



半导体激光器设计理论 III

半导体激光器 能带结构和光增益的量子理论 (上册)

郭长志 编著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

半导体激光器设计理论 III

半导体激光器能带结构 和光增益的量子理论

(上册)

郭长志 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

量子理论是研究半导体激光器中：①体半导体、量子阱、量子线、量子点等增益介质的电子能谱结构，及其②电子与辐射光场的相互作用，包括光的产生、吸收、放大和散射等涉及不同能带之间、能带以内不同子带或各种晶格缺陷和杂质能级之间的光跃迁和非光跃迁、带内散射和弛豫等决定半导体激光器涉及光电性能的重要量子行为。其中①和②分别用单电子近似理论和半经典理论处理。任务是研究对半导体激光器的激射阈值、激光功率、调制速率、器件结构和激光波段等的设计都有根本意义的激光材料光增益谱结构和激光量子效率等。全书论述既重基础又涉前沿，既重物理概念又重推导编程演算，最后对全量子理论也有简要的介绍。

本书适合有关专业的研究人员和教师、研究生、大学高年级本科生作为专业课本、参考书或自修提高的读物。

图书在版编目(CIP)数据

半导体激光器能带结构和光增益的量子理论. 上册/郭长志编著. —北京：科学出版社，2016

(半导体激光器设计理论)

ISBN 978-7-03-047340-0

I. ①半… II. ①郭… III. ①半导体激光器-能带结构-量子论②半导体激光器-激光-增益-量子论 IV. ①TN248.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016) 第 028319 号

责任编辑：钱 俊 鲁永芳 / 责任校对：胡小洁

责任印制：肖 兴 / 封面设计：耕者设计

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>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本：720×1000 1/16

2016 年 3 月第一次印刷 印张：30 1/2

字数：605 000

定价：178.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

总 序

任何激光器都由三个主要部分组成,一是增益材料、二是波导光腔、三是激发机制. 半导体激光器的增益材料主要是直接带隙半导体,包括高折射率的体半导体和低维半导体(量子阱、量子线、量子点),或低折射率的掺饵(Er) SiO_2 、掺饵 Si_3N_4 等;其波导光腔可由介电波导或等离子体波导构成,其激发机制可为光注入、pn 结注入、或量子隧穿注入等.

1948 年提出半导体激光器的设想,1961 年在理论上肯定了在半导体中实现粒子数反转的可能性,并于 1962 年在发光二极管中偶然观测到激光发射现象之后,制成同质结激光器. 从此不断为其提高工作寿命、降低阈值(首先是为了实现室温连续工作)、控制激光模式、提高出光功率、提高调制速率、提高工作温度、拓宽激光波长范围、微型化和集成化、以及某些特殊用途等的目标而迅速发展.

在半导体激光器的发展过程中,理论和实验之间,或先或后、互相促进、共同得到重大发展. 其中富有活力的设计理论,往往因其开创性和前瞻性,在思想上起着开路先锋的作用. 半导体激光器的设计理论大体可分为:工艺理论、速率方程理论、模式理论、和量子理论四个方面:

(1) 工艺理论在继承传统半导体工艺理论,例如,熔体拉晶、杂质扩散、离子注入、掩膜刻蚀、熔焊烧结等的基础上,着重发展了液相外延、分子束外延、金属有机气相沉积外延生长、和自组织生长等化学热力学和晶体生长动力学的设计理论. 其任务是根据半导体激光器件的结构和性能要求,设计出合理可行的制作工艺方法、条件和流程.

(2) 速率方程理论是从微观唯象观点,以唯象参数为工具,以粒子数守恒为依据的速率方程为分析手段的半导体激光器件物理理论,从全局上揭示了半导体激光器的激射阈值相变、多模之间的模式竞争、模式谱系结构等静态行为,延迟、过冲、振荡过渡等瞬态行为、调制方式方法及其速率、动态频谱结构、动态单模化、光模注入锁定、激光的双稳态、自脉动、分叉、混沌、量子噪声和谱线展宽、载流子在量子阱、量子线、量子点等低维结构中的捕获和逃逸等动力学行为及其物理机制. 所涉及的有关唯象参数的数值大小则由实验估测,而其物理机制、内涵、导出、和理论估算等,则由下述宏观和微观理论分别解决和提供. 其任务是挖掘器件的潜能,发现和提出可能的新器件或新性能、提出优化器件现有性能等的器件设计方案.

(3) 模式理论是研究激光在波导光腔中的传播规律,各种波导结构中可能存在的各种光模类型和模式结构特点、揭示激光模式结构与波导结构的内在联系,从而

发现控制波导结构和模式结构的途径. 由于光在传播过程中主要突出其波动性, 因而量子场论和经典场论导出基本上相同的结果, 因此完全可以从麦克斯韦方程组出发进行分析. 其任务是找出器件性能所需的最佳激光模式结构和设计出其合理的波导光腔结构方案.

(4) 量子理论是研究半导体激光器中体半导体、量子阱、量子线、量子点等增益介质的电子能谱结构及其电子与辐射光场的相互作用, 包括光的产生、吸收、放大和散射等涉及不同能带之间、能带以内不同子带或各种晶格缺陷和杂质能级之间的光跃迁和非光跃迁、带内散射和弛豫等决定半导体激光器涉及光电性能的重要量子行为. 其处理所涉及的电子系统与光子系统相互作用的理论基础或出发点, 有经典理论、半经典理论、全量子理论三个层次. 经典理论是将电子的运动服从牛顿力学, 光波及其与电子的相互作用服从经典场论, 即麦克斯韦方程组. 这对众多的电子与光波之间弱相互作用的折射率现象和自发发射因子现象都可得出相当成功的理论结果. 半经典理论是将电子的运动服从量子力学, 但对光波采用经典场论近似, 即近似服从麦克斯韦方程组. 这在受激辐射和散射问题都获得非常成功, 但无法直接处理自发辐射问题. 全量子理论是将电子和光子的运动皆统一服从量子力学, 即将电磁辐射场量子化, 这样的量子场论与量子电动力学或量子电子学或光子学的差别只在一般可忽略相对论效应. 至于光和非光跃迁所涉的增益介质中的电子能级则由半导体能带的量子理论得出. 因此, 现行的半导体激光器发光过程的理论大多是以半导体能带结构理论和半经典光跃迁的量子理论为基础. 其任务是研究半导体激光材料的光增益和激光的量子效率, 及其光增益谱结构, 如增益谱的峰值增益及其相应的峰值能量和增益谱宽与半导体能带结构的关系, 以及影响增益的可能因素, 提出拓宽激光波段和提高激光增益的新材料及其受到增益介质的尺寸和维数的影响. 这对半导体激光器的激射阈值、激光功率、调制速率、器件结构和激光波段等都有根本性的意义.

这部《半导体激光器设计理论》丛书或系列书是作者上世纪六、七十年代迄今的几十年间, 在北京大学物理系和国内有关院校和研究所以及加拿大多伦多大学和美国亚利桑那州立大学的研究生和研究人员、部分教师和大学高年级本科生讲授这方面由《半导体激光器工艺理论》《半导体激光器速率方程理论》《半导体激光器激光波导模式理论》和《半导体激光器能带结构和光增益的量子理论》的四个学期研究生系列课程的自编讲义, 并在教学和科研实践过程中不断修改、更新、补充的后三部分整理成相对独立但密切联系的三卷集组成. 第 I 卷 (LT1)《半导体激光器速率方程理论》分三章, 先在第 1 章中详细讨论半导体异质结构的注入 (激发) 及其电流的机制、能带图表述及其绘制、并着重探讨与新近垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 的发展密切相关的多层同型异质结理论. 同时也为速率方程理论的建立提供坚实的物理和理论背景, 并打好编程计算的基础. 第 2 章中建立光子和电子

相互作用所应服从的微观唯象粒子数速率方程组, 并讨论其静态解, 即电子和光子相互作用动平衡时的静态现象. 第 3 章则深入探讨半导体激光器的瞬态行为、小信号和大信号简谐波调制和脉码调制的行为、自脉动忽然分岔等不稳定现象和双稳态现象、随机过程等动力学行为及其设计应用.

第 II 卷 (LT2)《半导体激光器激光波导模式理论》分上下册各分两章. 上册在开始的引言中总结了光波导腔在激光形成中的作用之后, 第 1 章从经典场论和经典电子论的观点系统分析光与半导体和金属介质相互作用产生的介质光学性质及其形成的各种光波导和相应的各种模式. 第 2 章深入探讨作为波导理论“基元”的突变三层平板波导腔内外模式的空间结构和频谱结构. 在此基础上进而推广讨论多层平板、圆柱、圆盘和矩形直柱等突变波导及其模式结构, 并建立三层平板波导和微盘自发发射因子的经典场论. 下册在第 3 章中详细分析由于注入非平衡载流子和非平面外延晶体层形成的非自建和自建缓变波导及其腔内外的模式结构. 至此主要讨论的都是各种横截面直柱波导的横模 (x 方向) 和侧模 (y 方向) 的形成和控制问题. 第 4 章集中系统分析光波近平行光腔层面的端面发射激光器和光波近平行光腔层面的表面发射直柱激光器纵模 (z 方向) 的形成和控制问题.

第 III 卷 (LT3)《半导体激光器能带结构和光增益的量子理论》系统论述激光产生和控制过程的量子性质及其量子理论, 共分三章. 第 1 章系统论述半导体由单电子近似算出的电子能带结构及其图谱, 即电子能量随电子波矢 k 的变化, 特别是比较成功和比较精确计算 k 空间极值点附近能带结构的 $k \cdot p$ 微扰论、处理应变对能带结构的影响的皮库斯-毕耳哈密顿量、估算异质界面能带阶量的模型固体理论、计算量子阱中电子态和子带结构的包络函数理论和有效质量方程. 第 2 章深入论述半导体中光跃迁过程的半经典理论及其费米黄金定则, 并在此基础上建立半导体及其量子阱光增益的半经典理论. 第 3 章系统论述半导体带内的子带间光跃迁的半经典理论和量子光学即辐射场的全量子理论一些基本概念的概述作为本分卷的结束.

本系列课程的开设是在半导体激光器的诞生和发展的初期, 为了助力我国迎头赶上, 争取与世界同步开拓这新领域而努力开展研究和培养提高这方面的人才, 因而教学对象不只是本校学生, 而是面对各个院校开始从事这新领域的学习和研究的朝气蓬勃负有重任的人员, 他们和她们多么渴望高效迅速获得这新领域的核心知识、技能、和设备.

目 录

总序

引言	1
第 1 章 半导体及其低维结构能带理论	3
1.1 能带论的基础	3
1.1.1 单电子能带模型三个基本近似	4
1.1.2 晶格周期性的作用	9
1.1.3 晶格电子能谱及其表述方式	11
1.1.4 能带结构的计算	13
1.2 有效质量分析与 $k \cdot p$ 微扰论	50
1.2.1 有效质量分析	50
1.2.2 $k \cdot p$ 微扰论的有限个能带模型	83
1.2.3 凯恩简并四带模型, 有自旋-轨道相互作用的 $k \cdot p$ 法	87
1.2.4 拉廷格-科恩简并价带 $k \cdot p$ 微扰论	108
1.2.5 应变对能带结构的影响	143
1.2.6 GaN 的能带结构	185
1.3 非均匀半导体 — 半导体异质结构	205
1.3.1 模型固体理论	210
1.3.2 包络函数理论和有效质量方程	217
1.3.3 半导体量子阱的能带结构	228
1.3.4 量子阱的子带结构	258
1.3.5 多阱结构和阱间耦合	279
1.3.6 任意一维势能场中的电子包络态 —— 传播矩阵法	327
1.3.7 空间电荷分布对能带结构的影响	343
第 2 章 半导体能带之间的跃迁	353
2.1 电子和光子的能态密度及其统计占据率	353
2.1.1 电子能带的态密度	353
2.1.2 半导体量子点中的三维谐振子模型	367
2.1.3 光子能态密度 —— 大光腔情况	378
2.1.4 电子和光子在多能级系统上的统计分布	379
2.1.5 体半导体中载流子浓度及其费米能级的确定	388

2.1.6	半导体量子阱中的载流子浓度及其费米能级的确定	396
2.2	半导体中的光跃迁	402
2.2.1	微观唯象理论	402
2.2.2	三种基本光跃迁速率之间的关系	411
2.3	光跃迁的量子力学	422
2.3.1	光跃迁几率	423
2.3.2	半导体带间光吸收和光增益	462

引 言

半导体激光器中的激光模式在波导中的形成和传播过程基本上用经典电磁场的理论和方法即可成功解决,但半导体激光器中激光的产生和吸收过程是半导体中不同能带之间或同一能带内的电子在不同能态之间受到某种干扰或激发而发生的量子辐射跃迁过程。在理论上对这种辐射场与电子等实物相互作用过程在不同情况下有三种不同的观点和处理方法。

一、经典理论和方法:从经典电磁理论的观点看,任何带电粒子一旦受到加速,例如振动或转弯,必将产生电磁辐射。因此,可以麦克斯韦方程组为基础,以振动电偶极子的电极化矢量 (polarization vector) P 作为电磁波动方程的源项 (source term), 算出其所产生的电磁辐射。这方法成功应用于宏观的射频天线理论与设计,最近也成功应用于计算半导体激光器、纳米发光和激光器件中的自发发射和自发发射因子等微观现象的分析计算。

二、半经典理论和方法:仍用上述经典电磁理论处理光的传播模式,但用量子力学的理论和方法为振动电偶极子 $q_e \mathbf{r}(t)$ 或电极化矢量 $\mathbf{P}(t)$ 作微观的描述。即用量子力学方法处理电子的能态、能带和在电磁场作用下的跃迁等过程的几率和效率等。由于半导体的能带理论计算基本上限于单电子近似,即将电子看成是在一定的平均势能周期场中独立运动的半定量、半经验的近似计算方法。其不足之处再用多体理论,例如二次量子化等方法,在此基础上做些必要的修正和补充。将同能带中电子与电子、或空穴与空穴之间的库仑相斥作用、使能带收缩的能隙重整化作用,以及导带电子与价带空穴之间的库仑相吸作用所形成的激子效应等。这些建立在单电子近似基础上的能带理论所忽略的多体效应,是更深入研究固体、超导体、半导体等的各种光电性质所不可忽视的重要效应。即使不涉及能带结构改变的多体过程,例如俄歇复合的三体过程,也可作为多体问题用二次量子化方法成功处理。

在半经典理论中还分为量子力学理论和量子统计力学理论两种,前者只适于处理激光器在阈值附近的线性增益等线性量子过程,后者的密度矩阵理论则还可处理激光器阈值以上直至激光饱和、增益抑制、谐波产生、多光子跃迁、上下光频转换等非线性量子过程。其局限性是无法阐明和处理所谓“自发发射”的物理根源。

三、全量子理论和方法:对光波和电子波皆进行量子化。这是量子光学理论的基本方法。在激光领域成功处理了自发发射、超辐射、线性和非线性增益、量子噪

声、混沌、压缩态、相干态等深入课题。虽然全量子理论是处理光子与电子系统之间相互作用最完善的理论和方法，而且所获得的研究成果已经大为拓宽了对光子和电子系统许多基本微观现象的视野和认识，但目前大多还不太容易得到可与器件性能的实验结果相比较和可作为器件设计依据的定量结果 [1.1~1.9]。

第 1 章 半导体及其低维结构能带理论

1.1 能带论的基础

从量子理论的观点看,光的吸收和产生都是电子在光场或真空场作用下在两个不同电子能态之间跃迁的过程。因此必须分别知道发光介质中电子能态的分布或结构,和引起电子离开原能态跃迁到其他电子能态的原因和后果,再将这两方面的知识结合起来,才能够认识和利用这些过程,并充分开发其可能获得的性能,设计制造其相应的器件。

晶体电子能带论是研究电子在周期势能场中运动规律的理论。在早期即已获得许多关于理想固体能带结构的原则性和具有指导意义的许多基本规律性认识,但在 20 世纪五六十年代起,由于固体材料的生长工艺、性能测试方法,以及电子计算机的迅速发展,才有可能发展各种计算方法与实验结果相结合,对具体固体,包括金属、半导体、绝缘体进行电子能带结构的数值计算。目前已可得出作为能带工程、器件设计基本依据的包括均匀固体、异质结构、应变结构、纳米结构和低维结构等、各种电子能谱的基本信息和数据。

晶体是由原子构成的单元(原胞, cell)作周期排列以一定的结合力所形成的固体。

(1) **离子晶体**——由不同原子分别组成带正、负电荷的离子作周期排列,以库仑吸引力和离子实的抗压互斥力形成。因无“自由”流动的带电粒子,故为**非导体或绝缘体**。

(2) **分子晶体**——由原子构成的分子作周期排列,以范德瓦耳斯力和分子实的抗压互斥力形成。也是由于没有“自由”流动的带电粒子而为**非导体或绝缘体**。

(3) **金属晶体**——由相同原子以其价电子的黏合力和离子实的抗压互斥力形成,其全部价电子的基态能级所组成的能带未全部被占满,因而能态最高的电子非常自由,非常容易受外加微小电场的作用而形成定向的流动构成电流,因而是**良导体**。

(4) **半导体晶体**——由相同的 VI 族原子或 III-V 族、II-VI 族等不同原子,以其共价键电子的键合力和离子实的抗压互斥力形成,其导电性视其全部共价键电子全被占满的基态能级所组成的价带,与其全部共价键电子的最低激发能级所组成的导带之间的**禁带或带隙**的宽度大小而定。与共价键电子的激发能带之间的带隙很宽而且迁移率很小的称为**绝缘体的非导体**,否则称为**半导体的非良导体**;带隙

很窄, 甚至交叠的则分别称为**窄带半导体**和**半金属**。

可见, 虽然晶体是由原子, 或由原子核和电子所组成的, 但必须区分什么状态的原子, 或什么状态的电子: 是处于“束缚”态的电子, 还是处于“自由”态的电子, 这两者所起的作用在本质上是不同的, 因而对其进行理论处理的方法也将有所不同。如图 1.1-1A(a)~(d) 所示, 形成深层的比较窄能带的内层束缚电子适于采用**紧束缚电子近似**进行理论处理; 形成最上层“基态”和“激发态”的比较宽能带的价电子或共价键电子则适于采用**自由电子近似**进行理论处理。在实际计算中, 往往将原子核和满壳层束缚电子所组成带正电**离子实 (ion cores)** 与带负电的价电子或共价键电子作为构成晶体的**基本粒子**。

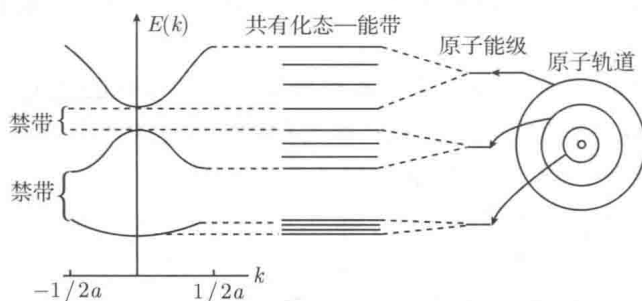


图 1.1-1A(a) 原子中的电子与其所形成的晶体能带之间的关系 [1.10]

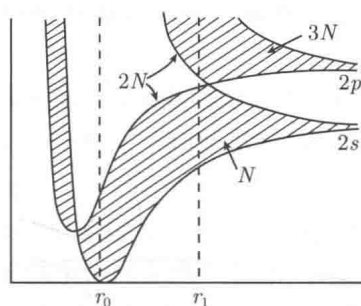


图 1.1-1A(b) 原子中共价键电子在晶体中形成能带的过程 [1.10]

1.1.1 单电子能带模型三个基本近似 [1.12]

如图 1.1-1A(d) 所示, 半导体作为一种晶体, 是由大量电子 (价电子) 和在晶格周期点阵的格点上做微小热振动的原子核 (或离子实) 所组成的。其全部电子或价电子 (e) 和原子核或离子实 (N) 的薛定谔方程为

$$\hat{H}_T \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1-1a)$$

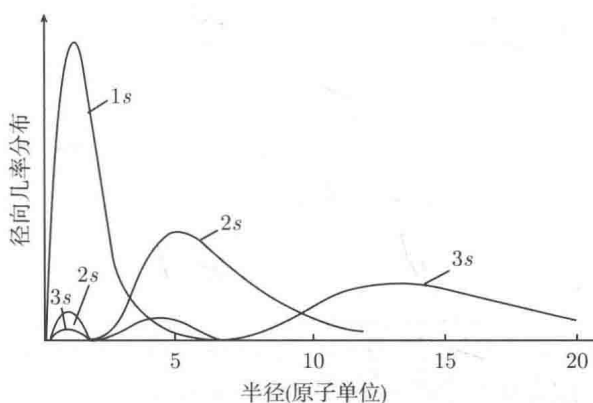


图 1.1-1A(c) 原子中各壳层电子波的几率分布 [1.10]

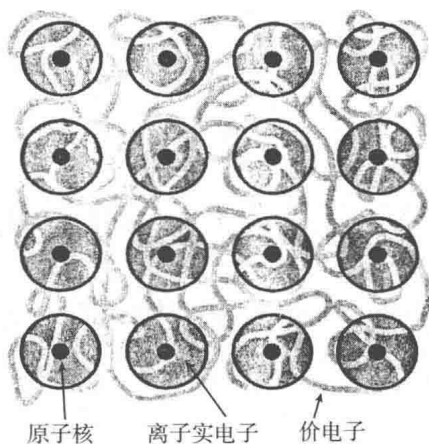


图 1.1-1A(d) 由价电子和离子实相互作用构成晶体的模型 [1.11]

其中 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} 分别是原子核或离子实和电子或价电子的位矢, M 和 m_0 是其相应质量。其总能量哈密顿算符、总电子或价电子的动能算符、总原子核或离子实的动能算符分别为

$$\hat{H}_T = \left(\hat{T}_N + V_{NN} \right) + \left(\hat{T}_e + V_{ee} + V_{eN} \right), \quad \hat{T}_e = -\frac{\hbar}{2m_0} \sum_i \nabla_i^2, \quad \hat{T}_N = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (1.1-1b, c)$$

其中 V_{ee} 、 V_{eN} 、 V_{NN} 分别是电子 - 电子 (或价电子 - 价电子)、电子 - 原子核 (或价电子 - 离子实)、原子核 - 原子核 (或离子实 - 离子实) 之间的相互作用能量。

1. 绝热近似

由于原子核 (或离子实) 的质量远大于电子质量, 对于相同的平均能量, 原子

核 (或离子实) 的运动速度必然远小于电子的运动速度:

$$M \gg m_o \longrightarrow v_N \ll v_e \quad (1.1-1d)$$

则原子核 (或离子实) 和电子的位置变量可近似分离成

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1-1e)$$

从而可以采用绝热 (adiabatic) 或 Born-Oppenheimer 近似: 假设晶格点阵上的原子核 (或离子实) 固定在某个时刻的瞬时位形(configuration), 则可以将电子本征态在式 (1.1-1a) 中分离出来, 以得出电子的能带结构。设电子的薛定谔方程及其哈密顿量分别为

$$\hat{H}_e \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad \hat{H}_e = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.1-1f)$$

则式 (1.1-1a) 左边将化为

$$\begin{aligned} \hat{H}_T \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left[\left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + V_{NN} \right) + \hat{H}_e \right] f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{NN} f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + f(\mathbf{R}) E_e(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= E f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.1-1g)$$

其中,

$$\begin{aligned} & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial}{\partial R_I} \left[\frac{\partial}{\partial R_I} f(\mathbf{R}) \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial}{\partial R_I} \left[\Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial R_I} f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial R_I} \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \left[2 \frac{\partial}{\partial R_I} \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial}{\partial R_I} f(\mathbf{R}) + \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} f(\mathbf{R}) + f(\mathbf{R}) \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \right] \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \text{式 (1.1-1g)} &= \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left[\left(- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + V_{NN} \right) + E_e(\mathbf{R}) \right] f(\mathbf{R}) \\ &\quad - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \left[2 \frac{\partial f(\mathbf{R})}{\partial R_I} \frac{\partial}{\partial R_I} + f(\mathbf{R}) \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} \right] \Phi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \end{aligned} \quad (1.1-1h)$$

又因式 (1.1-1d), Φ_e 随 \mathbf{R} 变化很小, 作为绝热近似, 可忽略式 (1.1-1h) 右边第二项, 即得原子核或离子实方程为

$$\left[-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + V_{NN} + E_e(\mathbf{R}) \right] f(\mathbf{R}) = E_N f(\mathbf{R}) \quad (1.1-1i)$$

假定原子核处于静止的格点上, 即 $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0$, 则电子或价电子方程为

$$\hat{H}_e \Phi_e(\mathbf{R}^0, \mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R}^0) \Phi_e(\mathbf{R}^0, \mathbf{r}) \quad (1.1-1j)$$

或简写成

$$\hat{H} \Phi(\mathbf{r}) = E \Phi(\mathbf{r}) \quad (1.1-1k)$$

其中,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ee} + V_{eN}, \quad V_{ee} = \sum_{i < j} \frac{q_e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad V_{eN} = -\sum_{I < i} \frac{Z_I q_e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (1.1-1l)$$

q_e 是电子电荷绝对值。但式 (1.1-1k) 仍然是一个非常复杂的多体问题, 需要进一步简化。

2. 单电子近似

为满足泡利 (Pauli) 不相容原理, 多电子波函数应具有反对称性, 故可用正交归一化单电子波函数组成的斯莱特 (Slater) 行列式表为

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = \hat{\phi} \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.1-1m)$$

其中 $\hat{\phi}$ 是排列算符。用变分原理可得出满足式 (1.1-1j) 的条件下, 单电子波函数应满足的哈特里-福克(Hartree-Fock)方程为

$$\hat{H}_{HF} \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}) \quad (1.1-1n)$$

从而将多粒子问题简化为单电子问题。其中: 哈特里-福克哈密顿算符 \hat{H}_{HF} 、电子-电子之间相互作用的库仑能量 V_{coul} 和电子-电子之间相互作用的交换能量 V_{exch} 分别为

$$\hat{H}_{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I q_e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I^0|} + V_{\text{coul}} + V_{\text{exch}} \quad (1.1-1o)$$

局域势:

$$V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) = q_e^2 \sum_j \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_1)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.1-1p)$$

非局域势:

$$V_{\text{exch}}\psi_n(\mathbf{r}) = -q_e^2 \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.1-1q)$$

实际上按定义, 其中的积分包括对自旋求和。尽管式 (1.1-1n) 已是单电子问题, 但因势能公式本身包含未知的电子波函数, 必须采用自洽求解。这仍然是一个难以处理的问题。因此需要再作进一步简化。

3. 能带近似

采用一个平均势能场 $V(\mathbf{r})$, 代替式 (1.1-1b) 中第二、三、四项的相互作用势能, 即设:

$$V(\mathbf{r}) = \left[-\sum_I \frac{Z_I q^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I^0|} + V_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + V_{\text{exch}} \right]_{\text{av}} = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (1.1-1r)$$

其中 \mathbf{R}_n 是由整数个晶格基矢 \mathbf{a}_i (图 1.1-1B(a)) 组成的晶格矢:

$$\mathbf{R}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.1-1s)$$

则式 (1.1-1n) 简化为单电子能带方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (1.1-1t)$$

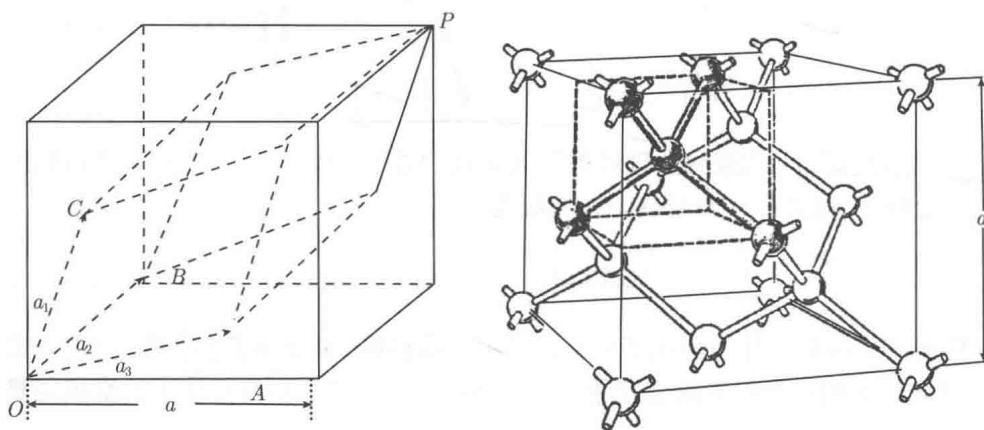


图 1.1-1B(a) 金刚石结构的原胞 [1.11]

其中的平均势能 $V(\mathbf{r})$ 称为晶格势能, 其取法将随不同的物理考虑而异。但不管具体的形式如何, 它必须反映晶格的周期性, 从而具有对晶格对称操作的不变性。因此, 能带结构计算可以归结为求解周期势能场中的单电子波动方程问题。

1.1.2 晶格周期性的作用 [1.12]

引入描述平移对称操作的算符 \hat{T}_j , $i, j = 1, 2, 3$, 其定义为: 对任意波函数 $\phi(\mathbf{r})$,

$$\hat{T}_j \phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j), \quad \hat{T}_j^n \phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + n\mathbf{a}_j) \quad (1.1-2a)$$

不同平移算符之间, 平移算符与 \hat{H} 之间是可对易的:

$$[\hat{T}_j, \hat{T}_{j'}] = 0, \quad [\hat{T}_j, \hat{H}] = 0 \quad (1.1-2b)$$

[证] $\hat{T}_i \hat{T}_j \phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_j + \mathbf{a}_i) = \hat{T}_j \hat{T}_i \phi(\mathbf{r})$
 $(\hat{T}_i \hat{T}_j - \hat{T}_j \hat{T}_i) = 0 \rightarrow [\hat{T}_i, \hat{T}_j] = 0$
 $\hat{T}_i \hat{H} \phi(\mathbf{r}) = \hat{T}_i E \phi(\mathbf{r}) = E \hat{T}_i \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = \hat{H} \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i)$
 $= \hat{H} \hat{T}_i \phi(\mathbf{r}) \rightarrow (\hat{T}_i \hat{H} - \hat{H} \hat{T}_i) = 0 \rightarrow [\hat{T}_i, \hat{H}] = 0$

定理 1 可对易算符必有共同本征态。

因此, \hat{T}_j 和 \hat{H} 应具有相同的本征函数 ψ , 即

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad \hat{T}_i \psi = \lambda_i \psi \quad (1.1-2c)$$

[证] 由 $[\hat{T}_i, \hat{H}] = 0 \rightarrow (\hat{T}_i \hat{H} - \hat{H} \hat{T}_i) \psi(\mathbf{r}) = 0 \rightarrow \hat{T}_i \hat{H} \psi(\mathbf{r}) = \hat{H} \hat{T}_i \psi(\mathbf{r})$

如 $\psi(\mathbf{r})$ 是 \hat{H} 的本征函数: $\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$, 则 $\hat{T}_i E \psi(\mathbf{r}) = \hat{H} \hat{T}_i \psi(\mathbf{r}) = \hat{H} \psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = \lambda_i \hat{H} \psi(\mathbf{r}) = \lambda_i E \psi(\mathbf{r})$ 消去 E 得: $\hat{T}_i \psi(\mathbf{r}) = \lambda_i \psi(\mathbf{r})$, 故 $\psi(\mathbf{r})$ 也是 \hat{T}_i 的本征函数。因此, 对符合周期性边界条件的电子态 ψ 对 l_j 次平移算符的本征方程应为

$$\hat{T}_j^{l_j} \psi(\mathbf{r}) = \lambda_j^{l_j} \psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (1.1-2d)$$

其本征值及其相应相位分别为

$$\lambda_j^{l_j} = e^{i2\pi h_j} = 1 \rightarrow \lambda_j = e^{i\frac{2\pi}{l_j} h_j}, \quad h_j, l_j = \text{整数} \quad (1.1-2e)$$

整数 l_j 是沿基矢 \mathbf{a}_j 方向上的原胞数目 (图 1.1-1B(a))。因此, 平移一个晶格矢 \mathbf{R}_n 时, 电子态化为

$$\begin{aligned} \hat{T}(\mathbf{R}_n) \psi(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) = \psi(\mathbf{r} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3) \\ &= \hat{T}_1^{n_1} \hat{T}_2^{n_2} \hat{T}_3^{n_3} \psi(\mathbf{r}) = \lambda_1^{n_1} \lambda_2^{n_2} \lambda_3^{n_3} \psi(\mathbf{r}) \\ &= e^{i2\pi \left(\frac{h_1}{l_1} n_1 + \frac{h_2}{l_2} n_2 + \frac{h_3}{l_3} n_3 \right)} \psi(\mathbf{r}) \rightarrow \end{aligned}$$