



“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

金属材料微观组织的 电子结构理论

■ 王海燕 任慧平 高雪云 编著



科学出版社

“十二五”国家重点图书出版规划项目
材料科学技术著作丛书

金属材料微观组织的 电子结构理论

王海燕 任慧平 高雪云 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要以电子结构理论在金属材料组织演变机理研究方面的内容为主线,介绍电子结构理论在材料研究中的应用。本书首先介绍密度泛函理论与固体与分子经验电子理论的相关基础,为读者提供电子结构理论的必要知识。基于以上内容,针对实际计算中所需的建模环节,展开该理论在强化行为、合金溶解度计算,界面结构计算和扩散机理研究中应用方法的阐述。在每部分内容中,均以介绍相关金属材料基本原理为先导,使每部分都形成完整的知识体系。

本书可用做材料科学与工程、物理学研究与应用的研究生和高年级本科生相关课程的教材或参考书,也可供从事材料科学研究的教师和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属材料微观组织的电子结构理论/王海燕,任慧平,高雪云编著. —北京:科学出版社,2016. 2

(材料科学技术著作丛书)

“十二五”国家重点图书出版规划项目

ISBN 978-7-03-047396-7

I. ①金… II. ①王… ②任… ③高… III. ①金属材料-电子结构-研究 IV. ①TG14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 033249 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 2 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2016 年 2 月第一次印刷 印张:11 1/2

字数:220 000

定价:80.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《材料科学技术著作丛书》编委会

顾问 师昌绪 严东生 李恒德 柯俊
颜鸣皋 肖纪美

名誉主编 师昌绪

主编 黄伯云

编委 (按姓氏笔画排序)

千勇	才鸿年	王占国	卢柯
白春礼	朱道本	江东亮	李元元
李光宪	张泽	陈立泉	欧阳世翕
范守善	罗宏杰	周玉	周廉
施尔畏	徐坚	高瑞平	屠海令
韩雅芳	黎懋明	戴国强	魏炳波

前 言

随着对材料性能要求的不断提高,材料学研究对象的空间尺度不断变小,只对微米级的显微结构进行研究已不能揭示材料的本质,纳米结构、原子像已成为材料研究的内容,对功能材料的研究甚至需要深入到电子层次。因此,材料研究越来越依赖于高端的测试技术,研究难度和成本也越来越高。同时,随着材料应用环境的日益复杂化,仅仅依靠实验室的实验来进行材料服役性能的研究已经难以满足现代新材料研究发展的需要。

材料是一个复杂的多粒子系统,系统的运动符合量子力学薛定谔方程。原则上说,任何材料的性能和结构应能在量子力学方程和已知物理定律基础上通过计算而得出。计算机模拟技术可以基于相关理论,从纳观、微观、介观和宏观的不同尺度对材料进行多层次研究,也可以模拟材料在超高温、超高压等极端环境下的性能演变,进而实现材料服役性能的改善和材料设计。因此,在现代材料学领域中,计算材料学已成为重要的研究手段。

基于密度泛函理论的第一性原理是从电子层次研究材料性能的,其基本思路是将多个原子构成的体系理解为由电子和原子核组成的多粒子系统,然后求解多粒子系统的薛定谔方程组,获得描述体系状态的波函数以及对应的本征能量。根据第一性原理计算材料的总能量、结合能和热焓,可预测合金的热稳定性和形成能力;根据系统总能量和晶体的结构,可预测材料的弹性常数、热焓、能带、态密度、电荷密度及其他性质;根据材料的弹性常数,可计算材料的体模量、弹性模量、剪切模量、泊松比等物理量;根据体模量、杨氏模量和弹性常数等,可预测合金的强韧性,并判断晶体的力学稳定性;根据电子态密度、电荷密度、键距等,可分析合金的强韧性。此外,第一性原理还可对晶界、相界、层错、孪晶、位错等微观结构进行计算,成为材料研究领域的重要理论研究方法之一。

影响材料各项性能的因素复杂多样,但从本质上起决定作用的是材料本身的化学键。“固体与分子经验电子理论”以确定晶体内各类原子的杂化状态为基础,来描述晶体的价电子结构。原子的杂化状态给定了原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、哑对电子数等,由此可确定已知晶体中的键络。这些价电子结构信息为金属的性能、固态相变等许多重要课题的讨论提供了一定的基础。对于金属结构材料的研究而言,EET理论通过原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、哑对电子数等,确定已知晶体中的键络,使合金成分、结构、性能关系的研究由原子层次深化到电子结构层面,开辟了一个新的研究领域。

作为材料研究领域的重要理论研究方法,本书将从密度泛函理论和固体与分子经验电子理论角度出发,深入讨论金属材料微观组织的电子结构,丰富计算材料科学基础理论。

本书共四章,第1、2章由王海燕、任慧平教授共同编著,第3、4章由王海燕和高雪云博士编著,最后由王海燕负责全书的统稿。在内容的编排上,主要阐述电子结构理论在金属材料组织微观机理研究中的应用,其中包括作者多年来的理论与实验研究成果。首先介绍密度泛函理论与固体与分子经验电子理论的相关基础,为读者提供电子结构理论的必要知识。随后,针对实际计算中所需的建模环节,展开该理论在强化行为、合金溶解度计算,界面结构计算和扩散机理研究中应用方法的阐述。在各部分内容中,均以介绍相关金属材料基本原理为先导,使各部分都形成完整的知识体系。本书将电子结构理论与金属材料的应用和机理研究结合起来,使研究人员能够从电子结构层次更加深入理解和掌握金属材料组织演变的微观机理。

本书汇集作者从事科研工作以来,在优势资源高性能金属材料研究中的新观点,以及国内外近年来的相关理论。在继承传统理论的基础上,开拓性地将相关模型与电子结构理论有机结合,从电子结构层次阐述影响钢铁与有色金属材料力学性能的微观机理。目前,国内外尚缺乏从物理学角度,利用电子结构理论研究金属材料微观组织演变机理的相关书籍,因此,希望本书的出版对计算材料学科的发展起到积极的促进作用。

本书在编写过程中得到了多方面的帮助。感谢内蒙古科技大学刘宗昌教授、钢铁研究总院邹敦叙教授在书稿定稿时给予的大力支持,他们为本书的出版提供了极大帮助。感谢贾桂霄博士、李永峰博士,正是通过与他们在材料计算模拟研究中的共同探索,使作者真正体会到了计算材料学的精妙与优美,从而在研究中得以提高。本书编写过程中引用了研究生陈树明、谭会杰、张红伟、郑梦珠等的实验数据,杨健、杨柳、高旺滢、李俊杰、吴志峰、王昊同学进行了辛勤的书稿编辑工作,在此,向上述各位同学表示深深的感谢。作者在从事金属材料的研究过程中,以及在本书撰写与成稿过程中获得了国家自然科学基金项目(51101083、51071026)、内蒙古草原英才工程创新团队项目(优势资源高性能金属材料研究与开发)、2015年度内蒙古科技大学教材出版基金的资助,特表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,虽对本书内容几经修改、补充、完善,仍难免有疏漏之处,敬请读者批评与指正。在本书撰写过程中,参考并引用了许多学者、专家在书刊、文献中的相关内容,谨此致谢。

作者

2015年10月15日于包头

目 录

前言

第 1 章 电子结构理论基础	1
1.1 导论	1
1.2 密度泛函理论	2
1.3 能带理论	5
1.3.1 Bloch 定理与能带结构	6
1.3.2 能带计算方法	8
1.4 固体与经验电子理论	16
1.4.1 基本概念与假设	16
1.4.2 键距差方法	18
参考文献	19
第 2 章 电子结构理论在析出强化研究中的应用	21
2.1 固溶行为研究	22
2.1.1 合金固溶理论基础	22
2.1.2 低碳微合金钢中的固溶行为	26
2.1.3 Fe-Cr 合金中的固溶行为	31
2.1.4 Al-RE 合金中的固溶行为	36
2.2 析出行为研究	43
2.2.1 析出相稳定性理论基础	43
2.2.2 Fe-Cu 合金中的析出行为	56
2.2.3 稀土含铌钢中的析出行为	62
参考文献	72
第 3 章 电子结构理论在晶界研究中的应用	76
3.1 晶界研究的理论基础	77
3.1.1 晶界结构基本理论	77
3.1.2 晶界的建模	87
3.1.3 相界面的建模	92
3.2 理论与建模	95
3.2.1 晶界脆性断裂机制	95
3.2.2 断裂功 $2\gamma_{\text{m}}$ 与溶质偏聚之间的关系	97

3.2.3 晶界模型的建立	98
3.2.4 断裂表面和晶界偏聚能计算	99
3.2.5 界面断裂功计算	100
3.3 电子结构理论在晶界研究中的应用	101
3.3.1 氢在合金晶界的偏聚行为	101
3.3.2 稀土在钢晶界的偏聚行为	110
3.3.3 含铜钢中 Ni 对 bcc-Fe/ ϵ -Cu 界面的影响	119
3.3.4 含铌钢中 NbC/ α -Fe 的界面关系	123
3.3.5 高氮钢中 Cr_2N 与 γ -Fe 的界面关系	126
参考文献	134
第 4 章 电子结构理论在扩散型相变研究中的应用	138
4.1 扩散理论基础	138
4.1.1 扩散机制	138
4.1.2 扩散的微观理论	140
4.1.3 化学成分对合金钢扩散的影响	146
4.2 理论与建模	150
4.2.1 自扩散理论与建模	150
4.2.2 杂质扩散研究理论与建模	153
4.3 电子结构理论在相变研究中的应用	160
4.3.1 稀土对低碳钢中相变行为的影响	160
4.3.2 稀土对含铜钢中 Cu 扩散行为的影响	164
参考文献	168
附录 固体与分子经验电子理论计算程序	171

第 1 章 电子结构理论基础

1.1 导 论

材料的组成、结构、性能、服役是材料研究的四大要素。传统的材料研究以实验室研究为主,是一门实验科学。随着对材料性能要求的不断提高,材料学研究对象的空间尺度不断变小,只对微米级的显微结构进行研究已经不能揭示材料性能的本质,纳米结构、原子像已成为材料研究的内容,对功能材料甚至需要研究到电子层次。因此,材料研究越来越依赖于高端的测试技术,研究难度和成本也越来越高。此外,材料与服役环境的相互作用及其对材料性能的影响也越来越受到重视^[1~3]。随着材料应用环境的日益复杂化,材料服役性能的实验室研究变得越来越困难,仅仅依靠实验室的实验来进行材料研究已经难以满足现代新材料研究和发展的要求。

计算机模拟技术可以根据有关的基本理论,在虚拟环境下从纳观、微观、介观和宏观的不同尺度对材料进行多层次研究,也可以模拟超高温、超高压等极端环境下的材料服役性能,模拟材料在服役条件下的性能演变规律、失效机理,进而实现材料服役性能的改善和材料设计。材料由许多相互接近的原子构成,是一个复杂的多粒子系统,系统的运动符合量子力学薛定谔方程。原则上说,任何材料的性能和结构应能在量子力学方程和已知物理定律基础上通过计算而得出的^[4~6],因此,在现代材料学领域中,计算机“实验”已成为重要的研究手段,而且随着计算材料学的不断发展,其作用会越来越大。

近年来,基于密度泛函理论的第一性原理在材料设计、合成、模拟计算等方面取得了突破性的进展,已经成为计算材料科学的重要基础和核心^[7,8]。

第一性原理方法是从电子层次研究材料性能的,不需要任何其他的经验参数,就可以得到材料性能方面的信息,从而理解材料中的一些现象。因此,第一性原理方法是一种真正意义上的预测,其基本思路就是将多个原子构成的体系理解为由电子和原子核组成的多粒子系统,然后求解这个多粒子系统的薛定谔方程组,获得描述体系状态的波函数以及对应的本征能量。根据第一性原理计算出的材料总能量、结合能和热焓,可预测合金的热稳定性和形成能力。根据系统总能量和晶体的结构,可预测材料的弹性常数、热焓、能带、态密度(DOS)、电荷密度以及光学性质等各种性质。根据材料的弹性常数 C_{ij} ,可计算材料的体模量、弹性模量、剪切模量、泊松比等物理量。根据体模量、杨氏模量和弹性常数等,可预测合金的强度、韧

性等力学性能,并判断晶体的力学稳定性。根据电子态密度、电荷密度、键距等,可分析和讨论合金强韧性。此外,第一性原理还可以对晶界、相界、层错、孪晶、位错等微观结构的能量进行计算,成为材料研究领域非常重要的理论研究方法之一。

影响材料各项性能的因素复杂多样,但从本质上起决定作用的是材料本身的化学键。“固体与分子经验电子理论”(EET 理论)以确定晶体内各类原子的杂化状态为基础,来描述晶体的价电子结构。原子的杂化状态给定了原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、哑对电子数等,由此可确定已知晶体中的键络。这些价电子结构信息为金属的性能、固态相变等许多重要课题的讨论提供了一定的基础。对于金属结构材料的研究而言,EET 理论通过原子的共价电子数、晶格电子数、磁电子数、哑对电子数等,确定已知晶体中的键络,使合金成分、结构、性能关系的研究由原子层次深化到电子结构层面,开辟了一个新的研究领域^[9,10]。

作为材料研究领域重要的理论研究方法,本书将从密度泛函理论和固体与分子经验电子理论角度出发,深入探讨金属材料微观组织的电子结构,丰富计算材料科学基础理论。

1.2 密度泛函理论

实际问题中所遇到的系统主要是多粒子系统,如多电子原子、分子和固体,系统含有多个或大量的粒子(原子核和电子)。由于系统中各粒子间存在相互作用,对于多粒子系统电子能级的计算必须采用一些近似和简化。所采用的近似主要有:

- (1) 绝热近似,将原子核的运动和电子的运动分开;
- (2) 哈特里-福克自洽场近似,将多电子问题转化为单电子问题。

密度泛函理论是求解单电子问题更严格、更精确的理论,它不仅为将多电子问题转化为单电子问题提供了理论基础,而且已成为计算分子和固体电子结构和总能量的有力工具,因此,该理论是研究多粒子系统理论基态的重要方法。

固体是凝聚态物理和材料学的主要研究对象,固体的电子结构为能带结构,不同于其组成原子的电子能级结构。实验结果表明,固体的许多热、电、磁、光性质与固体的能带结构有关,因此,若要阐明和解释这些物理性质,需对具体系统的能带结构有所了解。对固体能带进行计算除采用上述近似外,还要把固体中电子的势能函数近似成具有晶格周期性的函数,将能带问题转化为单电子在周期性势场中运动的问题。

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的。密度泛函理论源于 Thomas 和 Fermi 1927 年的工作,其基本思想是原子、分子和固体的基态物理性质可以用粒子数密度来表示。密度泛函理论是基于 Hohenberg 和

Kohn^[11]提出的关于非均匀电子气的理论,可归结为两个基本定理。

定理一:不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子数密度函数 $\rho(r)$ 的唯一泛函。定理一认为,粒子数密度函数是确定多粒子系统基态物理性质的基本变量,多粒子系统的所有基态物理性质,如能量、波函数以及所有算符的期待值,都由粒子数密度函数唯一确定。

定理二:能量泛函 $E[\rho]$ 在粒子数不变条件下对正确的粒子数密度函数 $\rho(r)$ 取极小值,并等于基态能量。定理二认为,如果得到了基态粒子数密度函数,就能确定能量泛函的极小值,并且这个极小值等于基态的能量,因此,能量泛函对粒子数密度的变分是确定系统基态的途径。

这两个定理统称为 Hohenberg-Kohn 定理。

这里所讨论的基态非简并、不计自旋的费米子系统是分子或固体的电子系统,其哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{N-N} \quad (1-1)$$

式中, $\hat{V}_{\text{ext}}$ 是用对所有电子都相同的局域势 $v(r)$ 来表示外场的作用,原子核对电子的作用被看成是一个外场的作用,若无其他外场,则 $\hat{V}_{\text{ext}} = \hat{V}_{e-N}$ 。

对于给定的 $v(r)$,多电子系统的能量是电子数密度(也称为电荷密度) $\rho(r)$ 的泛函。与式(1-1)对应的多电子系统的能量泛函 $E[\rho]$ 为

$$E[\rho] = F[\rho] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{N-N} \quad (1-2)$$

式中, $F[\rho]$ 是与外场无关的泛函,它包括电子的动能和电子之间的相互作用能

$$F[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (1-3)$$

$E_{\text{ext}}[\rho]$ 是局域势 $v(r)$ 所表示的外场对电子的作用能

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (1-4)$$

E_{N-N} 是原子核之间的排斥能

$$E_{N-N} = \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} \quad (1-5)$$

为了说明 $F[\rho]$, 在式(1-3)中将 $F[\rho]$ 分为三项,第一项和第二项是与无相互作用粒子模型对应的动能和库仑排斥能,第三项 $E_{\text{xc}}[\rho]$ 代表了所有未包含在无相互作用粒子模型中的相互作用能。这里所谓无相互作用,是指一个电子的存在对其他电子没有影响。实际上,一个电子的存在对其他电子是有影响的。如果在 r 处存在一个电子,那么在 r' 处的电子数密度将不再是 r 处无电子时的 $\rho(r')$ 。这表明电子间除了库仑排斥作用还存在其他的相互作用,这种相互作用包括自旋平行电子间的交换相互作用和自旋反平行电子间的关联相互作用。因此, $E_{\text{xc}}[\rho]$ 称为交换关联相互作用能,它包含了电子间相互作用的全部复杂性,是电子数密度 ρ 的

泛函,可分成交换能 E 和关联能 $E_c[\rho]$ 两部分,即

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (1-6)$$

根据 Hohenberg-Kohn 定理,如果能得到能量泛函 $E[\rho]$,将 $E[\rho]$ 对电子数密度 ρ 变分,就可以确定系统的基态和所有的基态性质。由式(1-2)~(1-4)可知,若要得到能量泛函 $E[\rho]$,必须解决以下三个问题:

- (1) 如何确定交换关联能泛函 $E_{xc}[\rho]$;
- (2) 如何确定动能泛函 $T[\rho]$;
- (3) 如何确定电子数密度 $\rho(r)$ 。

对于第一个问题,一般采用局域密度近似来解决。Kohn 和 Sham(沈吕九)提出了解决后两个问题的方法,并由此得到了 Kohn-Sham 方程。

Kohn 和 Sham 提出:

(1) 假定动能泛函 $T[\rho]$ 可用一个已知的无相互作用电子系统的动能泛函 $T_s[\rho]$ 来代替,这个无相互作用电子系统与有相互作用电子系统具有相同的密度函数;

- (2) 用 N 个单电子波函数 $\varphi_i(r)$ 构成密度函数 $\rho(r)$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (1-7)$$

则

$$T[\rho] = T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi_i(r) \quad (1-8)$$

将能量泛函 $E[\rho]$ 对 ρ 的变分用对 $\varphi_i(r)$ 的变分代替,以 E_i 为拉格朗日乘子,变分后得到

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ks}[\rho(r)] \right\} \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (1-9)$$

其中,

$$\begin{aligned} V_{ks}[\rho(r)] &= \nu(r) + V_{\text{coul}}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= \nu(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \end{aligned} \quad (1-10)$$

方程(1-9)是与 Hartree-Fock 方程类似的单电子方程,与 Hartree-Fock 方程中有效势 $V_{\text{eff}}(r)$ 相对应的是 $V_{ks}[\rho(r)]$,它包括外场势 $\nu(r)$ 、库仑排斥势 $V_{\text{coul}}[\rho(r)]$ 和交换关联势 $V_{xc}[\rho(r)]$ 。

(1-7)、(1-9)和(1-10)三式一起称为 Kohn-Sham 方程,基态的电子数密度函数可由解方程(1-9)得到的 $\varphi_i(r)$ 按式(1-7)构成。根据 Hohenberg-Kohn 定理,这样得到的电子数密度可精确确定该系统基态的能量、波函数及各物理量的期待值。Koopmans 定理将 Hartree-Fock 方程的本征值 E_i 解释成单电子的能量,但这一解

释对密度泛函理论中 Kohn-Sham 方程的本征值 E_i 不适用。

Kohn-Sham 方程的核心是,用无相互作用电子系统的动能代替有相互作用粒子系统的动能,而将有相互作用电子系统的全部复杂性归入交换关联相互作用泛函 $E_{xc}[\rho]$,从而导出形如式(1-9)的单电子方程。与 Hartree-Fock 方程相比,密度泛函理论导出的单电子 Kohn-Sham 方程是严格的,因为 Hartree-Fock 方程只包含电子的交换相互作用,不包含电子的关联相互作用,而 Kohn-Sham 方程不仅包含电子的交换相互作用,还包含电子的关联相互作用。

在密度泛函理论中,利用 Kohn-Sham 方程可将多电子系统的基态特性问题转化成等效的单电子问题,这种计算方法与哈特里-福克自洽场近似法相似,但其结果更精确。然而,交换关联能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 是未知的,只有得到准确的、便于表达的 $E_{xc}[\rho]$,才能求解 Kohn-Sham 方程。在计算过程中,常采用 Kohn 和 Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似,其基本思想是:在局域密度近似中,利用均匀电子气密度函数 $\rho(r)$ 来获得非均匀电子气的交换关联泛函。对变化平坦的密度函数,用一均匀电子气的交换关联能密度 $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ 代替非均匀电子气的交换关联能密度,则交换关联能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 可表示成

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (1-11)$$

利用局域密度近似,可得到交换关联势

$$V_{xc}(\rho) = \epsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{d\epsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (1-12)$$

有关如何求交换关联泛函的内容可参阅文献[3],这里不再详述。

1.3 能带理论

固体能带理论是研究固体中电子运动的重要理论,建立于 Bloch 定理之上,用量子力学方法来确定固体电子能级(能带),并用以阐明和解释固体的许多基本性质,如电导率、热导率、磁有序、光学介电函数、振动谱等。本章主要介绍能带理论的理论基础、基本概念、能带计算方法以及应用能带理论对固体物理性质的计算^[12~18]。

能带理论是一个近似理论。固体中有大量的原子核和电子,严格求解这种多粒子系统的薛定谔方程是不可能的,必须采用一些近似和简化。因此,能带理论采用如下三个近似:

(1) Born-Oppenheimer 近似(绝热近似),将原子核的运动与电子的运动分开。

(2) 单电子近似,把每个电子的运动看成是独立地在一个等效势场中的运动,这个等效势场包括原子核的势场和其他电子对该电子的平均作用势(库仑势和交

换相关势)。

(3) 周期性等效势场近似,把固体抽象成具有平移周期性的理想晶体,将固体中电子的运动归结为单电子在周期性势场中的运动,其波动方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n \quad (1-13)$$

其中

$$V(r) = V(r + R_m) \quad (1-14)$$

R_m 为晶格平移矢量。

1.3.1 Bloch 定理与能带结构

1.3.1.1 Bloch 定理

能带理论的出发点是:固体中的电子不再被束缚于单个原子之中,而是在整个固体内运动。这种在整个固体内运动的电子称为共有化电子。Bloch 定理给出了在周期性势场中运动的共有化电子的波函数形式。

Bloch 定理:当势场 $V(r)$ 具有晶格周期时,波动方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 V(r) \right] \psi_n = E_n \psi_n$$

的解 ψ_n 具有如下性质

$$\psi_n(k, r + R_m) = e^{ik \cdot R_m} \psi_n(k, r) \quad (1-15)$$

其中, k 是波矢。由于周期性边界条件的限制, k 在倒易空间取不连续值

$$k = \frac{l_1}{N_1} b_1 + \frac{l_2}{N_2} b_2 + \frac{l_3}{N_3} b_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \text{ 为整数}) \quad (1-16)$$

b_1, b_2, b_3 是晶体的倒格子基矢, N_1, N_2, N_3 分别是晶格基矢 a_1, a_2, a_3 对应方向上的原胞数。 $\psi_n(k, r)$ 称为 Bloch 函数,用它描写的晶格电子称为 Bloch 电子。波动方程(1-13)的本征值 E_n 也依赖于 k , 即 $E_n = E_n(k)$ 。

推论 1: Bloch 函数 $\psi_n(k, r)$ 可以写成

$$\psi_n(k, r) = e^{ik \cdot r} u_n(k, r) \quad (1-17)$$

其中, $u_n(k, r)$ 具有与晶格同样的周期性, 即

$$u_n(k, r + R_m) = u_n(k, r) \quad (1-18)$$

推论 2: 如果 G_m 是倒格矢, 则 $k + G_m$ 与 k 是等价的, 即

$$\psi_n(k + G_m, r) = \psi_n(k, r) \quad (1-19)$$

推论 1 表明晶体中共有化电子的运动可以用被周期性函数调幅的平面波表示。由推论 2 可知, 只需将 k 值限制在一个包括所有不等价 k 的区域求解薛定谔方程, 这个区域正是第一布里渊区(又称为简约布里渊区)。

1.3.1.2 能带的对称性

波动方程(1-13)的本征值 $E_n(k)$ 对每个 n 是一个对 k 准连续的、可区分(非简并情况)的函数,称为能带。所有的能带称为能带结构。人们常常关心由原子的价电子形成的能量相对较高的几个能带,其中在热力学零度(0K)时,被价电子填满的能带称为价带,而未被填满或全空的能带称为导带。导带底与价带顶之间的能量区间称为禁带,导带底与价带顶的能量之差称为禁带宽度。

$E_n(k)$ 函数具有下列对称性:

(1) $E_n(k)$ 是 k 的偶函数,即

$$E_n(-k) = E_n(k) \quad (1-20)$$

(2) $E_n(k)$ 具有晶格的点群对称性,即

$$E(\hat{\alpha}k) = E(k) \quad (1-21)$$

$\hat{\alpha}$ 是晶格的点群对称操作。

(3) $E_n(k)$ 具有周期性,即对于同一能带有

$$E_n(k + G_m) = E_n(k) \quad (1-22)$$

G_m 是晶体的倒格子矢量

$$G_m = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \quad (m_1, m_2, m_3 \text{ 为整数}) \quad (1-23)$$

由能带的对称性可知,求 $E_n(k)$ 函数时,只需求出简约布里渊区一部分区域内的 k 所对应的 $E_n(k)$ 即可得到整个 k 空间(倒易空间)的 $E_n(k)$ 函数。

能带有三种图像表示方式:

- (1) 简约布里渊区图像,将所有能带都画在第一布里渊区中;
- (2) 周期布里渊区图像,在每一个布里渊区中画出所有能带;
- (3) 扩展布里渊区图像,将不同的能带画在 k 空间中不同的布里渊区中。

由于三维晶体的波矢 k 也是三维的,图示 $E_n(k)$ 需要四维空间,因此,一般使波矢 k 沿选定的直线方向取值,画出二维的 $E_n(k)$ 图。所选定的直线方向一般是晶体倒易点阵的高对称方向,如立方晶体倒易点阵的 Δ 轴($\langle 100 \rangle$ 方向)、 Σ 轴($\langle 110 \rangle$ 方向)和 Λ 轴($\langle 111 \rangle$ 方向)。

1.3.1.3 能态密度和费米能级

在原子中电子的本征态形成一系列分立的能级,可以具体标明各能级的能量,说明它们的分布情况。然而,在固体中,电子能级非常密集,形成准连续分布,标明其中每个能级的能量是没有意义的。为了描述固体能带中电子能级的分布,引入“能态密度”概念。

若能量在 $E \rightarrow E + \Delta E$ 范围内的电子能态数目为 ΔZ , 则

$$Z(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\Delta Z}{\Delta E} \quad (1-24)$$

$N(E)$ 称为能态密度(或态密度)。能态密度描述了电子态的能量分布,由态密度的定义式(1-24)可推出,第 n 个能带的态密度 $N_n(E)$ 为

$$N(E) = \frac{N\Omega}{4\pi^3} \int_{BZ} dk \delta[E - E_n(k)] \quad (1-25)$$

式中, Ω 为原胞体积; N 为晶体中原胞总数,积分在布里渊区内进行。总的态密度 $N(E)$ 为所有能带的态密度之和:

$$N(E) = \sum_n N_n(E) = \frac{N\Omega}{4\pi^3} \int_{S_E} \frac{dS}{|\nabla_k E(k)|} \quad (1-26)$$

积分在等能面 S_E 上进行。

在研究电子在能带中分布的时候,经常涉及费米能级的概念。费米能级又称为费米能,是遵从泡利不相容原理的电子体系的化学势。从费米-狄拉克分布函数上看,费米能级 E_F 在数值上等于电子占据概率为 $1/2$ 的量子态的能量。在热力学零度(0K)时,电子均按泡利不相容原理填充于能量低于费米能的状态中,即在费米能级以下的状态全部是满的,而费米能级以上的状态全部是空的。在一般温度下,费米能级近似地代表体系中电子所占据的最高能级。在 k 空间,能量 $E(k)$ 为常数的点构成等能面,能量等于费米能的等能面,称为费米面。

金属的费米能级一般位于导带之中。金属的大部分电子学性质,特别是输运性质,是由费米面附近的电子态确定的,只有费米面附近的电子才有可能跃迁到附近的空状态上,电流就是因为费米面附近的能态占据状况发生变化而引起的。相应地,如果加上一弱场,也只有费米面附近的态会发生改变。

费米能级是分析半导体中电子运动状态的一个重要概念。对于本征半导体,费米能级在能带图上靠近禁带中央的位置;对于 n 型半导体,费米能级位于禁带的上半部分,掺施主杂质越多,费米能级的位置越高,以至于在简并时升入导带;对于 p 型半导体,费米能级位于禁带的下半部分,掺受主杂质越多,费米能级的位置越低,以至于在简并时降入价带。

1.3.2 能带计算方法

固体能带计算就是求解对固体系统做了三个近似后得到的单电子方程。前边已经讲过,对这样一个单电子方程进行精确求解是不可能的,只能求近似解。固体能带计算方法很多,有平面波方法、紧束缚近似法、正交平面波法、赝势法等。这种采用从头计算法求解固体的单电子薛定谔方程或 Kohn-Sham 方程得到能带 $E_n(k)$ 和波函数的方法,称为第一性原理方法。下面将分别对这些计算方法的基

本原理进行介绍。值得注意的是,通过周期性势场的近似,固体已被近似成具有周期性结构的理想晶体,因此可将固体能带计算转化为晶体能带计算。

1.3.2.1 平面波方法

晶体电子能带的许多计算方法中,平面波方法(PW)具有概念简单、结果物理意义清晰的特点。在平面波方法中,用波矢相差一个倒格子矢量的一系列平面波的线性组合作为描述晶体中电子运动状态的 Bloch 函数的近似,即以波矢相差一个倒格子矢量的一组平面波作为基函数。

势能 $V(r)$ 是具有晶格周期性的函数,可以展开成傅里叶级数

$$V(r) = \sum_m V(G_m) e^{iG_m \cdot r} \quad (1-27)$$

其中, G_m 是倒格子矢量[见式(1-23)]; $V(G_m)$ 是傅里叶展开系数

$$V(G_m) = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{原胞}} d\mathbf{r} V(r) e^{-iG_m \cdot r} \quad (1-28)$$

式中, Ω 是原胞体积。

Bloch 函数中的周期性因子 $u(k, r)$ 也可展开成傅里叶级数,因此

$$\psi(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{ik \cdot r} \sum_m a(G_m) e^{iG_m \cdot r} = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_m a(G_m) e^{i(k+G_m) \cdot r} \quad (1-29)$$

式中, N 是晶体中原胞的数目。

将式(1-27)和式(1-29)代入式(1-13),并与 $e^{-i(k+G_n) \cdot r}$ 作内积,得到 $a(G_m)$ 满足的方程

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (k+G_n)^2 - E(k) \right] a(G_n) + \sum_m V(G_n - G_m) a(G_m) = 0 \quad (1-30)$$

如果 G_n 取不同的倒格矢,就得到一个关于式(1-29)中展开式系数 $a(G_m)$ 的方程组, $a(G_m)$ 有非零解的条件是方程组的系数行列式等于零,即

$$\det \left| \left[\frac{\hbar^2}{2m} (k+G_n)^2 - E(k) \right] \delta_{G_n G_m} + V(G_n - G_m) \right| = 0 \quad (1-31)$$

式(1-31)的左边是无限阶的行列式,实际计算只能取有限阶的行列式。例如,在式(1-29)中取 100 个平面波,得到一个 100 阶的行列式,解方程(1-31)得到 100 个本征值 $E_1(k), E_2(k), \dots, E_{100}(k)$ 。让 k 沿布里渊区的某个对称轴变化,重复上述计算,便可得到沿此对称轴的 $E_n(k)$ 函数曲线, n 为能带序号。

近自由电子近似方法是平面波方法的一个特殊情况,其出发点是:电子在晶体中的共有化运动接近于势函数平均值势场中的自由电子运动,可将势函数与其平均值之差看成微扰。以一个平面波作为零级波函数,即