

5.7 晶体能带的对称性

- 一. $E_n(k)$ 函数的对称性
- 二. $E_n(k)$ 图示
- 三. 空格模型的能带

见黄昆书 4.6节 p202

晶体具有对称性，因而晶体中电子的运动状态也会具有对称性，所以表述运动状态的本征能量和本征态也具有对称性，**了解了这种对称性，对于我们理解能带性质、简化要处理的问题会很有帮助**。比如在计算和绘制 k 空间的能带图时，就可以充分利用其对称性质。

晶体的对称性包括点对称操作和平移对称性，它们都会反映到本征能量的对称性上。

晶体能带的对称性和晶格振动色散关系所具有的对称性相同，我们可以参照理解。

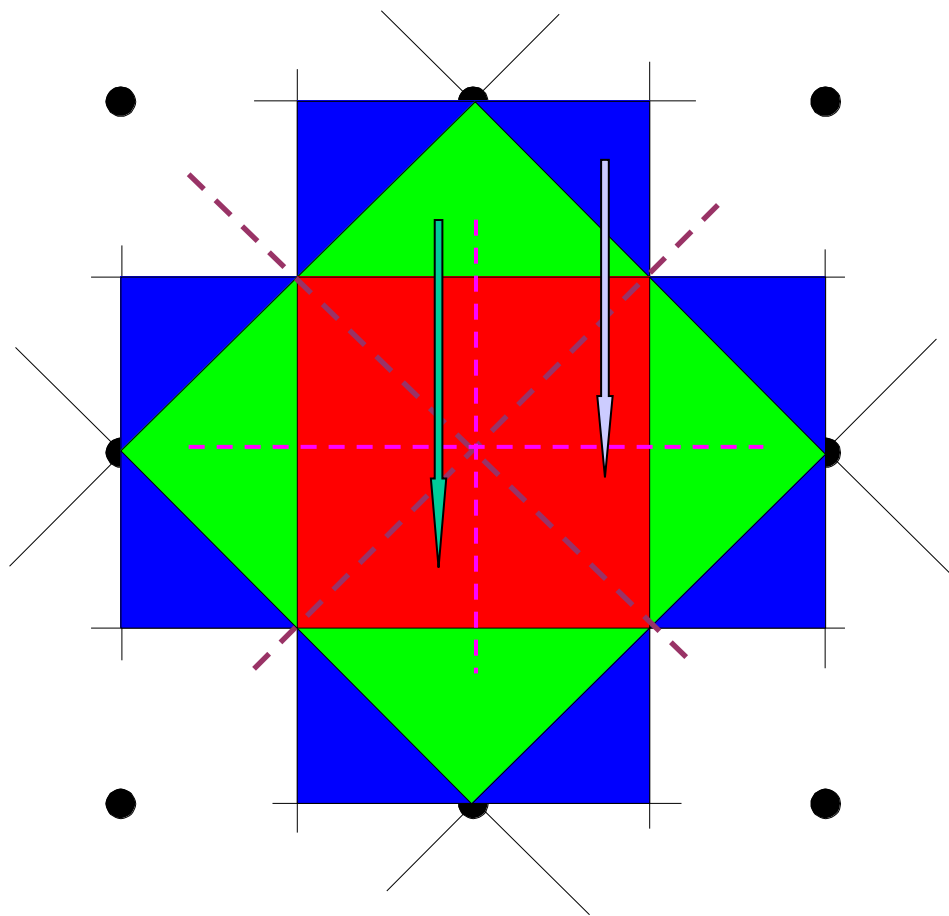
一、 $E_n(k)$ 函数的对称性

1. $E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{G}_h)$ 平移对称性

Bloch定理一节中曾指出简约波矢 k 表示原胞之间电子波函数位相的变化，如果 k 改变一个倒格矢量，它们所标志的原胞之间波函数位相的变化是相同的，也就是说 k 和 $k + G_h$ 是等价的，从这点出发我们也可认为 $E_n(k)$ 是 k 空间的周期函数，其周期等于倒格矢。简约波矢的取值范围就是倒易空间的Wigner-Seitz原胞，即第一布里渊区内。我们利用这种平移对称性可以将第二Brillouin区的每一块各自平移一个倒格矢而与第一Brillouin区重合。同理，更高的Brillouin区也可通过适当的平移与第一区重合，因此我们可以把注意力仅限制在第一区内，它包含了晶体能带的所有必要信息。

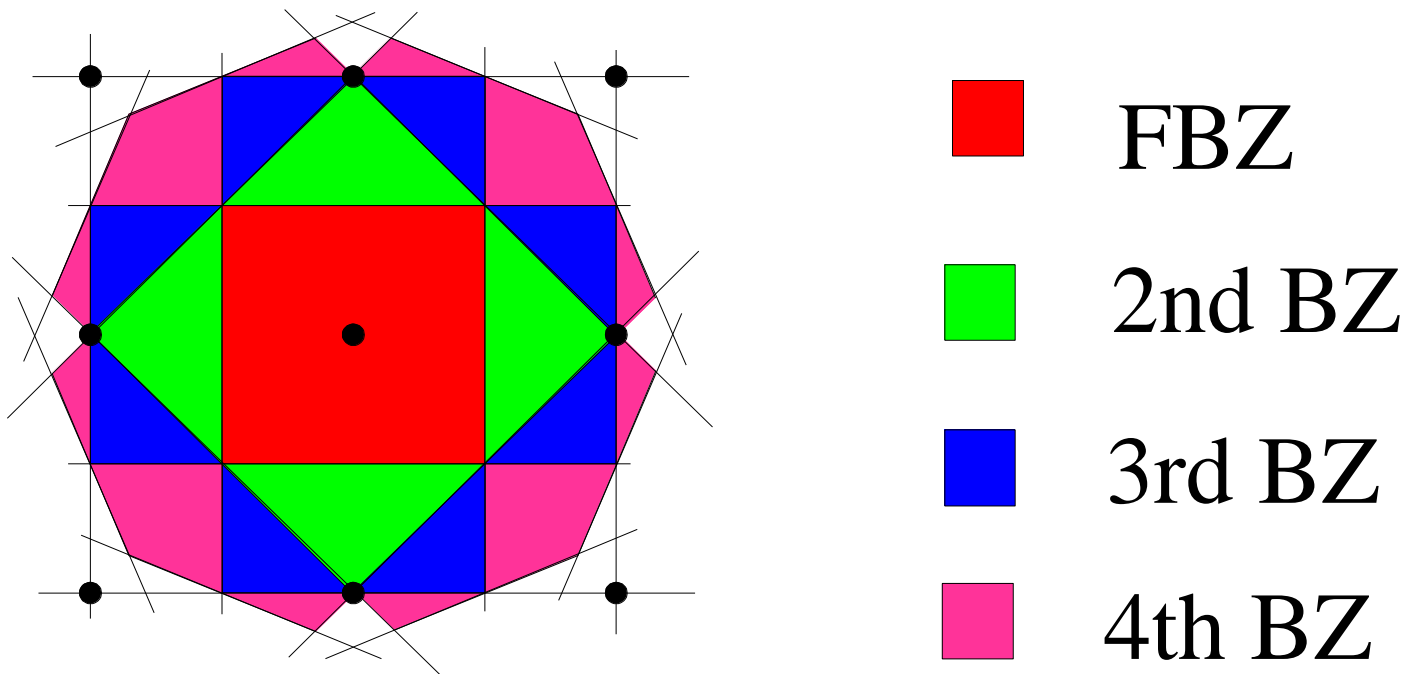
应特别注意，这个表达式只是对同一能带才正确。

一、三两章
已经讲过。



■ FBZ ■ 2nd BZ ■ 3rd BZ

正方晶格的头三个布里渊区。



Simple Cubic Lattice, FBZ;
2nd BZ; 3rd BZ; 4th BZ

2. $E_n(\vec{k}) = E_n(\alpha\vec{k})$ 点群对称性

该式表明能带与晶格有相同的对称性。 α 为晶体所属点群的任一点对称操作。证明如后：

设 $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ 为晶体哈密顿量的本征函数，本征值为 $E_n(\mathbf{k})$ 。

$$\hat{H}\psi_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{nk}(\vec{r})$$

由于晶体在所属点群操作下保持不变，则点群操作 α 作用于本征函数的结果

$$\phi_n(\vec{r}) = \psi_{nk}(\alpha\vec{r})$$

应为具有同样本征值的另一本征函数。

$$\psi_{nk}(\alpha\vec{r} + \alpha\vec{R}_n) = e^{i\vec{k}\cdot\alpha\vec{R}_n}\psi_{nk}(\alpha\vec{r})$$

又由于晶体点群操作应保持点乘积不变，则有：

$$\vec{A}\cdot\vec{B} = \alpha(\vec{A}\cdot\vec{B}) = \alpha\vec{A}\cdot\alpha\vec{B}$$

$$\alpha^{-1}\vec{A}\cdot\vec{B} = \alpha^{-1}\alpha\vec{A}\cdot\alpha\vec{B} = \vec{A}\cdot\alpha\vec{B}$$

因此有：

$$\begin{aligned}\varphi_n(\vec{r} + \vec{R}_n) &= \psi_{nk}[\alpha(\vec{r} + \vec{R}_n)] = e^{i\vec{k} \cdot \alpha \vec{R}_n} \psi_{nk}(\alpha \vec{r}) \\ &= e^{i\alpha^{-1}\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{nk}(\alpha \vec{r}) = e^{i\alpha^{-1}\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \varphi_n(\vec{r})\end{aligned}$$

所以 $\phi_n(\mathbf{r})$ 的波矢标记应该是：

$$\alpha^{-1}k$$

$\phi_n(\mathbf{r})$ 是本征函数之一，所以可以写成：

$$\psi_{n\alpha^{-1}k}(\vec{r})$$

从而有：

$$\psi_{n\alpha^{-1}k}(\vec{r}) = \psi_{nk}(\alpha \vec{r})$$

从上式可得有 $\alpha^{-1}k$ 和 k 所对应的能量本征值相等，
即有：

$$E_n(\alpha^{-1}\vec{k}) = E_n(\vec{k})$$

由于 α^{-1} 遍历晶体点群的所有对称操作，所以有：

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\alpha\vec{k}) \quad \text{证毕。}$$

这表明，在 k 空间中 $E_n(k)$ 具有与晶体点群完全相同的对称性。这样就可以在晶体能带计算和表述中把第一布里渊区分成若干个等价的小区域，只取其中一个就足够了。区域大小为第一布里渊区的 $1/f$ ， f 为晶体点群对称操作元素数。如三维立方晶体 $f = 48$ 。

3. $E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$ 反演对称性

在晶体中电子运动的哈密顿算符

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r})$$

是实算符, $H^* = H$ 。

如果 $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ 是方程的解, 那么 $\psi_{nk}^*(\mathbf{r})$ 也是方程的解, 且这两个解具有相同的能量本征值。即有

$$\hat{H} \psi_{nk}(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{nk}(\vec{r})$$

$$\hat{H} \psi_{nk}^*(\vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{nk}^*(\vec{r})$$

同时按照Bloch定理有：

$$\psi_{nk}^* (\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{nk}^* (\vec{r})$$

$$\psi_{n-k} (\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \psi_{n-k} (\vec{r})$$

因此， $\psi_{nk}^*(\mathbf{r})$ 和 $\psi_{n-k}(\mathbf{r})$ 是相同的，因而 $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ 和 $\psi_{n-k}(\mathbf{r})$ 能量简并：

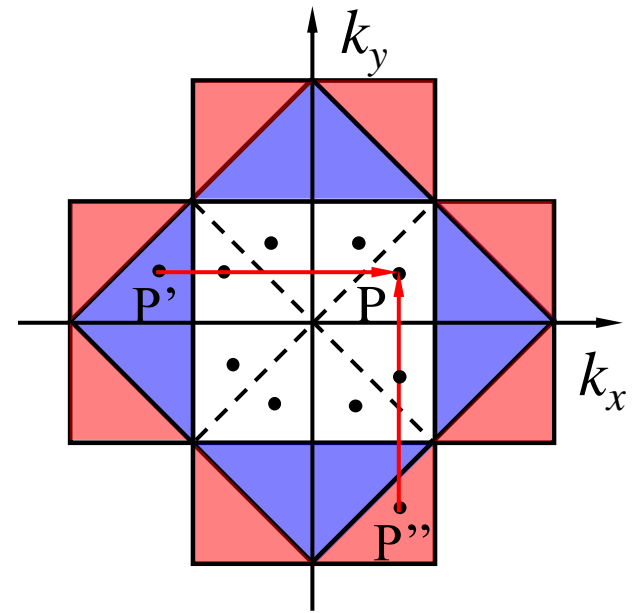
$$E_n(\vec{k}) = E_n(-\vec{k})$$

这个结论不依赖于晶体的点群对称性，不管晶体中是否有对称中心，在 \mathbf{k} 空间中 $E_n(\mathbf{k})$ 总是有反演对称的。这实际上是时间反演对称性的结果。

下面通过对具体对象的讨论来理解和应用能带的对称性

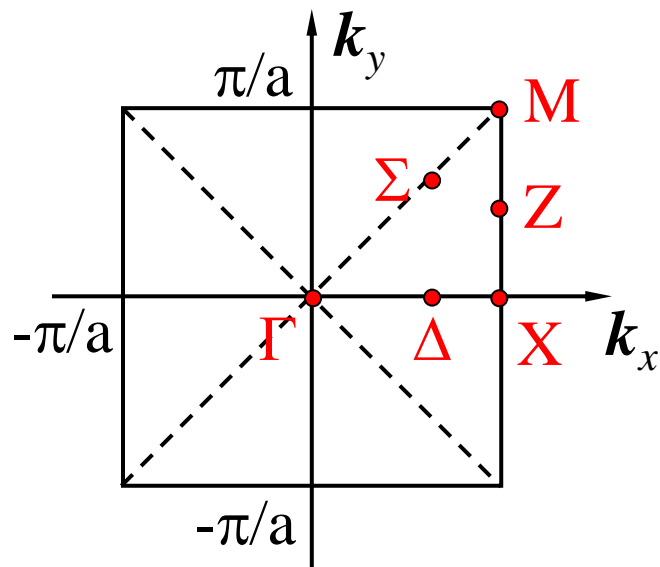
二、 $E_n(\mathbf{k})$ 图示

以二维正方晶格为例，二维正方晶格的点群是 $C_{4v}(4mm)$ ，所以，对于一般位置 P ，在简约区中共有8个点与 P 点对称相关。在这些点，电子都有相同的能量 $E_n(\mathbf{k})$ 。因此，我们只需研究清楚简约区中 $1/8$ 空间中电子的能量状态，就可以知道整个 \mathbf{k} 空间中的能量状态了。我们将这部分体积称为简约区的**不可约体积**。依此类推，对于立方晶系的 $O_h(m3m)$ 点群，只需研究 $(1/48)\Omega_b$ 即可。**减少在确定、计算能带时所要做的**是对称性研究的意义之一。



对于一般位置 \mathbf{k} ，简约区中对称相关的波矢量数就等于点群的阶数。但若 \mathbf{k} 在简约区中的某些特殊位置（对称点、对称轴或对称面）上，即在晶体点群中，存在某些对称操作，使得

$$\beta\mathbf{k}=\mathbf{k} \text{ 或 } \beta\mathbf{k}=\mathbf{k}+\mathbf{G}_l \quad \beta \in \alpha$$



这时，简约区中等价波矢量数就少于点群的阶数。在二维正方晶格的简约区中， \mathbf{k} 有以下特殊位置：

$$\Gamma \text{点: } \mathbf{k} = (0,0) \quad \text{X点: } \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, 0\right) \quad \text{M点: } \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$$

$$\Delta \text{线 } \mathbf{k} = (k,0) \quad \text{Z线 } \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, k\right) \quad \Sigma \text{线 } \mathbf{k} = (k,k)$$

简单立方晶格的简约区中 k 的特殊位置:

Γ 点: $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$ X点: $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, 0, 0)$

M点: $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, 0)$ R点: $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$

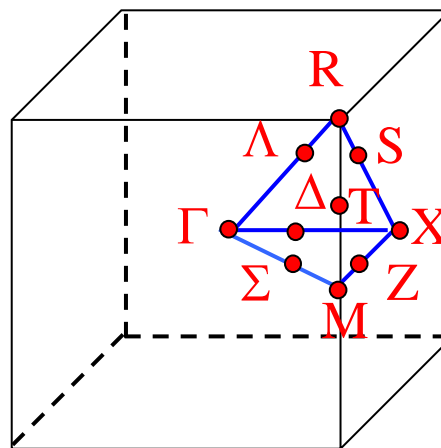
$\langle 100 \rangle$ Δ 线 $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ Z 线 $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, k, 0)$

$\langle 110 \rangle$ Σ 线 $\mathbf{k} = (k, k, 0)$

S 线 $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, k, k)$

T 线 $\mathbf{k} = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, k)$

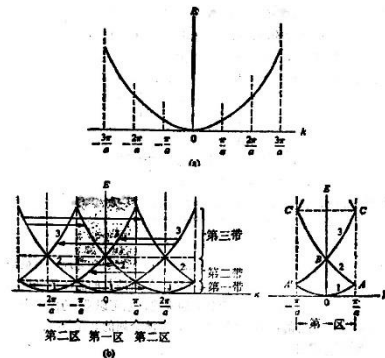
$\langle 111 \rangle$ Λ 线 $\mathbf{k} = (k, k, k)$



三、自由电子的能带（空格子模型）

自由电子的能量为

$$E^{(0)}(\mathbf{k}') = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m}$$



这里， \mathbf{k}' 为广延波矢，不一定在简约区中，但我们一定可以找到唯一一个倒格矢 $\mathbf{G}_{n'}$ ，使得

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{G}_{n'} \quad \mathbf{k} \text{ 为简约波矢。}$$

$$E_n^{(0)}(\mathbf{k}') = E_n^{(0)}(\mathbf{k} + \mathbf{G}_{n'}) = E_n^{(0)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_{n'}|^2$$

1. 一维情况

$$G_{n'} = n' \frac{2\pi}{a} \quad E_n^{(0)}(k) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(k + \frac{2\pi}{a} n' \right)^2$$

k 为简约波矢

为简单，取 k 的单位为 $\frac{\pi}{a}$ ， $E_n^{(0)}(k)$ 的单位为 $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$

$$E_n^{(0)}(k) = (k + 2n')^2$$

$$0 \leq k \leq 1$$

第一能带： $n=1, n'=0$

$$E_1^{(0)}(k) = k^2 \quad 0 \rightarrow 1$$

相应波函数： $\psi_{1,k}^{(0)}(x) \equiv e^{ikx}$

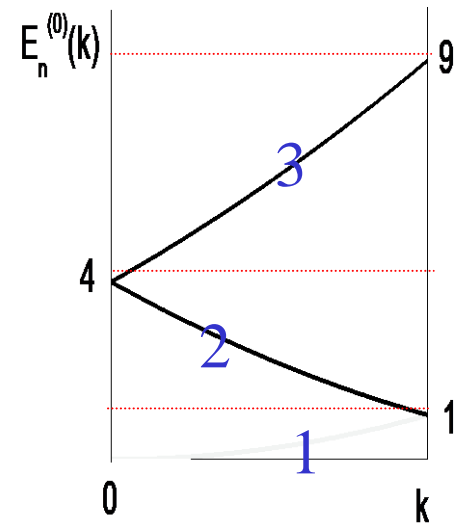
第二能带： $n=2, n'=-1$

$$E_2^{(0)}(k) = (k - 2)^2 \quad 4 \rightarrow 1$$

相应波函数： $\psi_{2,k}^{(0)}(x) = e^{i(k-2)x}$

第三能带： $n=3, n'=1$ $E_3^{(0)}(k) = (k + 2)^2 \quad 4 \rightarrow 9$

相应波函数： $\psi_{3,k}^{(0)}(x) = e^{i(k+2)x}$



2. 二维情况:

例：二维正方晶格的简约区中沿 $\Gamma\Delta X$ （即 k_x ）轴作出 $E_n^{(0)}(\mathbf{k})$ 曲线。

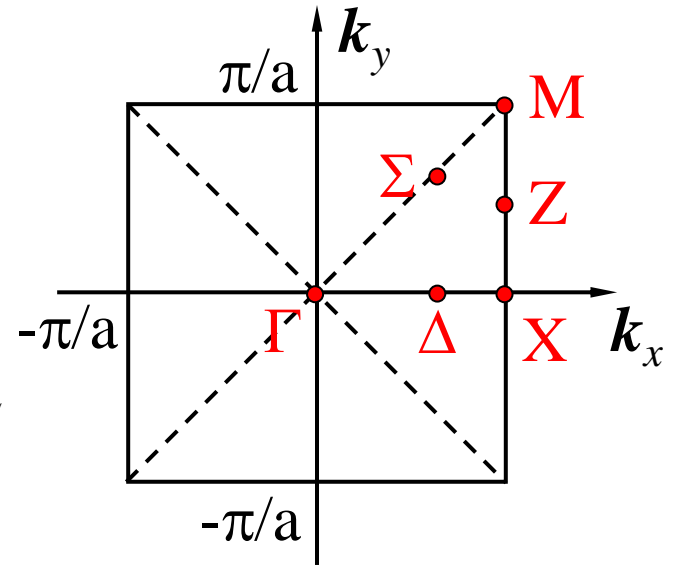
为简单，取 k_x 、 k_y 的单位为 $\frac{\pi}{a}$ ，

$E_n^{(0)}(\mathbf{k})$ 的单位为 $\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2$

$$E_n^{(0)}(\mathbf{k}) = (k_x + 2n_1)^2 + (k_y + 2n_2)^2$$

在 ΓX 轴上， $k_y=0$ [100]

$$\therefore E_{n_1 n_2}^{(0)}(\Delta) = (k_x + 2n_1)^2 + 4n_2^2$$



相应的波函数为

$$(n_1, n_2)_{\Delta} \equiv \psi_{\Delta}^{(0)}(n_1, n_2) = \exp\{i[(k_x + 2n_1)x + 2n_2y]\}$$

显然，当 n_1 和 n_2 的绝对值最小时，相应的能量最低。

$$(n_1, n_2) = (0, 0)$$

(第一布里渊区)

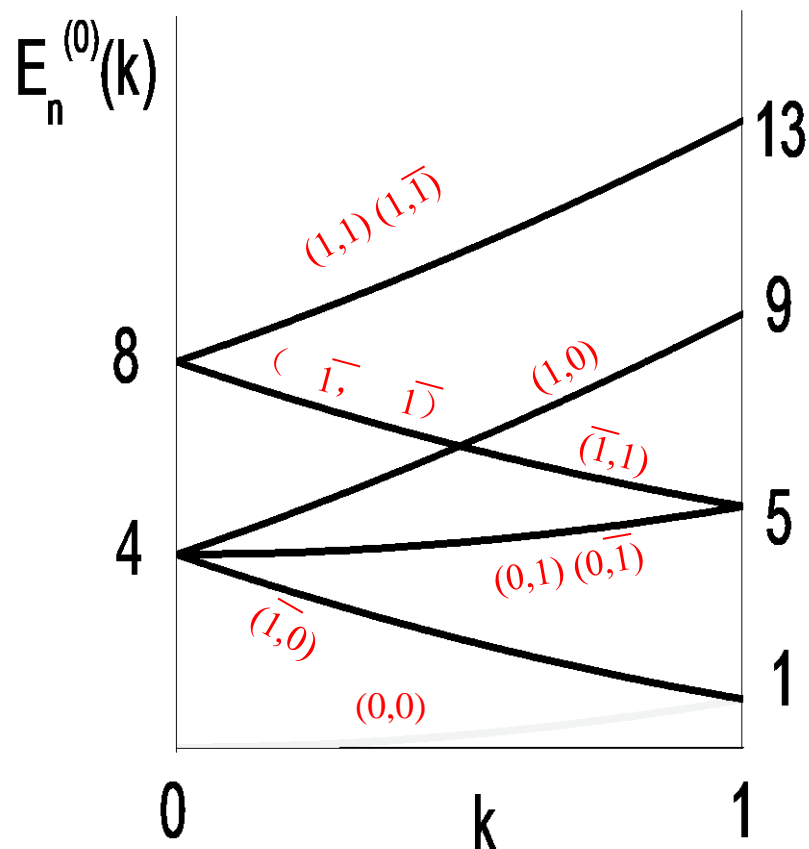
$$E_{00}^{(0)}(\Delta) = k_x^2$$

$$(0 \leq k_x \leq 1)$$

0 → 1 (单)

相应的波函数:

$$(0, 0)_{\Delta} = e^{ik_x x}$$



第一近邻倒格点: $(n_1 n_2) = (\bar{1}0), (0\bar{1}), (01), (10)$

$$E_{\bar{1}0}^{(0)}(\Delta) = (k_x - 2)^2 \quad 4 \rightarrow 1 \quad (\text{单})$$

波函数: $(\bar{1}, 0)_{\Delta} = \exp[i(k_x - 2)x]$

$$E_{0\bar{1}}^{(0)}(\Delta) = E_{01}^{(0)}(\Delta) = k_x^2 + 4 \quad 4 \rightarrow 5 \quad (\text{双})$$

波函数:
$$\begin{cases} (0, \bar{1})_{\Delta} = \exp[i(k_x x - 2y)] \\ (0, 1)_{\Delta} = \exp[i(k_x x + 2y)] \end{cases}$$

$$E_{10}^{(0)}(\Delta) = (k_x + 2)^2 \quad 4 \rightarrow 9 \quad (\text{单})$$

波函数: $(1, 0)_{\Delta} = \exp[i(k_x + 2)x]$

第二近邻倒格点： $(n_1 n_2) = (\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}1), (1\bar{1}), (11)$

$$E_{\bar{1}\bar{1}}^{(0)}(\Delta) = E_{\bar{1}1}^{(0)}(\Delta) = (k_x - 2)^2 + 4 \quad \mathbf{8 \rightarrow 5} \quad (\text{双})$$

相应的波函数：

$$\begin{cases} (\bar{1}, \bar{1})_{\Delta} = \exp\{i[(k_x - 2)x - 2y]\} \\ (\bar{1}, 1)_{\Delta} = \exp\{i[(k_x - 2)x + 2y]\} \end{cases}$$

$$E_{1\bar{1}}^{(0)}(\Delta) = E_{11}^{(0)}(\Delta) = (k_x + 2)^2 + 4 \quad \mathbf{8 \rightarrow 13} \quad (\text{双})$$

相应的波函数：

$$\begin{cases} (1, \bar{1})_{\Delta} = \exp\{i[(k_x + 2)x - 2y]\} \\ (1, 1)_{\Delta} = \exp\{i[(k_x + 2)x + 2y]\} \end{cases}$$

3. 三维情况:

黄昆书 p179~184

三维情况下，构造出各个布里渊区的几何结构，绘出能带图是比较繁琐的，这里只做简要介绍。

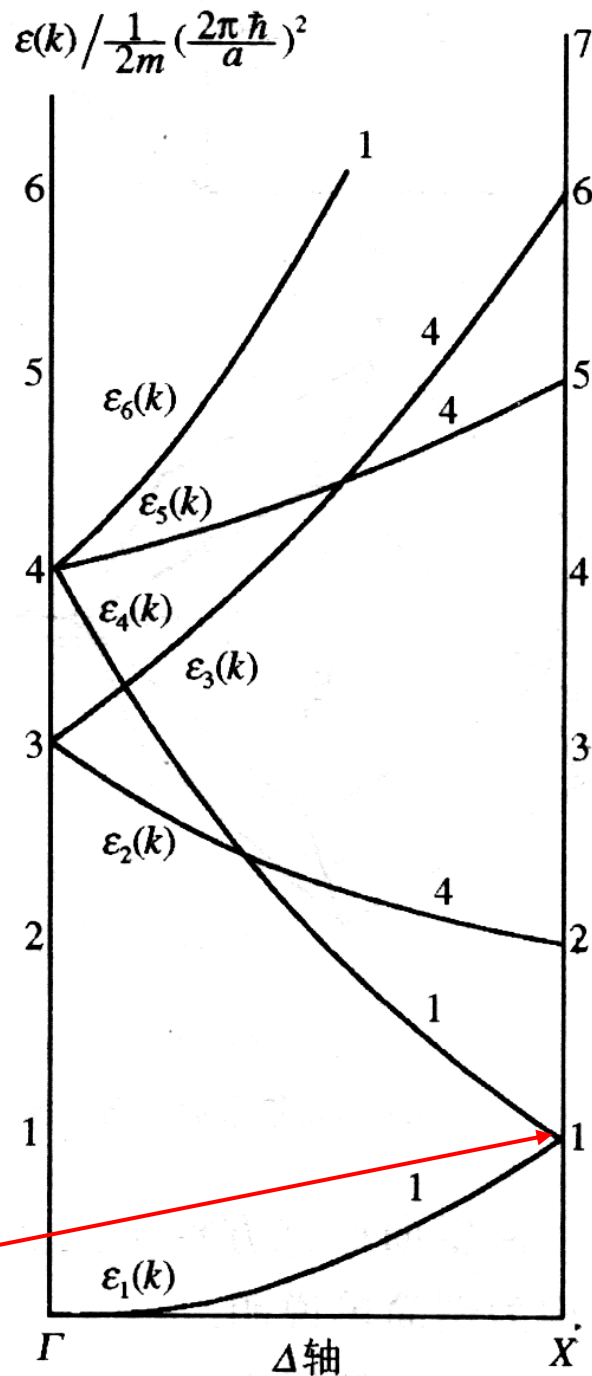
我们仿照一维情况，以面心立方晶格为例，分析一下如何把零级近似下的波矢 k 移入简约布里渊区，

$$\Gamma : k = (0, 0, 0)$$

$$E_1^\Gamma = 0$$

$$X : k = \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0 \right)$$

$$E_1^X = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2 = \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{a} \right)^2$$



面心立方晶体的第一布里渊区: 如果 fcc 的晶格常数为 a , 则其

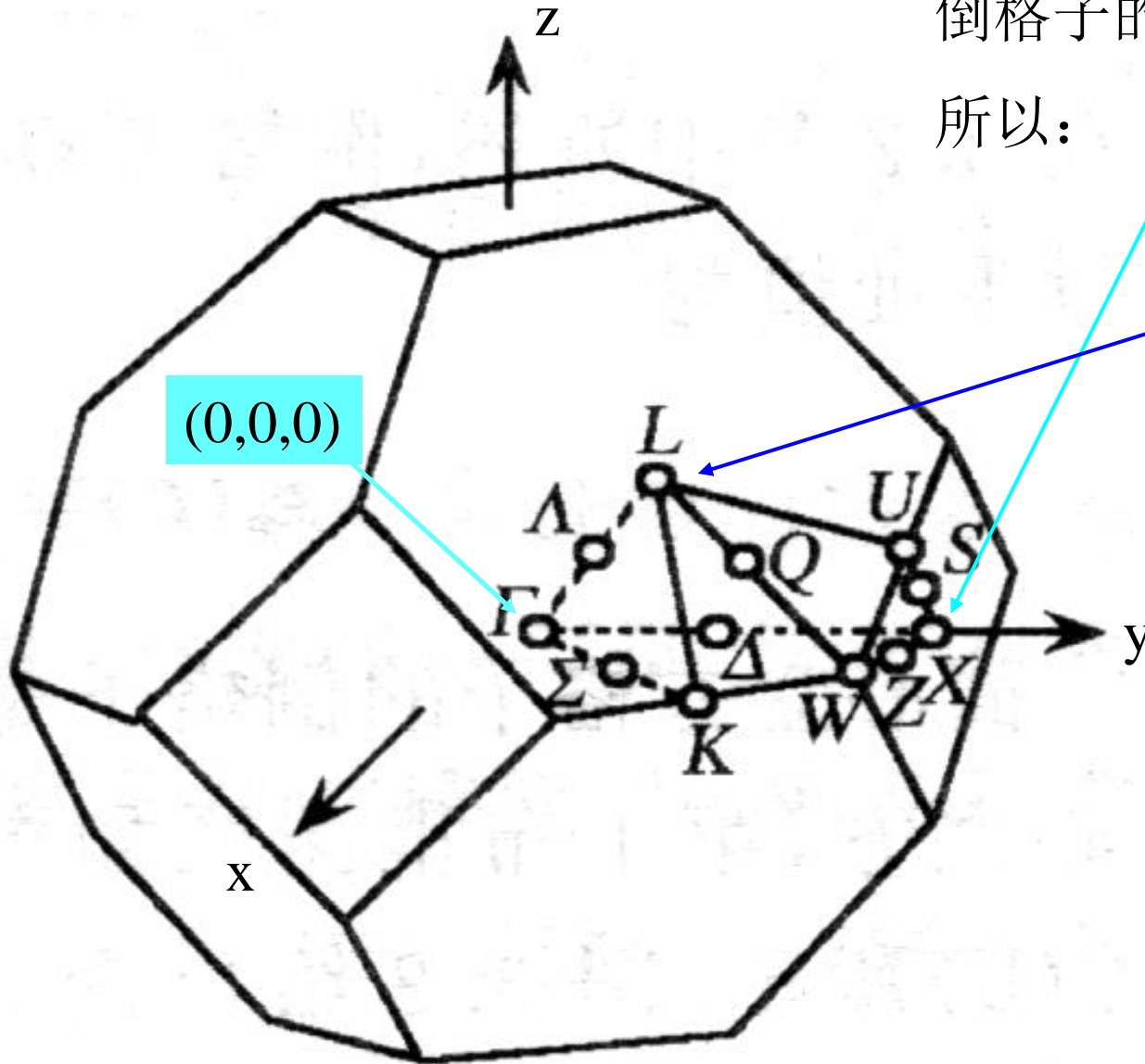
倒格子的晶格常数为 $\frac{4\pi}{a}$

所以:

$$X: \left(0, \frac{2\pi}{a}, 0\right)$$

$$L: \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right)$$

$$K: \left(\frac{3\pi}{2a}, \frac{3\pi}{2a}, 0\right)$$



$$\Lambda: [111]$$

$$\Sigma: [110]$$

$$\Delta: [100]$$

ΓX 是 $[010]$ 方向，记作 Δ ，能带 $E_1(k)$

同样可以给出：

$$\begin{aligned} \text{近邻: } \left(\frac{2\pi}{a}, -\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{a} \right) &\longrightarrow E_2^\Gamma = 3 \times \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{a} \right)^2 \\ \left(\frac{2\pi}{a}, 0, \frac{2\pi}{a} \right) &\longrightarrow E_2^X = 2 \times \frac{1}{2m} \left(\frac{2\pi\hbar}{a} \right)^2 \end{aligned}$$

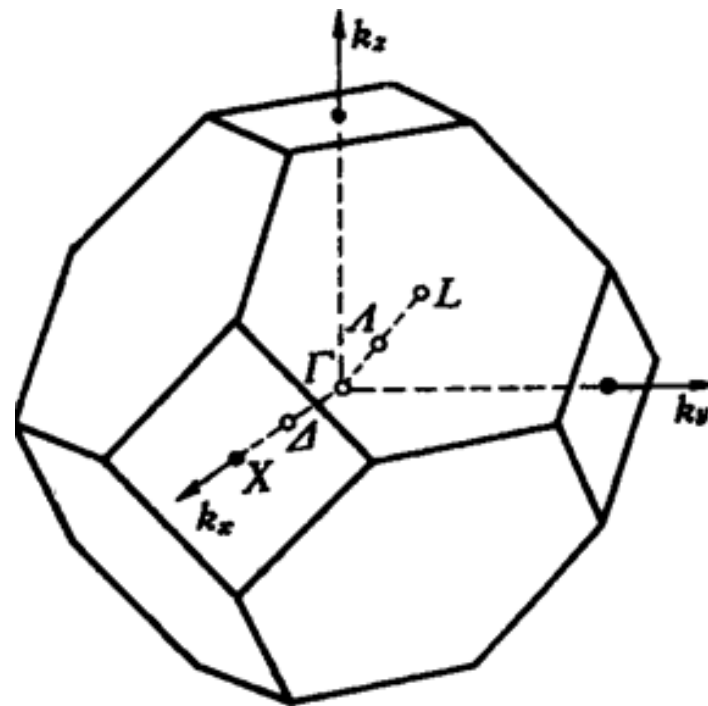
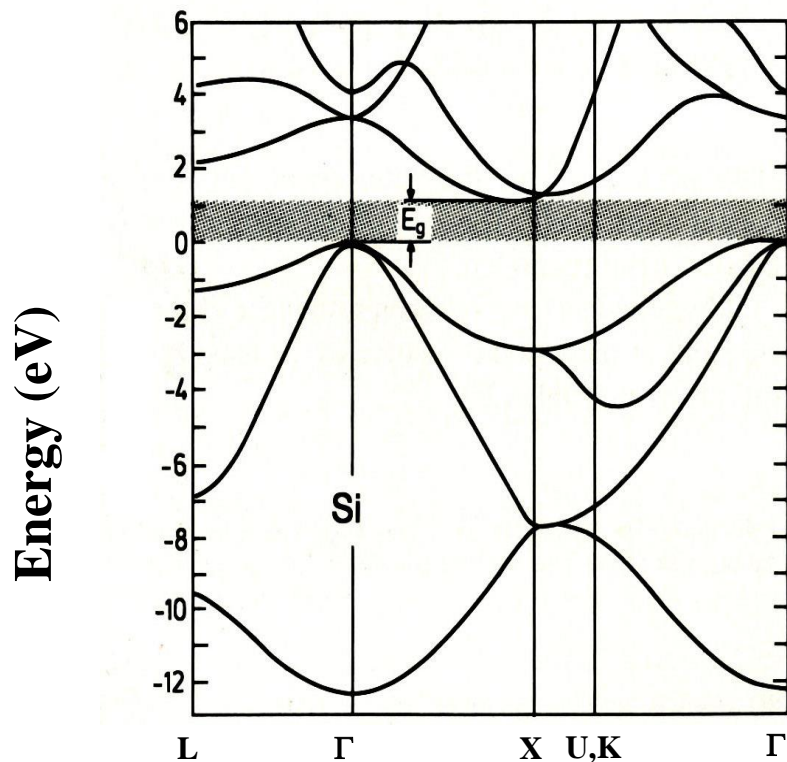
$E_2(k)$ 是四重简并的。见黄昆书图4-15

以此类推，可以给出前页图。详见黄昆书 p178~184

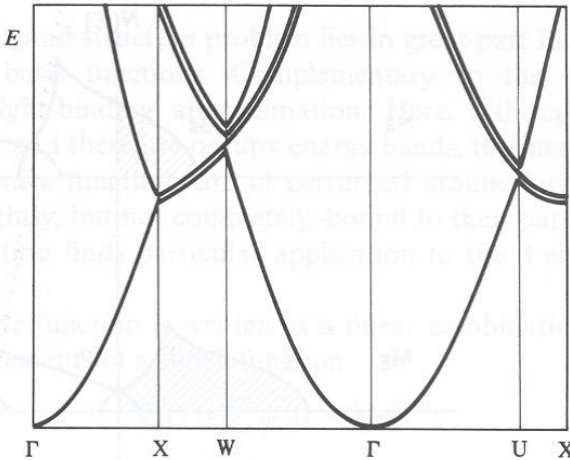
在计入周期势场的微扰作用后，上述高对称点或轴的简并性将部分地消除，通常用群论方法来确定某些高简并态如何分裂，一维情况，布里渊区区心和边界都是二重简并的，5.2节的计算中已经使用了这个结果。

三维情况复杂的多，简并微扰需要按不同的 k ，不同的能带分布进行。

下面是Si 的第一布里渊区和能带图

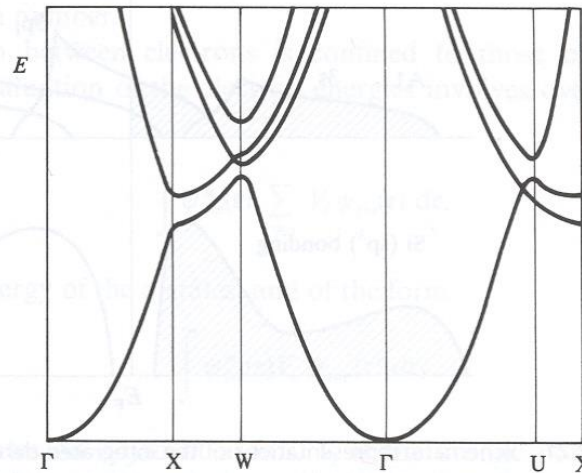


Free-electron
bands in an fcc
crystal



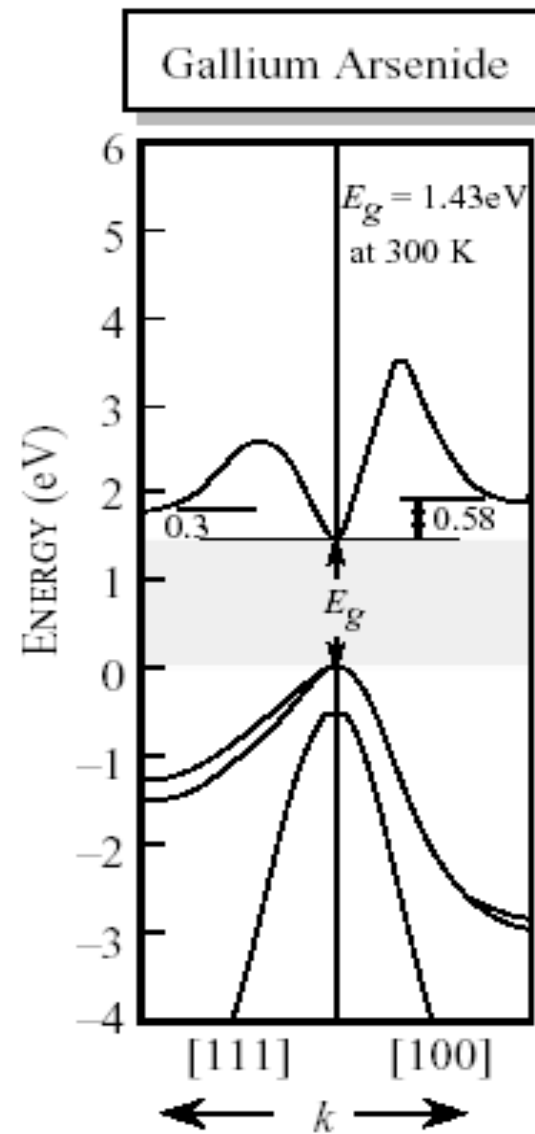
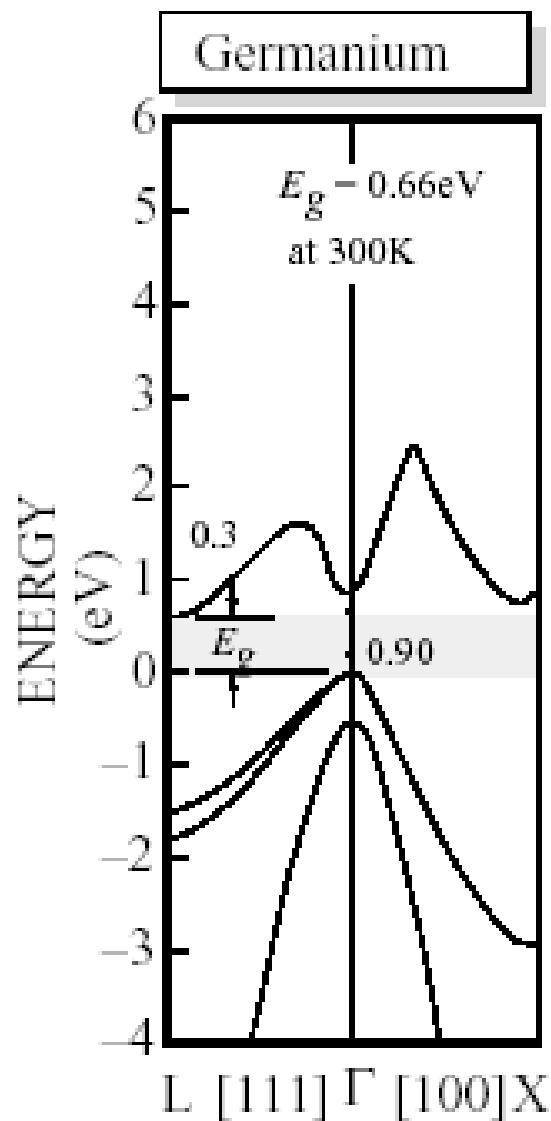
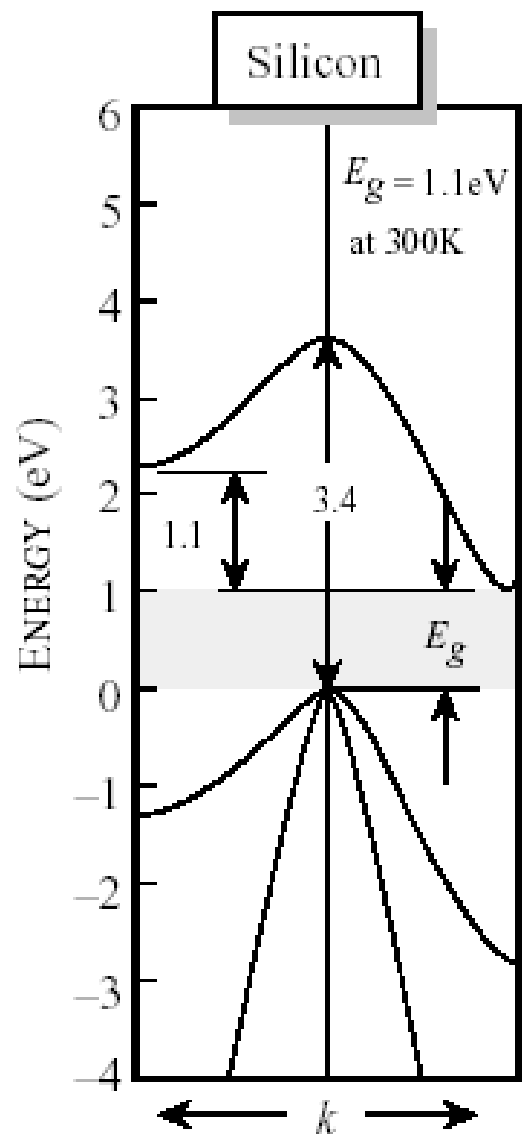
(a)

Electron
bands in Al

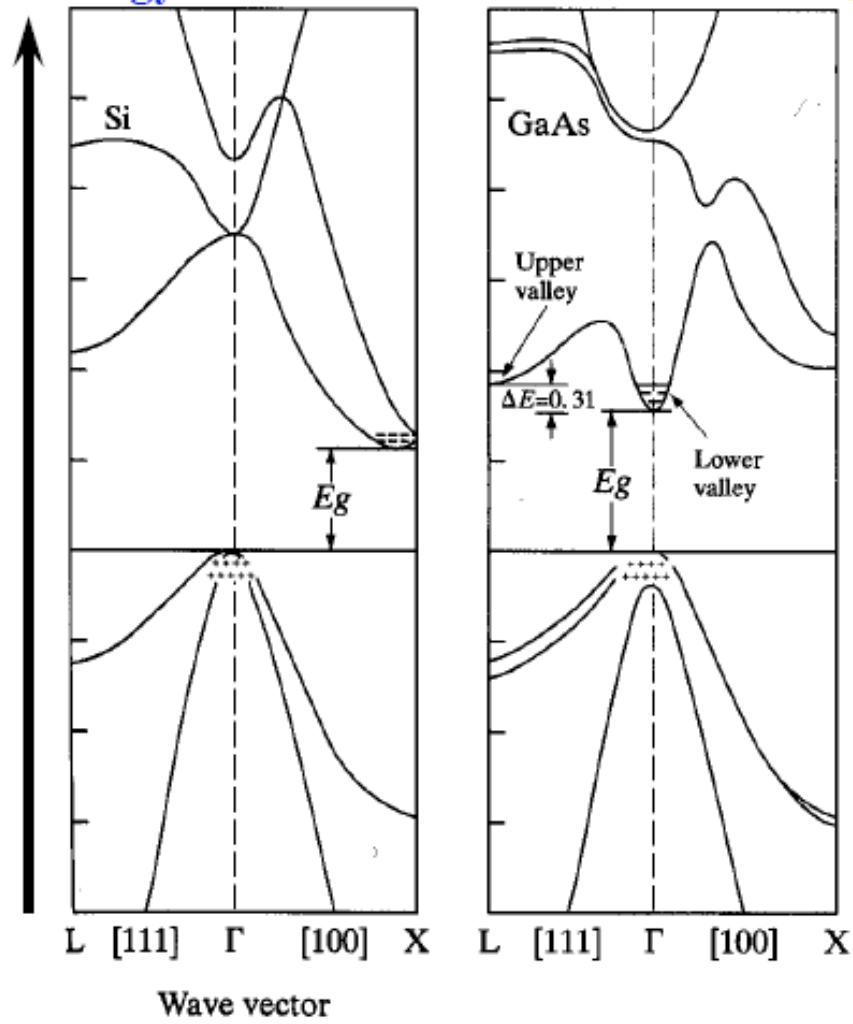


(b)

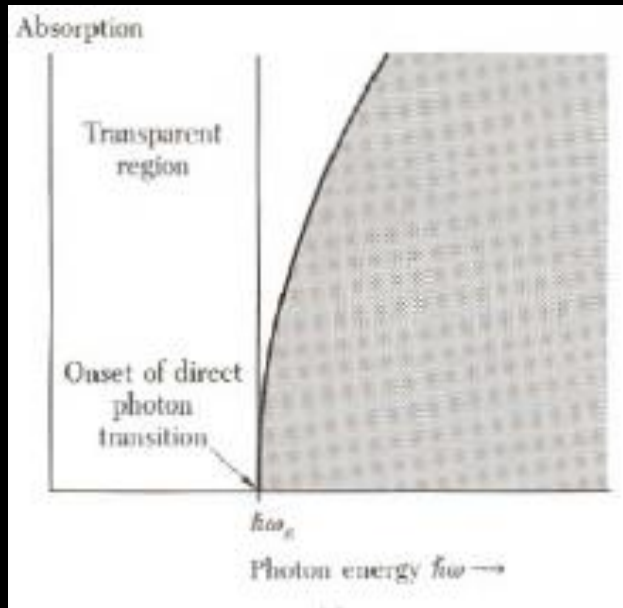
Figure 7.20 A comparison of the empty-lattice energy bands (a) and detailed calculations for Al (b). Again the nearly free electron character of Al is confirmed. (Harrison, W., *Pseudopotentials in the Theory of Metals*, 1966, Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts. Figures 3.19 and 3.20. Reprinted with permission.)



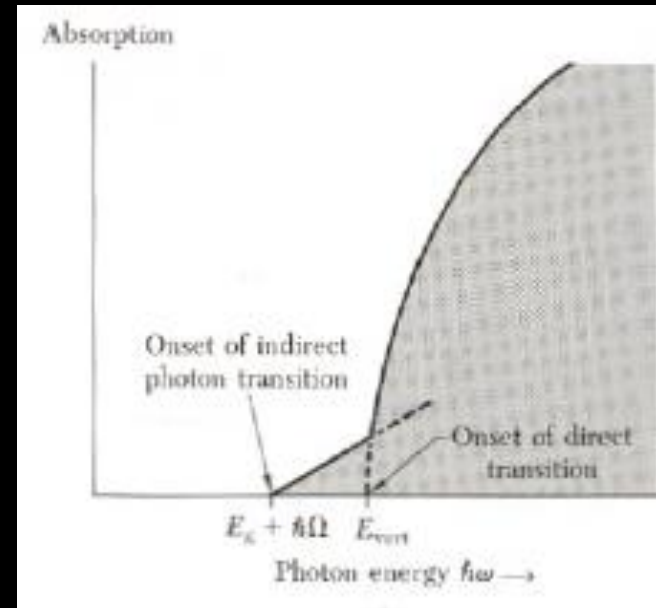
Energy



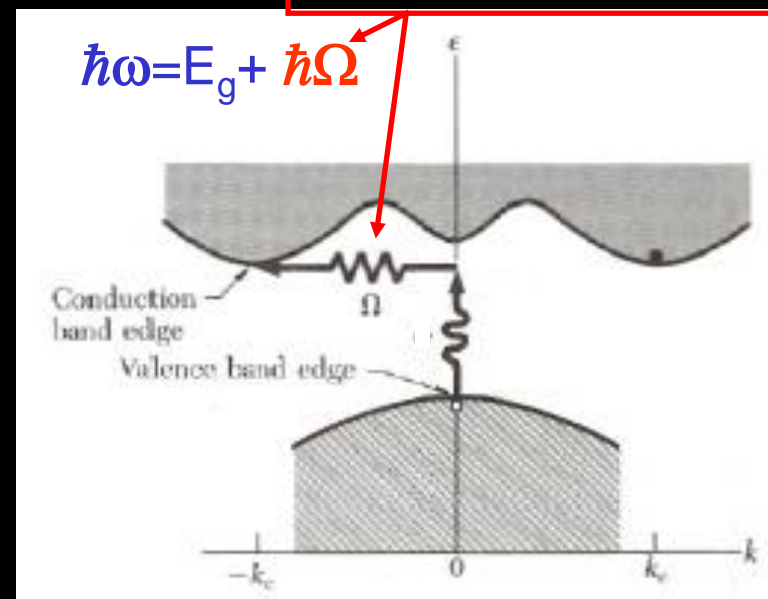
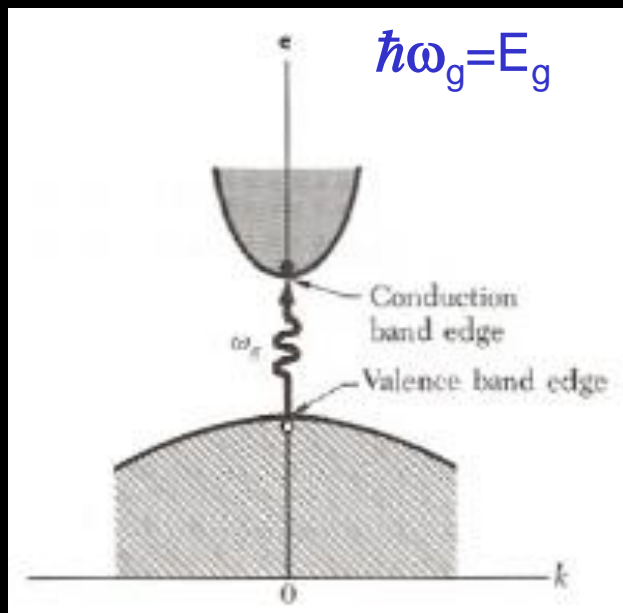
Direct absorption process

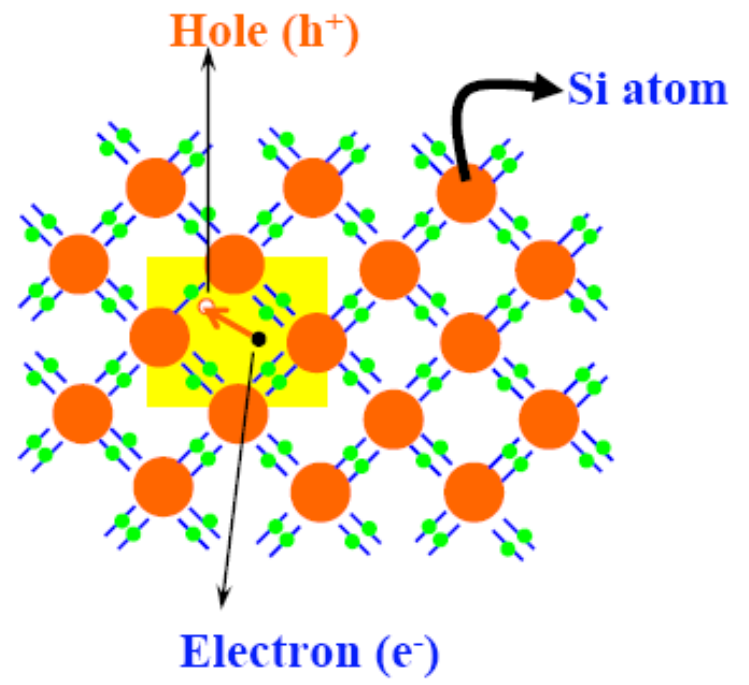
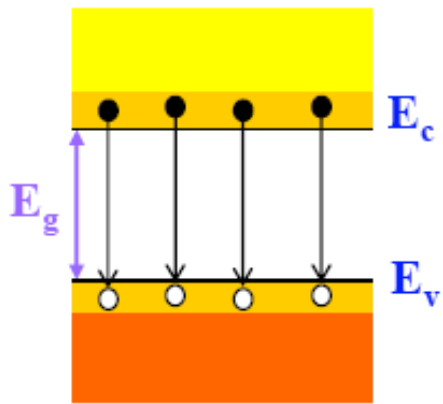
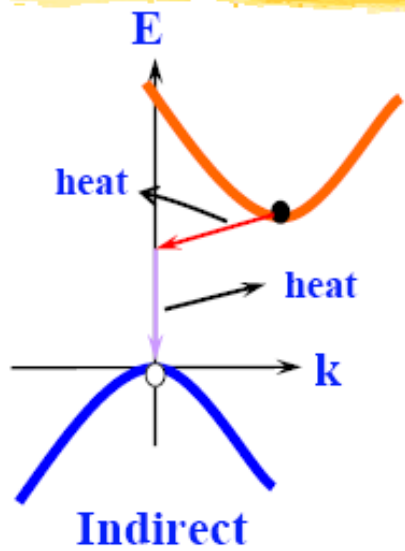
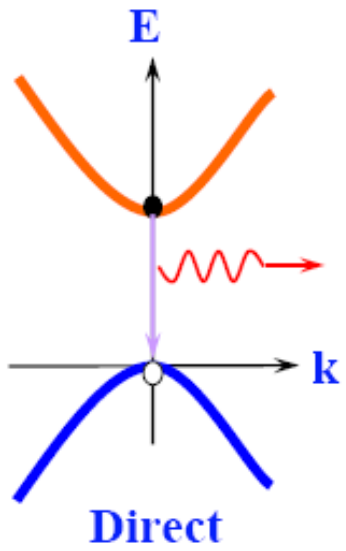


Indirect absorption process



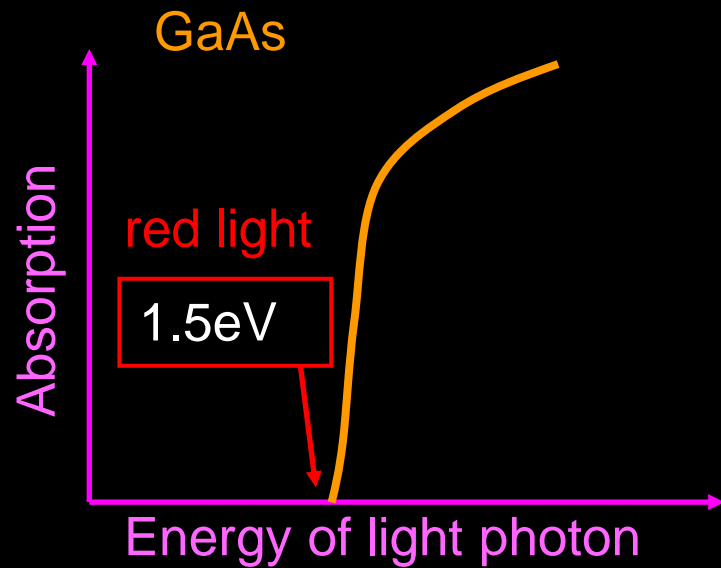
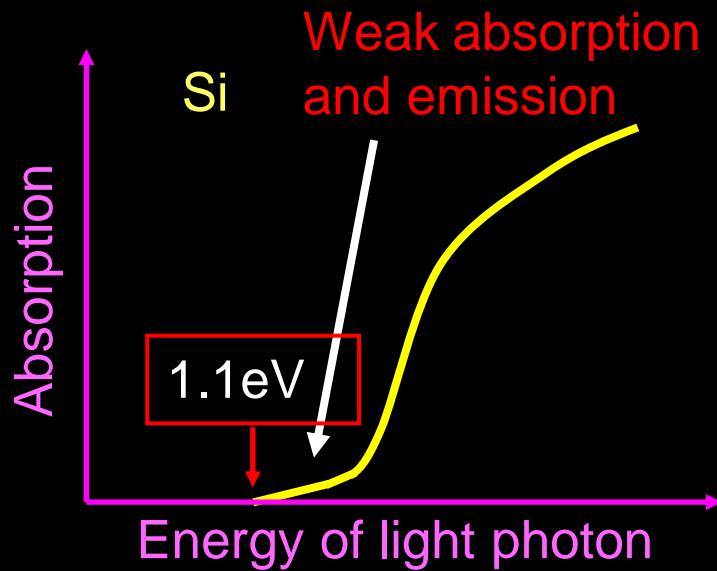
energy of emitted phonon





Why is your computer chip made of Si, but the laser in your CD player is made of GaAs (GaN in the future)?

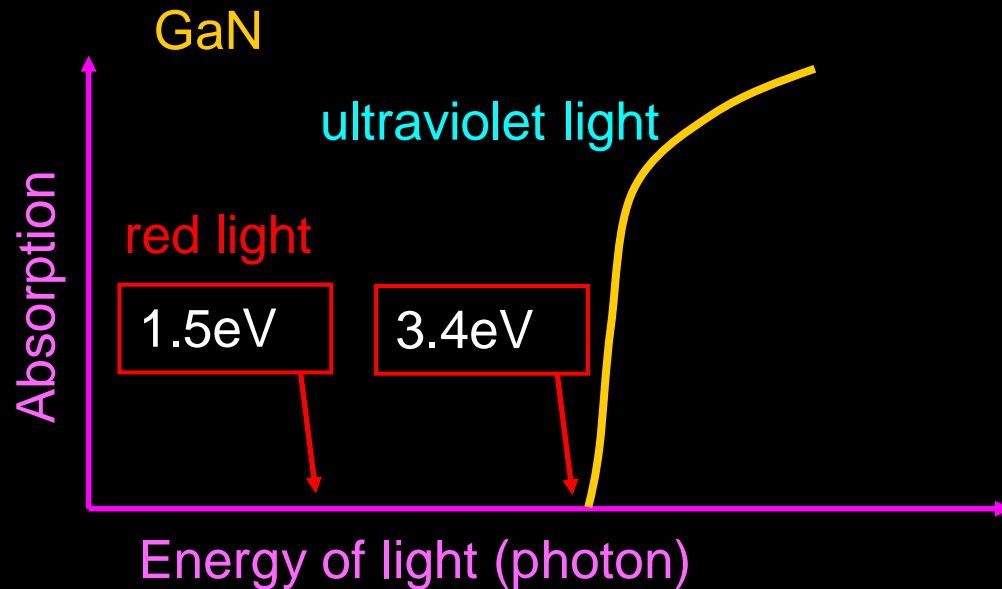
Comparison of absorption



Light emission is related

- very high efficiency in GaAs for excited electron to emit light
- very low efficiency in Si

Why is GaN interesting?



- ✚ After decades of efforts, finally it is possible to make blue light emitter and laser.
- ✚ Shorter wavelength light focuses to smaller spot implies higher density of information on a CD.