍稍加热晶体，把少数电子从第 II 能带激发到第 III 能带，问空穴数是否等于电子数？
  - (5) 第 II 能带上空穴的有效质量  $|m_h|$  比第 III 能带上的电子有效质量  $|m_e|$  大还是小？
- 3.7 对于自由电子，加速度方向与外力作用方向一致，这个结论是否适用于布洛赫电子？
- 3.8 从能带底到能带顶，晶体中电子的有效质量将如何变化？外场对电子的作用效果有什么不同？

- 3.9 请解释,对于能带中的电子,波矢为  $k_x$  和  $-k_x$  的两状态中的电子速度大小相等方向相反,即:  $v_x(-k_x) = -v_x(k_x)$ 。并解释为什么无外场时,晶体总电流等于零。
- 3.10 在讨论三维自由电子的能态密度时,如果晶体为长方体,边长分别为  $L_1, L_2, L_3$ ,试推导其能态密度的表达式。
- 3.11 一维周期势场中电子的波函数  $\phi_k(x)$  应当满足布洛赫定理,所以  $\phi_k(x+a) = e^{ika} \phi_k(x)$ ,  $a$  为晶格常数。若电子的波函数为

$$(1) \phi_k(x) = \sin \frac{\pi}{a} x$$

$$(2) \phi_k(x) = i \cos \frac{3\pi}{a} x$$

$$(3) \phi_k(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(x-na) (f \text{ 为某一确定的函数})$$

试求电子在这些状态的波矢  $k$ 。

- 3.12 已知一维晶体的电子能带可写成

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left( \frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$$

式中  $a$  是晶格常数。试求:

- (1) 能带的宽度;
  - (2) 电子在波矢为  $k$  的状态时的速度;
  - (3) 能带底部和顶部的电子有效质量。
- 3.13 按照有效质量的一般定义(张量定义):

$$(m_{ij}^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$$

试写出下列各种情况下  $m^*$  的形式:

- (1) 自由电子;
  - (2) 等能面为球形等能面;
  - (3) 等能面为旋转椭球面。
- 3.14 某晶体的  $s$  态电子的能带为

$$E(k) = E_0 - A - 8J \left( \cos \frac{k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_z a}{2} \right)$$

中  $E_0, A, J, a$  为常数,试求:

- (1) 能带宽度;
  - (2) 能带底部和顶部电子有效质量( $m_x^*, m_y^*, m_z^*$ )。
- 3.15 在各向异性晶体中,其能量  $E$  可用波矢  $k$  的分量表示成:

$$E(k) = A k_x^2 + B k_y^2 + C k_z^2$$

试求出能代替牛顿方程  $F = m_0 \frac{d^2 r}{dt^2}$  的电子运动方程。

- 3.16 用能带理论解释金属、半导体、绝缘体在导电性能方面的差异。

- 3.17 准自由电子近似零级近似下的波函数为  $\phi_k^0(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$ , 其中  $k = l \frac{2\pi}{L}$ ,  $l$  为整数。而

$$H' = V(x) - V_0 = \sum_n V_n e^{i \frac{2\pi n x}{a}}。证明: 当  $k' - k \neq n \frac{2\pi}{a}$  时,  $\int_0^L \phi_{k'}^{0*}(x) H' \phi_k^0(x) dx = 0$ 。$$